

Importancia del n-butanol y su aplicación al modelado de procesos de combustión

Importance of n-butanol and its application to modeling combustion processes

PRINCE-AVELINO, Juan†*, DÍAZ-GONZÁLEZ, Mario, RODRÍGUEZ-LEÓN, Abelardo y OVANDO-CHACÓN, Guillermo

Instituto Tecnológico de Veracruz, M. A. de Quevedo 2779, Veracruz, Ver., C.P. 91857, México.

ID 1^{er} Autor: Juan, Prince-Avelino / ORC ID: 0000-0002-1056-2272, CVU CONACYT ID: 9650

ID 1^{er} Coautor: Mario, Díaz-González / ORC ID: 0000-0002-9281-2190, CVU CONACYT ID: 162741

ID 2^{do} Coautor: Abelardo, Rodríguez-León / ORC ID: 0000-0002-2179-4837, CVU CONACYT ID: 222277

ID 3^{er} Coautor: Guillermo, Ovando-Chacón / ORC ID: 0000-0003-2441-3021, CVU CONACYT ID: 43814

Recibido Enero 20, 2018; Aceptado Marzo 30, 2018

Resumen

En este trabajo se describe la importancia de los bio-combustibles (balance neutro del CO₂, producción y consideraciones de uso) y además se obtuvo un mecanismo reducido de reacciones del bio-combustible n-butanol, para implementarlo en el modelado de procesos de combustión reales. Bajo la hipótesis de que es posible desarrollar un mecanismo de combustión reducido de un bio-combustible a partir de un modelo químico detallado, la metodología consistió en análisis de sensibilidad y aproximación de estado estacionario de las especies químicas. De lo anterior, catorce reacciones químicas son identificadas, así como sus correspondientes constantes de reacción para acoplarlas al mecanismo reducido base (mecanismo de San Diego) que abarca hasta el propano y no incluye a este bio-combustible. Lo anterior implicó la introducción de solo seis especies químicas adicionales al mecanismo base. Pruebas de comparación del modelado con datos experimentales de velocidades de llamas y tiempos de ignición son reportadas, lo que soporta y valida este mecanismo de reacciones químicas, con la ventaja de ahorro en tiempo computacional.

Bio-combustibles, n-butanol, Mecanismo Químico reducido

Abstract

This research paper describes the importance of bio-fuels: neutral CO₂ balance, production and use considerations. Also, a reduced n-butanol reaction mechanism was obtained to implement it in the modeling and simulation of combustion processes. Under the hypothesis that it is possible to develop a combustion reduced mechanism from the reduction of different detailed chemical model, the methodology consisted of sensitivity analysis and steady-state approximation of the chemical species. From the above, fourteen chemical reactions are identified, as well as their corresponding reaction constants for coupling them to the reduced base mechanism (San Diego mechanism) that spans even butane and does not include this bio-fuel. This implied the introduction of only six additional chemical species to the base mechanism. Modeling comparison tests with experimental data of flame velocities and ignition times are reported, which supports and validates this mechanism of chemical reactions, with the advantage of saving computational time.

Bio-fuels, n-butanol, Reduced chemical mechanism

Citación: PRINCE-AVELINO, Juan, DÍAZ-GONZÁLEZ, Mario, RODRÍGUEZ-LEÓN, Abelardo y OVANDO-CHACÓN, Guillermo. Importancia del n-butanol y su aplicación al modelado de procesos de combustión. Revista del Desarrollo Tecnológico. 2018. 2-6: 15-23.

† Investigador contribuyendo como primer autor.

*Correspondencia al Autor Correo Electrónico: (jcpa@itver.edu.mx)

1. Introducción

Los biocombustibles pueden usarse para diferentes propósitos en la conversión de energía, incluidos el transporte por carretera, la aviación y la generación de electricidad. En la discusión pública, el término biocombustible se asocia con solo unos pocos compuestos seleccionados, especialmente el etanol y el biodiesel. Otros biocombustibles, como el n-butanol, rara vez se discuten. Estos biocombustibles son combustibles oxigenados, que contienen oxígeno como un elemento adicional en su constitución molecular. Esta característica los distingue de los combustibles convencionales a base de petróleo, cuya química de combustión ha sido estudiada durante mucho tiempo.

A. Balance de bióxido de carbono

Las recientes discusiones públicas y científicas sobre la posible sustitución de los combustibles de transporte convencionales basados en el petróleo por materia bio-génica se concentran en los aspectos climáticos, geopolíticos y socioeconómicos. Comúnmente se sugiere que las emisiones de dióxido de carbono (CO_2) de la combustión de combustibles fósiles se pueden compensar con el uso de combustibles de la biomasa (ver Fig. 1). Esto es, la combustión de los combustibles fósiles y los bio-combustibles con aire, ambos producen CO_2 , pero a diferencia del combustible fósil, el bio-combustible puede generar un ciclo neutro de este gas de invernadero, como lo indica la Fig. 1.

Los argumentos contrarios incluyen un equilibrio energético potencialmente insatisfactorio del proceso de producción de biocombustible de baja emisión de dióxido de carbono y la competencia de los cultivos de biocombustibles con plantas alimenticias.

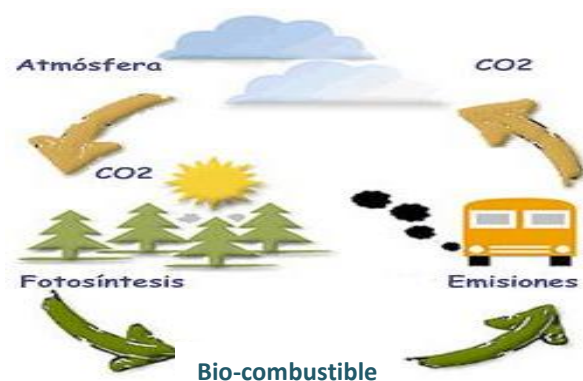


Figura 1 Ciclo neutro del bióxido de carbono (CO_2)

Fuente: Elaboración Propia

Otras consideraciones se refieren a la transformación de ecosistemas perfectos y la pérdida de biodiversidad asociada al crecimiento de plantas de biocombustibles. Además, los procesos auxiliares, como la fertilización o la limpieza de áreas agrícolas mediante la quema de biomasa, pueden contribuir a la liberación de emisiones no deseadas. La magnitud de los ahorros potenciales de carbono de los procesos actuales de biomasa a biocombustibles está aún en discusión [1].

Se supone que la deuda de carbono creada a partir del desmonte de tierras para la producción de cultivos de biocombustibles puede eventualmente recuperarse con el CO_2 ahorrado de los biocombustibles en comparación con la quema de combustibles fósiles. Sin embargo, pueden surgir grandes diferencias, dependiendo de la estrategia específica. Por ejemplo, la producción de biodiesel de palmeras cultivadas en áreas de selva tropical en Indonesia o Malasia liberará más de 400 veces el CO_2 ahorrado, según los cálculos del modelo, en comparación con el etanol producido a partir de biomasa de pradera en tierras de cultivo abandonadas en EE. UU., que generaría una deuda de carbono de aproximadamente cero [1].

B. Consideraciones para el uso de biocombustibles

Para lograr la reducción de los gases de efecto invernadero sustituyendo los biocombustibles por gasolina, los beneficios del carbono deben equilibrar los costos del carbono durante largos períodos de tiempo. Dependiendo de la estrategia particular, el resultado puede ser positivo o negativo.

Searchinger et al. [2] han informado que el etanol a base de maíz cultivado en los EE. UU., por ejemplo, es probable que casi duplique las emisiones de efecto invernadero durante 30 años y que continúe contribuyendo al aumento de los niveles de gases de efecto invernadero en 170 años. Consideraciones similares han motivado recientemente a un grupo de científicos de los Estados Unidos [3] para identificar los aspectos clave que deberían observarse en la elección de los "biocombustibles beneficiosos".

Aconsejan que "los biocombustibles deberían recibir apoyo de políticas como sustitutos de la energía fósil solo cuando tengan un impacto positivo en cuatro objetivos importantes: seguridad energética, emisiones de gases de efecto invernadero, biodiversidad y sostenibilidad del suministro de alimentos" [3].

Se sugieren opciones para cumplir con estos criterios e incluyen el uso de plantas perennes nativas o mezclas de plantas adaptadas en suelos degradados, pobres en nitrógeno o tierras de cultivo abandonadas. Tales estrategias tienen el potencial de generar reducciones muchos mayores en las emisiones de gases de efecto invernadero que las que se obtienen cuando se reemplazan los combustibles fósiles por etanol de grano de maíz o bio-diésel de soja.

Los combustibles oxigenados como reemplazos o alternativas a los combustibles de hidrocarburos convencionales deben ser examinados críticamente desde diferentes puntos de vista prácticos. Aspectos importantes incluyen, además de la disponibilidad y los costos de producción, el contenido de energía, la compatibilidad con la infraestructura de entrega (por ejemplo, estaciones de combustible y distribución) y con maquinaria de combustión (por ejemplo, motores de automóviles y turbinas de gas).

Tales consideraciones se discuten actualmente en vista de las propiedades del combustible y los avances en los conceptos de combustión [4]. Los aspectos de la química de la combustión están involucrados particularmente en los procesos de ignición, liberación de calor y extinción. Son de gran influencia en la emisión de contaminantes.

Por ejemplo, la emisión de partículas se puede reducir mediante la adición de etanol, pero las emisiones de aldehídos no deseadas pueden aumentar significativamente. Además, se han observado mayores emisiones de NO_x a partir de la combustión de biodiesel. Varias variantes de combustibles oxigenados están actualmente disponibles a partir de almidón, azúcar o cultivos oleaginosos, incluidos bio-alcoholes y biodiesel.

C. Producción de combustible de la bio-masa

La disminución de las reservas de combustibles fósiles convencionales conlleva a la obtención y uso de bio-combustibles renovables. Alcoholes derivados a través de procesos bioquímicos tienen el potencial de proporcionar combustibles que además de ser renovables, produzcan una combustión más limpia.

La fabricación de combustibles a partir de biomasa es un campo activo de investigación, que incluye ingeniería química y biotecnología. Se han recomendado diferentes estrategias [5], que incluyen enfoques híbridos termoquímicos y enzimáticos para producir moléculas pequeñas y ricas en carbono de combustibles típicos de las cadenas largas de carbohidratos que se encuentran en la materia vegetal.

Los procesos pueden beneficiarse de los avances recientes en la catálisis química y la ingeniería biológica de las proteínas, las células y las vías metabólicas. Identificar más enzimas activas y microbios adecuados puede eliminar los pasos críticos y costosos de energía en el proceso de producción de biocombustible. Recientemente se han sugerido nuevas vías no fermentativas para biocombustibles con propiedades útiles, incluidos alcoholes superiores, como butanoles. Por lo tanto, es una pregunta intrigante sobre qué biocombustibles se defenderán y estarán disponibles dentro de diez años.

2. Química de la combustión de biocombustibles

A. Análisis de la química de la combustión

La combustión es un proceso complejo que genera calor e involucra muchas especies de radicales libres y reactivos intermedios en las reacciones de ramificación de cadena, propagación de cadena y terminación [6]. Para una predicción confiable de las características de combustión y emisión de un combustible específico, no es suficiente proporcionar parámetros globales, tales como índices de octano o retardos de encendido.

Para evaluar la formación de contaminantes, se necesita información química cuantitativa, que incluya la naturaleza y la cantidad de productos no deseados y potencialmente dañinos.

Estas especies no siempre se forman a lo largo de las principales vías de oxidación, y los parámetros cinéticos adecuadamente reducidos, adaptados al entorno de combustión específico, deben derivarse de modelos de combustión más completos. Los modelos de computadora que describen las secuencias de reacciones químicas pertinentes pueden involucrar cientos de especies y reacciones. Existen diferentes entornos para estudiar aspectos de la combustión, pero para revelar detalles químicos, es útil evitar los complejos campos de flujo de la combustión turbulenta.

Los coeficientes de velocidad de reacción de alta temperatura a menudo se determinan en experimentos con tubos de choque. Se puede estudiar una única reacción elemental (o un subconjunto de reacciones de un mecanismo más grande) en estas condiciones, y se pueden determinar relaciones de ramificación entre diferentes canales de producto. Las expresiones de velocidad de reacción de los experimentos se complementan con información sobre barreras de energía y configuraciones de estado de transición a partir de métodos teóricos

Un mecanismo de reacción, que incluye las reacciones químicas relevantes, se desarrolla para un combustible específico (o una familia de combustibles similares) y los resultados de la simulación se compararon posteriormente con datos experimentales de reactores de flujo, reactores de chorro agitado (JSR), máquinas de compresión rápida (RCM), llamas de laboratorio en diferentes configuraciones, y de sistemas de combustión prácticos, obtenidos usando una gran cantidad de técnicas de análisis. Los avances recientes en la cinética de la combustión, tanto de la teoría como de la experimentación, en el diagnóstico de la combustión y el modelado de la combustión se han revisado en una serie de artículos [6] que proporciona una introducción útil a estos temas.

B. Determinación de la química de combustión de bio-combustibles

Desde la perspectiva de la combustión, las vías de descomposición química y oxidación de los biocombustibles actuales y futuros están íntimamente acopladas a la estructura de la molécula de combustible respectiva.

Predecir el comportamiento de combustión de estos combustibles, incluyendo ignición, extinción, liberación de calor y la formación de contaminantes potenciales, requiere el desarrollo de mecanismos de combustión detallados. Estos deben incluir todas las especies pertinentes, reacciones, coeficientes de velocidad y parámetros termoquímicos y de transporte relacionados como funciones de temperatura y presión [7-13]. Los modelos de combustión que se validan con experimentos confiables se utilizan para examinar todos los aspectos importantes del rendimiento de la combustión y para transferir los resultados del laboratorio al proceso industrial.

Aunque se ha realizado investigación por décadas para proporcionar tales bases de datos químicas para los combustibles de hidrocarburos convencionales, la experiencia con la química en combustibles oxigenados y otros combustibles bio-derivados es comparativamente reciente. La combinación de grupos funcionales químicos en una molécula de biocombustible puede producir secuencias de reacción que no se encuentran en la química del combustible fósil.

Por lo tanto, puede que falte información importante para anticipar las propiedades de combustión de los combustibles (incluida la formación de contaminantes). Aquí, para los compuestos del biocombustible seleccionado, discutiremos sus secuencias de reacción de combustión y la influencia de las características estructurales de la molécula de combustible en productos intermedios y productos, incluidos los contaminantes potenciales. Tal información se requiere con urgencia para ayudar a la evaluación de su idoneidad como combustibles de reemplazo.

3. Desarrollo del mecanismo de combustión

Combustión, definida como la dinámica de fluidos químicamente reactivos, comprende áreas interdisciplinarias como termodinámica, mecánica de fluidos y cinética química; en una clasificación general de los fenómenos de combustión se tienen: llamas, ignición y explosiones.

El tiempo de ignición térmica, es uno de los parámetros más importantes para muchas aplicaciones de combustión. Este tiempo controla la ignición en motores de combustión interna, donde si el tiempo de ignición es menor que el tiempo de residencia de la mezcla aire/combustible entonces la ignición se llevará en la parte baja y no en la parte alta de la cámara de combustión.

El modelado y simulación de estos problemas se basan en la complejidad matemática de la física de los fluidos y en la cinética química de las especies que intervienen como reactantes y como gases de combustión. Por lo que el entendimiento de la evolución de las especies químicas y de sus reacciones de combustión puede ayudar a mitigar las emisiones dañinas y a mejorar la eficiencia de este proceso de conversión de energía.

La cinética química de la oxidación de hidrocarburos es muy compleja: una mezcla de combustible y aire pueden reaccionar ya sea a través de un proceso de combustión lento o a través de un incremento exponencial no controlado dando lugar a una ignición, y solo mediante el uso de cinética química apropiada es como estos fenómenos pueden ser bien descritos.

Dos puntos de vista extremos pueden ser adoptados para el desarrollo de mecanismos de cualquier combustible. Uno de ellos consiste en descripciones de cinética química detallada para procesos de ignición y llamas que involucran un gran número de pasos elementales [7-9, 14-19]. La complejidad resultante del sistema de ecuaciones necesarias para describir estos procesos de combustión muchas veces sobrepasa las capacidades computacionales.

El otro consiste en descripciones simplificadas de la cinética química [20-21] que retenga los elementos esenciales de los fenómenos de combustión, compatible con los actuales recursos computacionales. Este segundo punto es el empleado en este trabajo de investigación.

Para el desarrollo del mecanismo reducido de reacciones del n-butanol, se tomó como base el modelo químico de la Universidad de California, San Diego (UCSD) <http://combustion.ucsd.edu> [20-21], que abarca hasta el alcano C3, y ha sido probado para un rango de presiones de 1 a 100 bar y para relaciones de equivalencia ϕ de la mezcla iso-butano/aire de 0.5 a 3. ϕ es la razón de la relación combustible/aire real con respecto a la relación combustible/aire estequiométrica. Su versión completa, hasta C3, implica sólo 245 reacciones y 40 especies. Este mecanismo de UC San Diego ha sido previamente usado y extendido para el análisis de ignición y llamas del butano y heptano tanto a altas temperaturas como para bajas temperaturas [20-21].

Para la obtención de las reacciones y especies químicas importantes del presente estudio, diferentes mecanismos químicos detallados fueron consultados. Para propósitos de consistencia, se trató de usar reacciones químicas y datos termodinámicos de un solo mecanismo detallado, recientemente formulado [7], el cual contiene alrededor de 2500 reacciones para modelar el n-butanol. Algunas constantes de reacciones de otros mecanismos [3] fueron tomadas, sobre todo para mejorar las predicciones de los tiempos de ignición. Estas reacciones, adicionadas al mecanismo de UCSD, generaron un mecanismo detallado para el combustible propuesto (C₄H₉OH).

Después, con análisis de sensibilidad, el tamaño del mecanismo detallado propuesto fue reducido al eliminar sistemáticamente las especies y reacciones que tienen muy poca influencia en los fenómenos de combustión (llamas e ignición), descritos por las ecuaciones de conservación de energía y especies, respectivamente,

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho c_p u \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) - \sum_{k=1}^N h_i w_i, \quad (1)$$

$$\rho \frac{\partial Y_i}{\partial t} + \rho u \frac{\partial Y_i}{\partial x} = - \frac{\partial}{\partial x} (\rho Y_i V_i) + w_i. \quad (2)$$

Donde T, Y_i, y ω_i son la temperatura, fracción molar y velocidad de reacción de las especies i, respectivamente. N es el número total de especies, y t es el tiempo. c_p es el calor específico a presión constante y ρ es la densidad de la mezcla, y h_i representa la entalpía específica de la especie i. La velocidad de reacción ω_i de la especie i esta dada por

$$\omega_i = \sum_{j=1}^M K_j(T) v_{ij}' \prod_{k=1}^N C_k^{v_{ik}'} \quad (3)$$

$$K_j(T) = B_j T^{a_j} \exp(-E_j / RT). \quad (4)$$

Aquí, M es el número total de reacciones químicas elementales y C_i la concentración molar de la especie i . K_j y v_{ij}' son la constante de velocidad de reacción y los coeficientes estequiométricos del reactante i en la reacción química j . Es más importante eliminar especies que reacciones, porque esto directamente reduce el número de ecuaciones de conservación que deben ser resueltas.

Para el caso de ignición, por ejemplo, el vector de coeficientes de sensibilidad normalizado, S_j , se calculó con el tiempo de ignición, t_{ig} , como parámetro principal; esto es $S_j = (K_{j0}/t_{j0}) \partial t_{ig} / \partial K_j$, donde K_j , corresponde a la constante de velocidad de reacción modificada de la reacción j , a la temperatura inicial, y $K_j = K_{j0}(1 + \varepsilon)$, con $\varepsilon \ll 1$. De similar manera, el análisis de sensibilidad se aplicó en el fenómeno de llamas, donde el parámetro principal es la velocidad de la llama S_L . Para los procedimientos y estrategias de análisis para obtener mecanismos reducidos de reacciones se emplea el código FlameMaster [30], que es comúnmente usado por la comunidad científica en el área de combustión.

La Tabla 1 muestra la selección final del esquema reducido de reacciones del n-butanol (C_4H_9OH), que son agregadas al mecanismo base de UC San Diego; son solo 14 reacciones que involucran 6 especies nuevas (NC_4H_9OH , C_4H_8OH-1 , $C_4H_8OH-1O_2$, $C_4H_7OH-1OOH-4$, $C_4H_7OH-1OOH-4O_2$, $C_4OHKET1-4$) dentro del modelo químico de UCSD. Todas las reacciones son reversibles. El mecanismo de la Tabla 1 puede describirse de la siguiente manera: Los primeros 7 pasos en la tabla son relevantes para predecir la descomposición del n-butanol en fenómenos de ignición y propagación de llamas a altas temperaturas ($T > 1000$ K) sobre un amplio rango de condiciones de interés. Las constantes de velocidad de estas siete reacciones son tomadas de [14], ya que en el presente se encontró que son las mejores para describir, principalmente, el fenómeno de ignición. Los parámetros de las reacciones 8-14 son de [11] con el propósito de mejorar los resultados de propagación de llamas, sin perjudicar las predicciones de tiempos de ignición.

No.	Reacción	B_j	a_j	E_j
1	$NC_4H_9OH(+M) \leftrightarrow NC_3H_7 + CH_2OH(+M)$	3.02E+23	-1.88	85710
2	$NC_4H_9OH+O_2 \leftrightarrow C_4H_8OH-1+HO_2$	2.00E+13	0.00	46800
3	$NC_4H_9OH+HO_2 \leftrightarrow C_4H_8OH-1+H_2O_2$	6.00E+12	0.00	16000
4	$NC_4H_9OH+O \leftrightarrow C_4H_8OH-1+OH$	1.45E+05	2.47	876
5	$NC_4H_9OH+OH \leftrightarrow C_4H_8OH-1+H_2O$	5.56E+10	0.500	-380
6	$NC_4H_9OH+H \leftrightarrow C_4H_8OH-1+H_2$	1.79E+05	2.530	3420
7	$C_4H_8OH-1 \leftrightarrow CH_3CHO+C_2H_5$	3.00E+11	0.000	31000
8	$C_4H_8OH-1+O_2 \leftrightarrow CH_2CO+C_2H_6+HO_2$	4.40E+11	0.000	5000
9	$C_4H_8OH-1+O_2 \leftrightarrow C_4H_8OH-1O_2$	1.00E+12	0.000	0.000
10	$C_4H_8OH-1O_2 \leftrightarrow CO+C_2H_6+CH_2O+OH$	2.50E+11	0.000	25000
11	$C_4H_8OH-1O_2 \leftrightarrow C_4H_7OH-1OOH-4$	4.69E+09	0.000	21950
12	$C_4H_7OH-1OOH-4+O_2 \leftrightarrow C_4H_7OH-1OOH-4O_2$	4.52E+12	0.000	0.000
13	$C_4H_7OH-1OOH-4O_2 \leftrightarrow C_4OHKET1-4+OH$	1.56E+09	0.000	13650
14	$C_4OHKET1-4 \leftrightarrow C_2H_4+H+CO_2+CH_2O+OH$	1.00E+16	0.000	39000

Tabla 1 Reacciones del mecanismo reducido de n-butanol con sus constantes de velocidad de reacción K_j ; las unidades son mol, centímetros cúbicos, segundos, kilocalorías, Kelvin

Fuente: *Elaboración Propia*

El radical C_4H_8OH-1 , generado en las reacciones 2-6, puede descomponerse mediante descomposición termoquímica tipo β para formar, principalmente CH_3CHO y etilo. Las reacciones 8-14, son características de la química a baja temperatura, aun cuando experimentalmente no se ha detectado el comportamiento del coeficiente negativo de temperatura NTC (Negative coefficient temperature). Estas reacciones tuvieron que incorporarse al mecanismo para obtener mejor concordancia con los tiempos de ignición calculados a temperaturas menores a 1000 K.

4. Pruebas de validación

En las pruebas de validación del mecanismo desarrollado, uno de los fenómenos de combustión a analizar es la propagación de llamas, que tiene un gran campo de interés, ya que se puede aplicar en la regulación del flujo combustible/aire y en la determinación de las condiciones necesarias para poder obtener una llama estable con las formas y dimensiones que se requieren en los diferentes tipos de quemadores de gas, de líquido y de aceite.

El otro fenómeno a estudiar es el tiempo de ignición térmica, que es uno de los parámetros más importantes para muchas aplicaciones de combustión. Este tiempo controla la ignición en motores de combustión interna, donde si el tiempo de ignición es menor que el tiempo de residencia de la mezcla aire/combustible entonces la ignición se llevará en la parte baja y no en la parte alta de la cámara de combustión.

Para que cualquier mecanismo de reacciones sea exitoso, debe al menos proveer resultados razonablemente buenos de velocidades de quemado S_L que sean comparables a las mediciones experimentales, dentro de la incertidumbre de los experimentos. En cierta forma, esto no es completamente equitativo ya que la velocidad de las llamas depende no solo de la cinética química sino además de las propiedades de transporte. Las primeras pruebas de validación son, entonces, velocidades de llamas tanto para el iso-butano como para el iso-buteno, las cuales se modelarán con descripciones de transporte de mezcla promedio.

Seguido de las pruebas de validación en propagación de llamas, las comparaciones se harán en tiempos de ignición experimentales. Tales pruebas no dependen de las propiedades de transporte, sin embargo existen otras incertidumbres, como la definición del tiempo de ignición. Los tiempos de ignición experimentales [8] fueron determinados en el momento de inflexión máxima de la presión, que coincide con el criterio de inflexión máxima de temperatura empleado en las simulaciones. El código computacional FlameMaster [30] fue empleado principalmente y ocasionalmente el código CHEMKIN II [22] también fue utilizado para comparar que resultados de dos programas diferentes fueran los mismos. Ambos códigos utilizan las ecuaciones de conservación (1)-(2).

Para el cálculo de velocidades de llama con FlameMaster, se usó la opción de propiedades de transporte de mezcla promedio, produciendo convergencia con 300 puntos de malla. Los experimentos mostrados en la Fig. 2, para hacer comparaciones, fueron realizados a diferentes temperaturas (343, 353, 373 K) y presiones (1, 2, 10 atm), para una gran gama de relaciones de equivalencia ϕ . Se puede ver en la Fig. 2 que las velocidades de llama son bien reproducidas, incluyendo su dependencia con la relación de equivalencia, excepto cerca de la zona de estequiometría donde existe una pequeña discrepancia donde valores de predicción son ligeramente menores que los datos experimentales. Continuando ahora con tiempos de ignición, computacionalmente, el tiempo de ignición se definió como el tiempo requerido para alcanzar el punto de inflexión del perfil de temperatura en función del tiempo, bajo condiciones adiabática a volumen constante.

La Fig. 3 compara las predicciones del presente mecanismo con mediciones de tiempos de ignición [8] en el rango de temperaturas de 770-1300 K para presiones de 10, 20, 40 y 80 atm. Los experimentos fueron realizados para una mezcla estequiométrica, $\phi = 1.0$. Se observa que los resultados numéricos son comparables a las mediciones experimentales, donde a mayores presiones se obtienen tiempos de ignición más cortos, con una pendiente con gran influencia del ramal de alta temperatura para $H + O_2$.

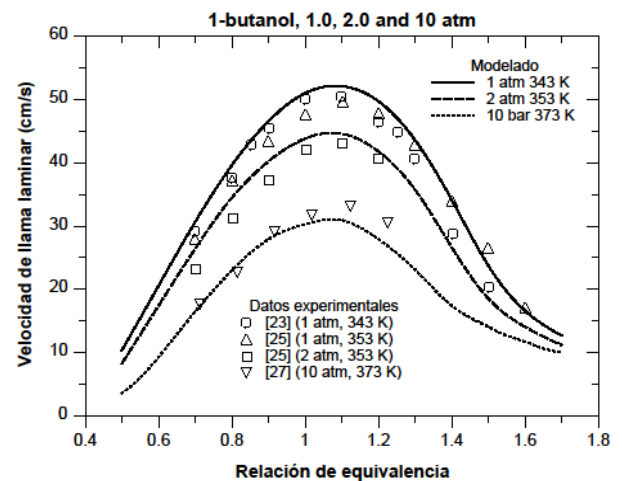


Figura 2 Comparación de las velocidades de llama medidas y calculadas para una mezcla de n-butanol/Aire
Fuente: Elaboración Propia

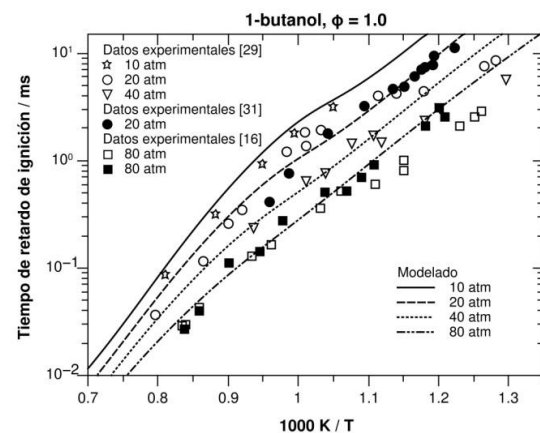


Figura 3 Comparación de tiempos de ignición para una mezcla de n-butanol/Aire y $\phi = 1.0$

Fuente: Elaboración Propia

Conclusiones

En este trabajo se describió la importancia de los biocombustibles: Balance neutro del CO_2 , producción y consideraciones de uso.

También se ha mostrado que agregando un conjunto relativamente pequeño de reacciones y especies al mecanismo químico reducido de UC San Diego, es posible modelar la combustión del n-butanol. La metodología toma en cuenta extensa literatura reciente sobre la cinética química de este bio-combustible. Para obtener este mecanismo corto y de fácil uso, en el presente trabajo se eliminaron todas aquellas especies químicas y reacciones de menor importancia así como eliminación de especies en estado estacionario. Ninguno de los parámetros químicos finales fue escogido arbitrariamente para ajustarse a los datos experimentales; todos ellos fueron tomados directamente de la literatura.

El mecanismo reducido resultante produce muy buenos resultados al compararlos contra datos experimentales de propagación de llamas, tiempos de ignición y reactores de inyección agitado, para mezclas de n-butanol/aire.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo otorgado por el Tecnológico Nacional de México y el CONACYT para el desarrollo de esta investigación.

Referencias

- [1] Fargione, J., Hill, J., Tilman, D., Polasky, S., Hawthorne, P. (2008). Land Clearing and the Biofuel Carbon Debt. *Science*, 319, 1235-1238.
- [2] Searchinger, T., Heimlich, R., Houghton, R. A., Dong, F., Elobeid, A., Fabiosa, J., Tokgoz, S., Hayes, D., Yu, T. H. (2008). Use of U.S. Croplands for Biofuels Increases Greenhouse Gases Through Emissions from Land-Use Change. *Science*, 319, 1238–1240.
- [3] Tilman, D., Socolow, R., Foley, J. A., Hill, J., Larson, E., Lynd, L., Pacala, S., Reilly, J., Searchinger, T., Somerville, C., R. Williams, R. (2009). Beneficial Biofuels—The Food, Energy, and Environment Trilemma. *Science*, 325, 270–271.
- [4] Agarwal, A. K. (2007). Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. *Prog. Energy Combust. Sci.* 33, 233–271.
- [5] Schmidt, L. D., Dauenhauer, P. J. (2007). Chemical engineering: Hybrid routes to biofuels. *Nature*, 447, 914–915.
- [6] Millr, J. A., Troe, J., Pilling, M. J. (2005). Unravelling combustion mechanisms through a quantitative understanding of elementary reactions. *Proc. Combust. Inst.*, 30, 43–88.
- [7] Dagaut, P., Sarathy, S. M., Thomson, M. J. (2009). A chemical kinetic study of n-butanol oxidation at elevated pressure in a jet stirred reactor. *Proc. Combust. Inst.*, 32, 229-237.
- [8] Sarathy, S. M., Thomson, M. J., Togbé, C., Dagaut, P., Halter, F., Mounaim-Rousselle, C. (2009). An experimental and kinetic modeling study of n-butanol combustion. *Combust. Flame*, 156, 852-864.
- [9] Van Geem, K. M., Pyl, S. P., G.B. Martin, G. B., Harper, M. R., W.H. Green, W. H. (2010). Accurate high-temperature reaction networks for alternative fuels: butanol isomers, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49, 10399–10420.
- [10] Black, G., Curran, H. J., Pichon, S., Simmie, J. M., Zhukov, V. (2010). Bio-butanol: Combustion properties and detailed chemical kinetic model. *Combust. Flame*, 157, 363-373.
- [11] Grana, R., Frassoldati, A., Faravelli, T., Niemann, U., Ranzi, E., Seiser, R., Seshadri, K. (2010). An experimental and kinetic modeling study of combustion of isomers of butanol. *Combust. Flame*, 157, 2137-2154.
- [12] Harper, M. R., Van Geem, K. M., Pyl, S. P.; Marin, G. B.; Green, W. H. Comprehensive reaction mechanism for n-butanol pyrolysis and combustion. *Combust. Flame*, 2011, 158, 16-41.
- [13] Weber, B. W., Kumar, K., Zhang, Y., Sung, C. J. (2011). Autoignition of n-butanol at elevated pressure and low-to-intermediate temperature. *Combust. Flame*, 158, 809-819.
- [14] Sarathy, S. M., Vranckx, S., Yasunaga, K., Mehl, M., Oßwald, P., Metcalfe, W. K., Curran, H. J. (2012). A comprehensive chemical kinetic combustion model for the four butanol isomers. *Combust. Flame*, 159, 2028-2055.

- [15] Yasunaga, K., Mikajiri, T., Sarathy, S. M., Koike, T., Gillespie, F., Nagy, T., John M. Simmie, J. M., Curran, H. J. (2012). A shock tube and chemical kinetic modeling study of the pyrolysis and oxidation of butanol. *Combust. Flame*, 159, 2009-2027.
- [16] Merchant, S. S., Zanoelo, E. F., Speth R. L., Harper, M. R., Van Geem, K. M, Green, W. H. (2013). Combustion and pyrolysis of iso-butanol: experimental and chemical kinetic modeling study, *Combust. Flame*, 160, 1907–1929.
- [17] Welz, O., Zádor, J., Savee, J. D., Sheps, L., David L. O., Taatjes. C. A. (2013). Low-temperature combustion chemistry of n-butanol: principal oxidation pathways of hydroxybutyl radicals. *J. Phys. Chem. A*, 117, 11983-12001.
- [18] Alam, F. E., Liu, Y. C., Avedisian, C. T., Dryer, F. L., Farouk, T. I. (2015). n -Butanol droplet combustion: numerical modeling and reduced gravity experiments, *Proc. Combust. Inst.*, 35, 1693–1700.
- [19] Liu, Y. C., Alam, F. E.; Xu, Y., Dryer. F. L., Avedisian, C. T., Farouk, T. I. (2016). Combustion characteristics of butanol isomers in multiphase droplet configurations, *Combust. Flame*, 169, 216–228.
- [20] Prince, J. C., Treviño, C., Williams, F. A. (2017). A reduced reaction mechanism for the combustion of n-butane. *Combust. Flame*, 175, 27-33.
- [21] Prince, J. C., Williams F. A., Ovando, G. E. (2015). A short mechanism for the low-temperature ignition of n-heptane at high pressures. *Fuel*, 149, 138-142.
- [22] R. J. Kee, R. J., M. Rupley, F. M., Miller, J. A. (1989). Chemkin-II: A Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics (No. SAND-89-8009). Sandia National Labs., Livermore, CA (USA).
- [23] Veloo, Peter S., Wang, Y. L., Egolfopoulos, F. N., Westbrook, C. K. (2010). A comparative experimental and computational study of methanol, ethanol, and n-butanol flames. *Combust. Flame*, 157, 1989-2004.
- [24] Veloo, Peter S., Egolfopoulos, Fokion N. (2011). Flame propagation of butanol isomers/air mixtures. *Proc. Combust. Inst.*, 33, 987-993.
- [25] Liu, W., Kelley, A. P., Law, C. K. (2011). Non-premixed ignition, laminar flame propagation, and mechanism reduction of n-butanol, iso-butanol, and methyl butanoate. *Proc. Combust. Inst.*, 33, 995-1002.
- [26] Wu, F., Law, C. K. (2013). An experimental and mechanistic study on the laminar flame speed, Markstein length and flame chemistry of the butanol isomers. *Combust. Flame*, 160, 2744-2756.
- [27] Beeckmann, J., Cai, L., Pitsch, H. (2014). Experimental investigation of the laminar burning velocities of methanol, ethanol, n-propanol, and n-butanol at high pressure. *Fuel*, 117, 340-350.
- [28] Wang, H., Reitz, R. D., Yao, M., Yang, B., Jiao, Q., Qiu, L. (2013). Development of an n -heptane- n -butanol-PAH mechanism and its application for combustion and soot prediction, *Combust. Flame*, 160, 504–519.
- [29] Gautam, M., Martin, D. W., Carder, D. (2000). Emissions characteristics of higher alcohol/gasoline blends. *Proc. Inst. Mech. Eng., Part A*, 214, 165-182.30.
- [30] Yacoub, Y., Bata, R., Gautam, M. (1998). The performance and emission characteristics of C1-C5 alcohol-gasoline blends with matched oxygen content in a single-cylinder spark ignition engine. *Proc. Inst. Mech. Eng., Part A*, 212, 363-379.
- [31] Zhu, Y., Davidson, D. F., Hanson, R. K. 1-Butanol ignition delay times at low temperatures: an application of the constrained-reaction-volume strategy. *Combust. Flame*, 2014, 161, 634-643.