



**Universidad**  
Zaragoza

# Trabajo Fin de Grado

Modelado cinético de la oxidación de los isómeros  
del butanol

Kinetic modelling study of butanol isomers  
oxidation

Autor

Carlos Lou Franco

Directora

María Ujué Alzueta Anía

Escuela de Ingeniería y Arquitectura  
Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente  
2018



TRABAJOS DE FIN DE GRADO / FIN DE MÁSTER



Escuela de  
Ingeniería y Arquitectura  
Universidad Zaragoza

## DECLARACIÓN DE AUTORIA Y ORIGINALIDAD

Este documento debe acompañar al Trabajo Fin de Grado (TFG) / Trabajo Fin de Máster (TFM) cuando sea depositado para su evaluación.

D./D<sup>a</sup>. CARLOS LOU FRANCO

con nº de DNI 73017616E en aplicación de lo dispuesto en el art. 14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los I+D+i y TFM de la Universidad de Zaragoza,

Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster) Grado \_\_\_\_\_, (Título del Trabajo)

Modelado cinético de la oxidación de los isómeros del butanol

es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser citada debidamente.

Zaragoza, 5 de septiembre del 2018

Fdo: CARLOS LOU FRANCO



## AGRADECIMIENTOS

---

En primer lugar, me gustaría agradecer a la Doctora M<sup>a</sup> Ujué Alzueta por su labor como directora de este proyecto, que me ha ayudado en todo momento y fue quien me introdujo al estudio de este campo de investigación.

También agradecer la ayuda de Davinson Pezo, quien me ha guiado pacientemente cuando me surgían dudas con el software de simulación o cuando no comprendía algún resultado, y al resto de integrantes del departamento, que también se han mostrado muy amables cuando he necesitado la ayuda u opinión de alguno de ellos.

Por último, a mi familia y amigos, que me han apoyado en toda la realización de este proyecto.

## RESUMEN

---

En los últimos años, el butanol ha cobrado importancia en el campo de los biocombustibles, y se han realizado numerosos estudios sobre la combustión de este compuesto para su posible aplicación como sustituto de los combustibles convencionales.

En este proyecto se muestran algunos resultados y conclusiones sobre las reacciones de oxidación de los cuatro isómeros del butanol, tanto desde el punto de vista de la simulación como desde un punto de vista experimental.

La combustión de los isómeros del butanol está siendo estudiada actualmente por un grupo de investigadores del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A). El estudio se lleva a cabo experimentalmente utilizando un reactor continuo de tipo flujo pistón (PFR), en un rango de temperaturas de 773 K a 1373 K y condiciones de presión atmosférica. El flujo total de entrada al reactor es de 1000 mL min<sup>-1</sup> medido en condiciones normales, y la concentración de butanol es de 500 ppm. Bajo estas condiciones, se ha modificado el parámetro de exceso de aire estequiométrico  $\lambda$ , y se han cuantificado las especies a la salida del reactor para cada caso. Este es el sistema que se simula a través del software Chemkin® en el presente proyecto.

Los resultados de estas simulaciones han sido comparados con los resultados obtenidos simulando los modelos cinéticos de otros autores de bibliografía. Mediante estas comparaciones se ha podido actuar sobre el mecanismo cinético propio del I3A y analizar los resultados, y se han obtenido conclusiones sobre el régimen de conversión de los isómeros del butanol y la formación de las principales especies producto de la combustión.

## ÍNDICE

---

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	1
2. ANTECEDENTES.....	3
2.1 Contexto histórico del butanol.....	4
2.2 Aplicación del butanol en motores diésel.....	4
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	6
3.1 Sistema experimental para el estudio de oxidación del butanol.....	6
3.1 Experimentos llevados a cabo.....	8
4. MODELADO COMPUTACIONAL.....	10
4.1 Breve introducción al software de simulación Chemkin-Pro®.....	10
4.2 Comparación de resultados.....	11
4.2.1 Balance de carbono.....	12
4.2.2 Elección del mecanismo que mejor se ajusta.....	14
4.3. Resultados adicionales.....	16
4.4 Modificación del mecanismo del GPT.....	19
5. ANÁLISIS DEL MECANISMO DE REACCIÓN.....	20
5.1 Velocidad de reacción y análisis de sensibilidad.....	23
5.2 Caminos de reacción.....	26
6. CONCLUSIONES.....	29
7. BIBLIOGRAFÍA.....	30
ANEXO A. INSTALACIONES DEL LABORATORIO.....	33
A.1. Sistema de alimentación de gases.....	33
A.1.1. Botellas de gas.....	33
A.1.2. Borboteador.....	33
A.1.3 Controladores de flujo másico.....	35
A.1.4 Medidor de caudal volumétrico (burbujímetro).....	35
A.1.5 Panel de válvulas.....	36
A.1.6 Conducciones y uniones.....	36
A.2 Sistema de reacción.....	37
A.2.1 Reactor químico.....	37
A.2.2 Horno.....	39
A.2.3 Sistema de control de temperatura.....	40
A.2.4 Perfiles de temperatura.....	40
A.3 Sistemas de acondicionamiento.....	41

A.3.1 Condensador.....	41
A.3.2 Portafiltros.....	42
A.4 Análisis de gases.....	42
A.4.1 Cromatógrafo de gases.....	42
A.4.2 Micro-cromatógrafo de gases (Micro-GC).....	43
A.4.3 Analizadores en continuo de CO/CO <sub>2</sub> .....	44
ANEXO B. SOFTWARE CHEMKIN®.....	46
B.1 Contexto histórico.....	46
B.2 Estructura del programa.....	46
B.3 Ficheros utilizados en Chemkin®.....	48
B.3.1 Datos termodinámicos.....	48
B.3.2 Cinética fase-gas.....	50
B.3.3 Cinética de superficie.....	52
B.3.4 Fenómenos de transporte.....	52
B.4 Reacciones de tercer cuerpo.....	52
B.5 Reacciones dependientes de la presión.....	53
ANEXO C. MECANISMO DE REACCIÓN DEL GPT.....	56
ANEXO D. MECANISMO DE REACCIÓN DEL GPT MODIFICADO.....	112



## 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El presente proyecto está basado en el modelado o simulación de la reacción de oxidación del 1-butanol y sus isómeros, por lo que se ha tenido que llevar un seguimiento continuo de los experimentos realizados en el laboratorio de reacciones de combustión del Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT), perteneciente al Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A).

El objetivo principal de una de las líneas de investigación del GPT es construir un mecanismo cinético válido para las reacciones de combustión de los diferentes isómeros del butanol: 1-butanol, 2-butanol, isobutanol y tert-butanol. Ya con anterioridad se ha desarrollado en el grupo parte de un mecanismo que incluye la oxidación de otras especies, como el metanoato de metilo ( $C_2H_4O_2$ ) [1] o el dimetoximetano ( $C_3H_8O_2$ ) [2].

Este mecanismo deberá ajustarse a los resultados experimentales obtenidos en el laboratorio. Por lo tanto, el trabajo de este proyecto ha consistido en realizar simulaciones con el software Chemkin® de la oxidación de los isómeros del butanol, comparando diferentes mecanismos cinéticos de referencias bibliográficas con los resultados experimentales, e incorporar los submecanismos necesarios en el mecanismo de reacción desarrollado hasta ahora por el grupo GPT. En la figura 1 se muestra un esquema del plan de trabajo que se ha llevado a cabo.

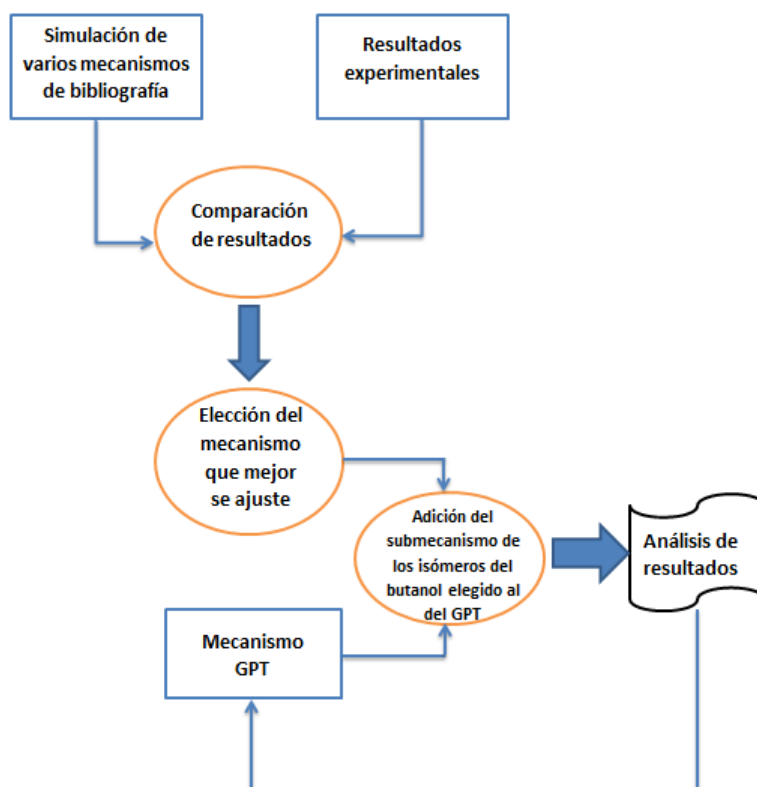


FIGURA 1. DIAGRAMA DE BLOQUES DE LA METODOLOGÍA DEL PROYECTO.

Los mecanismos de reacción de bibliografía que se han simulado se describen en el apartado 4 (Modelado computacional), y como se puede ver en el diagrama de flujo, la comparación se lleva a cabo en las mismas condiciones de los parámetros experimentales: presión, temperatura, flujo total en el reactor, tipo de reactor, etc. Se representa la concentración de las especies de formación frente la temperatura, y estos valores se comparan entre los distintos mecanismos de reacción de la bibliografía con los valores obtenidos experimentalmente.

Una vez escogido el mecanismo que mejor se ajuste a los resultados experimentales, es decir, el mecanismo donde las concentraciones de los productos de la reacción coincidan en mayor medida con los productos analizados experimentalmente, se procede a modificar el mecanismo del GPT. Este mecanismo cuenta con un buen número de especies y de reacciones químicas, por lo que la labor en ese aspecto ha consistido en añadir aquellas reacciones y especies de la referencia bibliográfica seleccionada que no aparecieran en el mecanismo del grupo GPT.

Tras realizar estas modificaciones, se realiza una nueva simulación para analizar la concordancia entre estos nuevos resultados y los experimentales. Una etapa posterior sería, una vez finalizado con éxito todo este procedimiento, modificar los parámetros cinéticos del mismo mecanismo para hacer coincidir con los resultados experimentales.

## 2. ANTECEDENTES

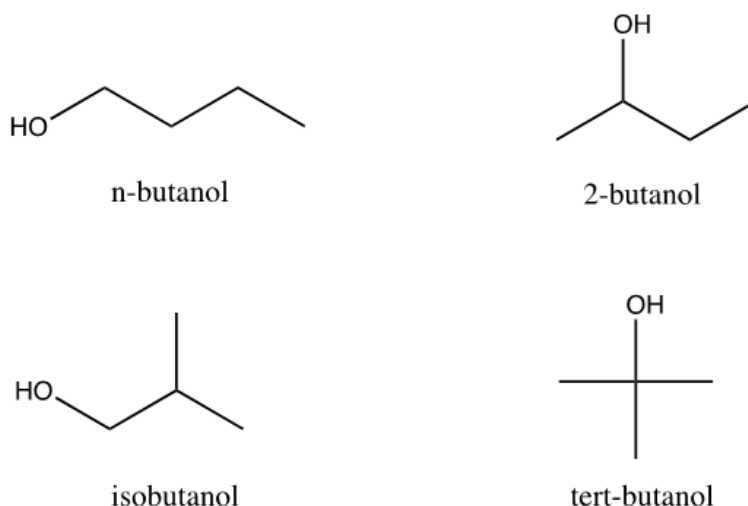
Desde hace más de un siglo, los combustibles fósiles son la fuente energética más utilizada en todo el mundo. La instauración del petróleo, el carbón y el gas natural como principales fuentes del sector energético fue exponencial [3], pese al gran problema de la contaminación debida a la emisión de sustancias liberadas durante la combustión de esta materia orgánica.

Para solucionar el problema de la contaminación, y debido a que las reservas de combustibles fósiles no son ilimitadas, desde hace años la sociedad busca alternativas de combustibles menos contaminantes y obtenidos a partir de fuentes renovables [4]. Estas sustancias son denominadas biocombustibles, y el grupo predominante es el de los alcoholes.

El etanol ( $C_2H_5OH$ ) es, dentro de este grupo de biocombustibles, la sustancia más utilizada debido principalmente a la facilidad que supone producirlo de forma sostenible para el medio ambiente, mediante fermentación biológica de almidones y azúcares. Además, el etanol mezclado con gasolinas aumenta su octanaje (algo muy útil en el campo de los motores de combustión interna), sirve de anticongelante y al quemarlo se producen menos gases de efecto invernadero [5].

Sin embargo, más recientemente se han estudiado biocombustibles con aún menor impacto ambiental y mayor eficiencia energética: aquí es donde toma protagonismo el butanol ( $C_4H_9OH$ ) [6-10].

El butanol presenta cuatro isómeros: 1-butanol, 2-butanol, isobutanol y tert-butanol. En la figura 2 se muestra la estructura química de estas cuatro moléculas. Los isómeros 1-butanol, 2-butanol e isobutanol se obtienen normalmente por vía biológica, mientras que el tert-butanol suele obtenerse como subproducto en la industria petroquímica [11].



**FIGURA 2.** ESTRUCTURA QUÍMICA DE LOS CUATRO ISÓMEROS DEL BUTANOL.

## 2.1 CONTEXTO HISTÓRICO DEL BUTANOL

---

Ya en 1861, Louis Pasteur trabajó en la fermentación de azúcares, siendo uno de los productos el 1-butanol [12]. Las reacciones químicas estudiadas por Pasteur no presentaban elevados rendimientos, por lo que en aquella época el 1-butanol no se consideró como una sustancia adecuada para producir a escala industrial.

A principios del siglo XX, con la incipiente aparición de la Primera Guerra Mundial, fue desarrollado por primera vez el proceso de fermentación ABE (acetona-butanol-etanol) aislando la bacteria *Clostridium acetobutylicum* por el químico Chaim Weizmann [13,14]. Este proceso, sin embargo, se hizo poco rentable tras la Segunda Guerra Mundial, debido a que estos tres compuestos eran más asequibles desde un punto de vista económico a partir del petróleo.

En 1986, Jones and Woods [15] realizaron una publicación a modo de recopilación de las diferentes vías de producción de bio-butanol y acetona a lo largo de la historia. Estos estudios incluyen detalles bioquímicos e industriales de la fermentación AB (acetona-butanol), así como alternativas de posibles sustratos para la fermentación.

Para investigar las propiedades de la combustión se han realizado numerosos estudios experimentales. Algunos ejemplos son: experimentos de pirolisis [16,17], mediciones de la velocidad de propagación de llamas premezcladas [18-20], combustión en cámaras de pulverización [20] y combustión en reactores de flujo continuo [6]. En estos trabajos se estudia el efecto de la temperatura y presión en diferentes sistemas, así como el efecto de la composición de la mezcla reactante en un proceso de combustión. Pese a que se han realizado numerosos estudios sobre la combustión del butanol en los últimos años, es habitual que los resultados experimentales sean contradictorios a los resultados obtenidos por simulación de los mecanismos de reacción de la mayoría de autores [21].

## 2.2 APLICACIÓN DEL BUTANOL EN MOTORES DIÉSEL

---

En 1893 el motor diésel de combustión interna fue inventado por el ingeniero Rudolf Diesel, y fue inicialmente concebido para trabajar con aceite [22]. Como ya es sabido, el combustible utilizado posteriormente en estos motores es una fracción ligera del petróleo (aunque más pesada que la gasolina), denominada gasóleo o más comúnmente diésel. Ahora y desde hace años, los expertos del sector de los motores de combustión estudian el posible uso del butanol como biocombustible y sustituto del diésel.

Los principales objetivos tecnológicos de la industria del motor son:

- Aumentar la eficiencia térmica.
- Aumentar la potencia específica, esto es, la relación entre la potencia generada y la cilindrada o peso de los cilindros del motor.
- Respetar los límites de emisiones establecidos en el marco legal [23].

Añadiendo butanol a la mezcla de gasóleo en ciertas proporciones se pueden conseguir notables mejoras en cuanto a las emisiones de los gases de escape. Algunas de ellas son la menor densidad del humo y la disminución de  $\text{NO}_x$  y CO emitidos, aunque también puede conllevar el aumento en emisiones de hidrocarburos (HC). Estos efectos han sido estudiados por investigadores como Rakopoulos et al. [24,25], y observando los resultados se puede concluir que el uso de butanol se puede usar de forma segura en los motores de combustión interna, incluso mezclado en altas proporciones con el gasóleo.

Además, la adición de butanol en una mezcla combustible aumenta el índice de cetano, lo que se traduce en una mejor calidad en la combustión y, por lo tanto, en un mejor régimen de funcionamiento del motor. El butanol es una molécula apolar, por lo que no se requiere de solubilizante como ocurre con el etanol, ni tampoco habría que añadir aditivos para aumentar el índice de cetano.

Al tener una temperatura de autoignición más baja que la de otros alcoholes como el metanol o el etanol, el butanol puede resultar más atractivo. Esto implica un mejor quemado del combustible, fundamental en un motor diésel, ya que la combustión se produce por la compresión de la mezcla combustible, y no requiere de una energía externa adicional como sucede en el motor Otto o de gasolina.

Otras características fundamentales a tener en cuenta de un combustible son el poder calorífico y la volatilidad. El poder calorífico de una sustancia es una magnitud intensiva que suele definirse como la energía liberada en una reacción por unidad de masa del combustible, es decir, hace referencia al contenido energético de cada sustancia. En la tabla 1, extraída de los resultados de Rakopoulos et al. [26], puede apreciarse que el butanol posee mayor poder calorífico que el etanol, pero bastante menor que el gasóleo. En cuanto a la volatilidad, el butanol es menos volátil que el etanol por ser más pesado, pero es mucho más volátil que el gasóleo.

**TABLA 1.** PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE LOS COMBUSTIBLES ESTUDIADOS POR RAKOPOULOS ET AL. [26]. PROPIEDADES MEDIDAS A 20 °C.

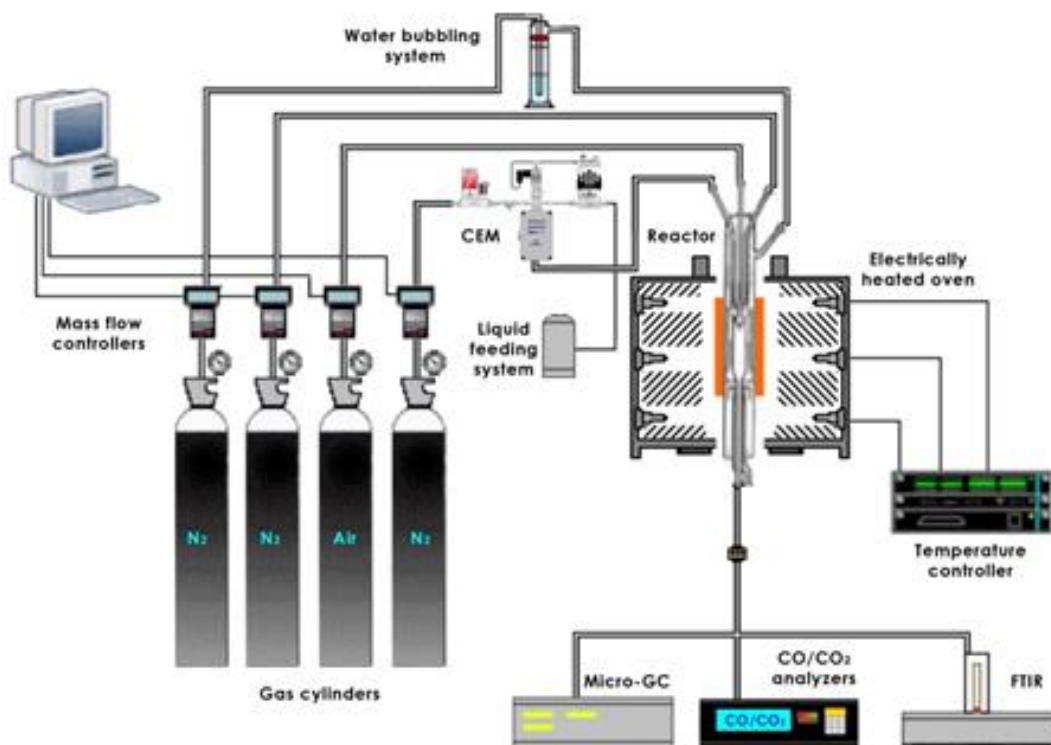
<b>Propiedades combustible</b>	<b>Gasóleo</b>	<b>Etanol</b>	<b>1-Butanol</b>
Densidad ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	837	788	810
Número de cetano	50	8	25
Poder calorífico inferior ( $\text{MJ}/\text{kg}$ )	43	26,8	33,1
Punto de ebullición	180-360	78	118
Calor latente de vaporización ( $\text{kJ}/\text{kg}$ )	250	840	585
Relación aire/combustible estequiométrica	15,0	9,0	11,2
Peso molecular	170	46	74

### 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

A lo largo de este trabajo de fin de grado se irán comentando algunos de los problemas que se han ido encontrando y las decisiones tomadas por los investigadores del I3A para solventarlo en lo referente a los experimentos y al análisis de sus resultados, ya que se considera que el presente trabajo de modelado debe basarse en dichos resultados experimentales. La simulación, si bien permite obtener resultados en condiciones difícilmente alcanzables experimentalmente, debe llevarse a cabo teniendo en cuenta las posibilidades y límites físicos de la investigación.

#### 3.1 SISTEMA EXPERIMENTAL PARA EL ESTUDIO DE OXIDACIÓN DEL BUTANOL

Brevemente, el sistema consta de unas entradas de gas, un reactor tubular, y una salida de gas. El sistema experimental del laboratorio tiene un aspecto similar al de la figura 3.



**FIGURA 3.** SISTEMA EXPERIMENTAL DEL LABORATORIO DEL GPT PARA REACCIONES DE FASE GAS A PRESIÓN ATMOSFÉRICA.

En el anexo A se describe exhaustivamente el funcionamiento de esta instalación. Un resumen de lo mismo se incluye a continuación:

- Cada isómero del butanol se mantiene en forma líquida en botellas presurizadas. A través de un sistema de evaporación *Controlled Evaporation Mixing* (CEM) se alimenta al reactor la cantidad de combustible deseado en forma gaseosa; en los experimentos se han introducido unos 500 ppm de butanol, y el flujo total de entrada al reactor es de  $1000 \text{ mL min}^{-1}$  medido en condiciones normales.
- Además de butanol se alimenta al reactor con aire, cuyo caudal determinará si el oxígeno se encuentra en exceso, defecto, o si es estequiométrico, según el balance de reacción de combustión del butanol y el oxígeno, que da como productos de reacción agua y dióxido de carbono (R.1). Para cerrar el balance de flujos de gases se inyecta nitrógeno, que es un gas inerte que no interfiere en la reacción de combustión y que está saturado con vapor de agua mediante un borboteador.

El vapor de agua no se añade con el objetivo de introducir un nuevo reactivo, sino para evitar el fenómeno conocido como efecto *quenching*. El pequeño diámetro del reactor y las altas temperaturas pueden producir que algunos radicales hidrocarburos gaseosos se acumulen en la pared, modificando el comportamiento de la combustión [27]. Es por eso que se añade una cantidad fija y suficiente de vapor de agua, ya que el  $\text{H}_2\text{O}$  a elevadas temperaturas es una fuente de radicales  $\text{H}\cdot$  y  $\text{OH}\cdot$  que reaccionan para producir  $\text{H}_2\text{O}$  nuevamente, evitando el consumo de radicales hidrocarburos (HC).

- El reactor donde se lleva a cabo la reacción es un reactor continuo tubular de cuarzo, con una longitud axial de 20 cm y un diámetro de 0,87 cm. Trabaja bajo condiciones de presión atmosférica y temperaturas variables. El intervalo de temperatura de trabajo es desde los 798 K hasta los 2373 K, temperatura que se regula con un horno eléctrico, proporcionando una temperatura constante en todo el sistema de reacción.

Además, para enfriar de forma instantánea los gases a la salida del reactor, existe una cámara de refrigeración por corriente de aire a temperatura ambiente.

- El análisis cualitativo y cuantitativo del gas a la salida del reactor se determina por una serie de diferentes técnicas analíticas:
  - **Cromatografía de gases:** Mediante un Micro-GC-TCD (Thermal Conductivity Detector) se cuantifica el formaldehído ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 1-buteno ( $1\text{-C}_4\text{H}_8$ ), 1-butanol ( $1\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ), 2-butanol ( $s\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ), isobutanol ( $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ), tert-butanol ( $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), etileno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), butadieno ( $\text{C}_4\text{H}_6$ ), acetaldehído ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ), acroleína ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{CHO}$ ), hidrógeno ( $\text{H}_2$ ), oxígeno ( $\text{O}_2$ ), nitrógeno ( $\text{N}_2$ ), monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ) y metano ( $\text{CH}_4$ ).  
Mediante un GC-TCD se cuantifica el propileno ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ).

- **Espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR):**  
Este equipo permite la cuantificación del acetileno (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>).

### 3.1 EXPERIMENTOS LLEVADOS A CABO

El trabajo en el laboratorio consiste en realizar un estudio para cada uno de los cuatro isómeros del butanol, en un amplio intervalo de temperaturas de reacción (773 K hasta 1373 K), modificando el coeficiente de exceso de aire. Este parámetro se conoce como lambda ( $\lambda$ ), y se calcula como el cociente entre la relación aire/combustible disponible en el sistema y la relación aire/combustible estequiométrica:

$$\lambda = \frac{\left(\frac{\text{oxígeno}}{\text{combustible}}\right)_{real}}{\left(\frac{\text{oxígeno}}{\text{combustible}}\right)_{estequiométrico}} = \frac{\text{moles de aire en el sistema}}{\text{moles de aire estequiométricos}} \quad (\text{Ec. 1})$$

En el laboratorio se trabaja con tres valores de  $\lambda$  diferentes, que teóricamente son  $\lambda = 10$  (exceso de aire),  $\lambda = 1$  (aire estequiométrico) y  $\lambda = 0,7$  (defecto de aire).

Suponiendo que la combustión del butanol es completa, se tiene la siguiente ecuación química



Por lo tanto, fijando el butanol de entrada en 500 ppm para todos los experimentos, se puede calcular la concentración de O<sub>2</sub> que hará falta introducir en el reactor para cada valor de  $\lambda$ . Generalizando para cualquier valor de  $\lambda$ , la ecuación para obtener la cantidad de O<sub>2</sub> necesario es:

$$ppm O_2 = \left( 500 ppm C_4H_9OH \cdot \frac{6 mol O_2}{1 mol C_4H_9OH} \right) \cdot \lambda \quad (\text{Ec. 2})$$

De esta forma se calcula la cantidad de cada especie necesaria en el sistema de reacción para cada valor de  $\lambda$ . El balance de materia tiene que cerrar de tal forma que la fracción molar sea igual a la unidad. La especie que cierra este balance es el N<sub>2</sub> (es el gas inerte), por lo que la concentración necesaria de esta especie en el sistema se calcula como la diferencia entre la unidad y la suma de las fracciones molares de cada especie. Estas cantidades se expresan en la tabla 2.

Cabe recalcar que los valores son introducidos en el software Chemkin® para hacer la simulación y son valores exactos, pero en el laboratorio debido a la variación en la precisión de la medida de los equipos puede haber una pequeña diferencia entre los valores simulados y experimentales.



**TABLA 2.** CONCENTRACIÓN DE CADA UNA DE LAS ESPECIES ALIMENTADAS AL REACTOR (EN PPM) PARA CADA VALOR DE  $\lambda$ .

	<b>Especies</b>	<b>Cantidad (ppm)</b>	<b>Fracción molar</b>
$\lambda = 10$	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	500	0,0005
	O <sub>2</sub>	30000	0,0300
	N <sub>2</sub>	963500	0,9635
	H <sub>2</sub> O	6000	0,0060
$\lambda = 1$	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	500	0,0005
	O <sub>2</sub>	3000	0,0030
	N <sub>2</sub>	990050	0,9905
	H <sub>2</sub> O	6000	0,0060
$\lambda = 0,7$	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	500	0,0005
	O <sub>2</sub>	2100	0,0021
	N <sub>2</sub>	991400	0,9914
	H <sub>2</sub> O	6.000	0,0060

En conclusión, para cada isómero del butanol se realizan experimentos a diferentes temperaturas de reacción, y tres distintos parámetros  $\lambda$ . Para las mismas condiciones, se llevan a cabo las correspondientes simulaciones.

De estas simulaciones interesa conocer las concentraciones de las especies producto de la reacción y qué especies son las que se forman, para poder ir desarrollando un mecanismo cinético que se acerque lo más posible a los resultados experimentales.

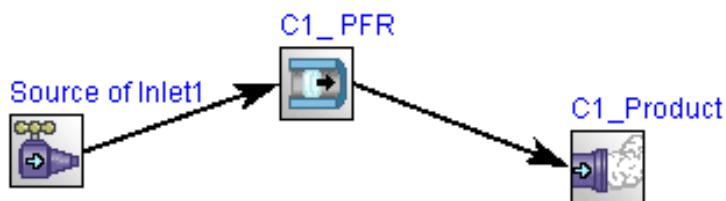
## 4. MODELADO COMPUTACIONAL

### 4.1 BREVE INTRODUCCIÓN AL SOFTWARE DE SIMULACIÓN CHEMKIN-PRO®

Antes de comentar los resultados obtenidos se va a describir brevemente el funcionamiento del programa Chemkin® y la configuración utilizada.

Chemkin-Pro® es un software comercial de cinética química que, entre otras cosas, permite resolver los sistemas de ecuaciones diferenciales correspondientes a mecanismos detallados de combustión. Estos mecanismos pueden estar constituidos por miles de reacciones químicas elementales, incluyendo tanto parámetros cinéticos de reacciones, como datos termodinámicos de las especies.

En primer lugar hay que definir el sistema de reacción utilizado. En este caso, simplemente consiste en una entrada gaseosa, un reactor del tipo flujo pistón (PFR) y una salida gaseosa. Este esquema puede verse claramente en la figura 4.



**FIGURA 4.** ESQUEMA DEL SISTEMA DE REACCIÓN UTILIZADO EN CHEMKIN®.

El siguiente paso es definir el set químico que se va a utilizar. Estos son, los archivos del mecanismo cinético y los archivos de propiedades termodinámicas de cada especie. Algunos autores incluyen en los mismos archivos todos los mecanismos de reacción para todos los isómeros, mientras que en otros es independiente para cada alcohol. La forma de estos ficheros y su interacción con el software está descrita detalladamente en el anexo B.

Luego se introducen parámetros como el caudal del gas en el reactor, así como las especies de entrada en el reactor (expresado en fracción molar). Estos valores están descritos en el apartado 3 (Metodología Experimental).

El paso final antes de realizar la simulación es configurar las propiedades del reactor, y configurar en el software la forma en que se obtienen los resultados.

- Propiedades del reactor:
  - EL reactor funciona de forma isotérmica y se ha seleccionado un intervalo de temperaturas que va desde los 773 K hasta los 1373 K, con intervalos de 25 K.
  - Se ha desactivado la “ecuación de momento en el flujo”. De esta forma la velocidad del fluido a lo largo del reactor es constante, y por lo tanto también la presión.
  
- Obtención de resultados:
  - Por el momento nos interesan las concentraciones a la salida del reactor de cada una de las especies que se forman a las distintas temperaturas. Se han ignorado resultados como la conversión molar, producción de calor por reacción química, tiempos de residencia, etc.
  - El valor de tolerancia absoluta escogido es de  $1 \times 10^{-10}$ , es decir, que las especies de menor valor de fracción molar que ese límite serán ignoradas.
  - El valor de tolerancia relativa es de  $1 \times 10^8$ , es decir, que los resultados de las concentraciones en ppm tendrán 8 cifras significativas.

De todas las especies cuyas concentraciones se obtienen como resultado al realizar las simulaciones, se ha decidido analizar aquellas más relevantes, las que tienen mayor concentración y aquellas especies que se pueden cuantificar analíticamente en el laboratorio. Por lo tanto, para los cuatro isómeros del butanol y para cada valor de  $\lambda$ , las especies estudiadas son:

Oxígeno ( $O_2$ ), agua ( $H_2O$ ), butanol ( $C_4H_9OH$ ), formaldehído ( $CH_2O$ ), 1-buteno ( $1-C_4H_8$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ), etileno ( $C_2H_4$ ), etano ( $C_2H_6$ ), butadieno ( $C_4H_6$ ), acetaldehído ( $CH_3CHO$ ), acroleína ( $C_2H_3CHO$ ), hidrógeno ( $H_2$ ), monóxido de carbono ( $CO$ ), metano ( $CH_4$ ), etenol ( $C_2H_3OH$ ), propileno ( $C_3H_6$ ), acetileno ( $C_2H_2$ ).

Es decir, se estudian un total de 17 especies para cada mecanismo.

---

## 4.2 COMPARACIÓN DE RESULTADOS

---

En este apartado se van a comparar los resultados obtenidos de los mecanismos de reacción de varios autores de las referencias bibliográficas, con los resultados obtenidos de forma experimental. Para ello se ha utilizado el software de cinética química Chemkin®, explicado en el apartado anterior.

Los autores o grupos de investigación que se han seleccionado para realizar la comparación ya habían sido escogidos por los investigadores del grupo GPT con anterioridad, por lo que no ha sido necesaria una búsqueda previa de referencias bibliográficas que contuvieran como material suplementario el archivo en formato Chemkin® del mecanismo de reacción.

Se han usado dos grupos de autores como referencia para realizar la comparación:

- Sarathy et al. [6], cuyos colaboradores son de diferentes países de América, Europa y Asia. Publicaron un detallado trabajo sobre el mecanismo de reacción en el año 2012 y en el 2014, que presenta 30 tipos de reacciones químicas elementales para los isómeros del butanol. Estas reacciones, en las que no se va a entrar en detalle, se pueden clasificar en reacciones de alta y de baja temperatura. Los autores integran los 4 isómeros del butanol en un solo mecanismo constituido por 687 especies químicas y más de 3400 reacciones químicas.
- Cai et al. [7-10]. Todos los investigadores son de distintas universidades de China, y publicaron entre 2012 y 2014 un mecanismo cinético para cada uno de los isómeros del butanol. El número de especies utilizadas en cada mecanismo ronda entre las 120 y 200, mientras que el número de reacciones químicas es desde 500 hasta 1300 reacciones.

---

#### 4.2.1 BALANCE DE CARBONO

---

Una forma sencilla para comprobar que en un mecanismo de reacción se están teniendo en cuenta todas las especies relevantes es realizar un balance de los átomos de carbono que entran y los que salen del reactor. Si la diferencia entre los átomos de carbono que se introducen al sistema y los átomos de carbono que se cuantifican a la salida (en todas las especies que contienen carbono) es muy grande, se puede concluir que no se está teniendo en cuenta todas las especies que son productos de la reacción, o que se está cometiendo algún error en la cuantificación experimental.

Antes de continuar aclarar que este apartado sirve de ejemplo sobre cómo a través de la simulación, además de obtener resultados, se pueden advertir ciertos errores experimentales que en otro caso no sería posible detectar. Además, en este estudio se han seleccionado 17 especies de entre los cientos de especies de cada mecanismo [6-10], por lo que el balance de carbono también puede indicar si deberían ser analizadas más especies.

En el presente trabajo, al ser una reacción de combustión de alcoholes, la mayoría de los productos de reacción son especies que contienen carbono, por lo que el balance de masa calculado es sobre el elemento carbono. Para medir la concordancia o discordancia del balance de carbono definimos el error relativo como

$$Error(\%) = \frac{(C \text{ entrada} - C \text{ salida})}{C \text{ entrada}} \cdot 100 \quad (Ec. 3)$$

$$Error(\%) = \frac{\left(500 \text{ moléc } C_4H_9OH \cdot \frac{4 \text{ át } C}{\text{moléc } C_4H_9OH}\right) - \sum \left(n^o \text{ moléc } i \cdot \frac{n^o \text{ át de } C}{\text{moléc } i}\right)}{500 \text{ moléc } C_4H_9OH \cdot \frac{4 \text{ át } C}{\text{moléc } C_4H_9OH}} \cdot 100 \quad (Ec. 4)$$

Siendo *i* cada una de las especies estudiadas.

Se va a mostrar un ejemplo correspondiente al 1-butanol con  $\lambda = 10$ . Aplicando la ecuación 4 para cada temperatura de los experimentos se obtuvieron los resultados que se observan en la figura 5. Se puede ver que a partir de 930 K el error en el balance de carbono se incrementa, hasta alcanzar en 960 K el 30%.

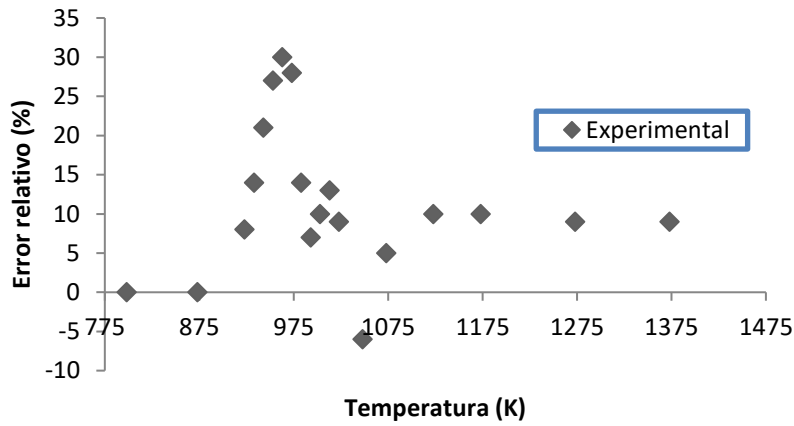


FIGURA 5. ERROR RELATIVO DEL BALANCE DE CARBONOS FRENTE A LA TEMPERATURA, PARA  $\Lambda = 10$ .

Para descubrir la causa de este error se comenzó simulando en Chemkin® los modelos de Sarathy et al. [6] y Cai et al. [7]. Los resultados experimentales fueron comparados con los valores de la simulación, tal como se puede apreciar en la figura 6.

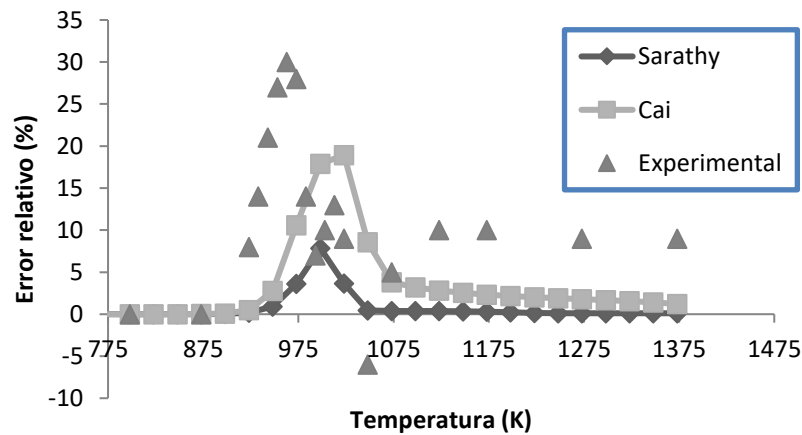


FIGURA 6. COMPARACIÓN DEL ERROR RELATIVO DEL BALANCE DE CARBONOS EXPERIMENTAL CON EL ERROR DE LOS MODELOS DE SARATHY Y CAI, PARA  $\Lambda=10$ .

Comparando los valores experimentales con los modelos simulados a la temperatura donde el error experimental es máximo, se observa que hay una especie representativa que no se ha cuantificado experimentalmente: el vinil alcohol o etenol ( $C_2H_3OH$ ). La concentración de esta especie a 970 K es de 77 ppm en el modelo de Sarathy et al. [6], y de 38 ppm en el de Cai et al. [7], por lo que parece plausible admitir que gran parte del error experimental es debido a esta especie.

Cabe destacar que no ha sido posible disponer de vinil alcohol en el laboratorio debido a que se polimeriza fácilmente en el recipiente. Por lo tanto, aunque podría detectarse en el micro-GC, no se podría cuantificar por la falta de patrones estándar de vinil alcohol.

---

#### 4.2.2 ELECCIÓN DEL MECANISMO QUE MEJOR SE AJUSTA

---

Como datos experimentales, se han usado los correspondientes a todos los experimentos para el 1-butanol, con cada uno de los tres valores de  $\lambda$ , y los correspondientes al resto de isómeros del 1-butanol en función de la temperatura, para  $\lambda = 10$ .

Como ya se ha comentado, el objetivo de este análisis comparativo es seleccionar el mecanismo cuyos resultados en la simulación se aproximen en mayor medida a los resultados experimentales. Incluir todos estos resultados en el proyecto resultaría quizás innecesario, por lo que se ha decidido presentar solamente las gráficas más representativas. Este análisis ha llevado a escoger el mecanismo de Sarathy et al. [6] como mecanismo modelo para los posteriores análisis, como se demuestra a continuación.

En los resultados representamos los valores de concentración a la salida del reactor, normalizados con respecto a la concentración inicial del 1-butanol a la entrada del reactor (500 ppm para todos los casos).

En la figura 7 se ha representado la concentración el 1-butanol para  $\lambda = 10$ ,  $\lambda = 1$  y  $\lambda = 0,7$ . Se puede observar que para los tres valores de  $\lambda$  la evolución de la concentración con la temperatura es prácticamente igual para el mecanismo de Sarathy et al. [6] que para el de Cai et al. [7], y que los valores simulados para  $\lambda=1$  se ajustan peor a los resultados experimentales que los valores de  $\lambda = 10$  y  $\lambda = 0,7$ . En casos como este no se puede sacar ninguna conclusión, por lo que se procede a observar otras especies.

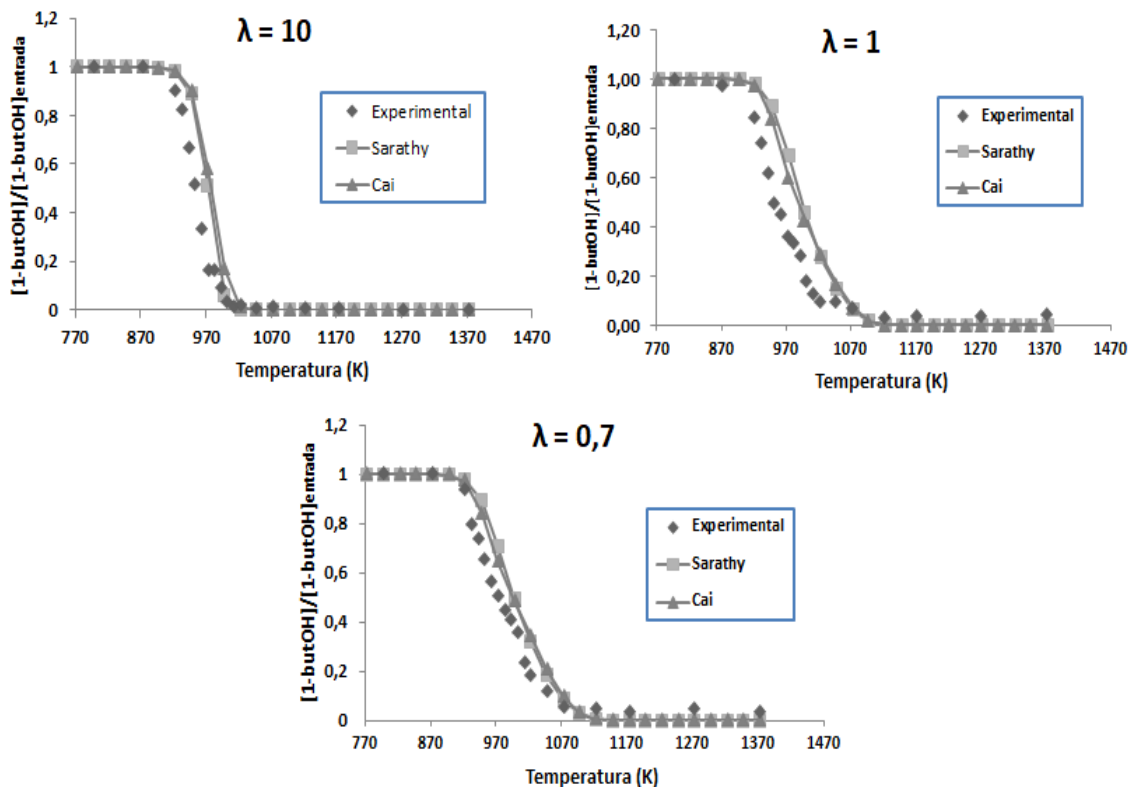


FIGURA 7. GRÁFICAS DE CONCENTRACIÓN DE 1-BUTANOL FRENTE A LA TEMPERATURA, PARA CADA VALOR DE  $\lambda$ .

Además, es interesante observar que la conversión del 1-butanol para  $\lambda = 10$  es completa en un intervalo de temperatura (920 K - 1000 K) más cerrado y menor que para los casos en que el aire es estequiométrico ( $\lambda = 1$ ) o está en defecto ( $\lambda = 0,7$ ).

En la menor parte de los casos, aunque también sucede, los resultados simulados de Cai et al. [7-10] se ajustan mejor a los experimentales que los resultados simulados de Sarathy et al. [6]. En la figura 8 se muestran algunos ejemplos.

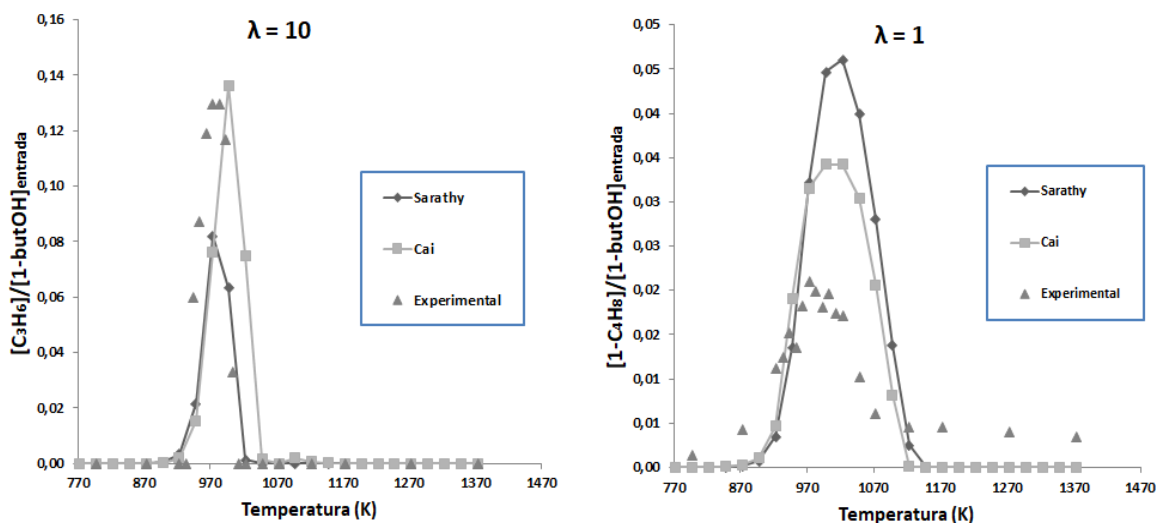
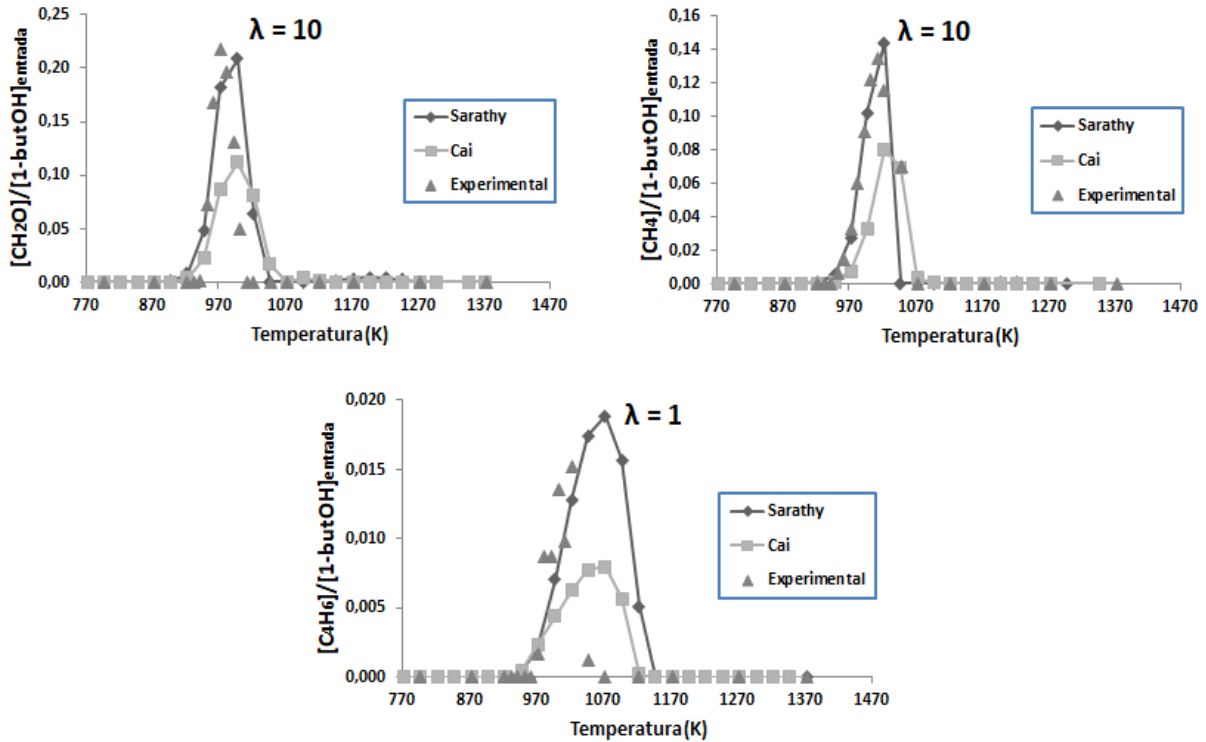


FIGURA 8. IZQUIERDA: CONCENTRACIÓN DE PROPILENO FRENTE A LA TEMPERATURA, PARA  $\lambda=10$ . DERECHA: CONCENTRACIÓN DE 1-BUTENO FRENTE A LA TEMPERATURA, PARA  $\lambda=1$ .

También se presentan algunos casos en que la simulación con el modelo de Sarathy et al. [6] se ajusta mejor que el de Cai et al. [7-10], tal y como se puede apreciar en la figura 9. Como ya se ha mencionado, la mayoría de las especies estudiadas siguen esta tendencia, por lo que el mecanismo de Sarathy et al. [6] será utilizado en los análisis posteriores.



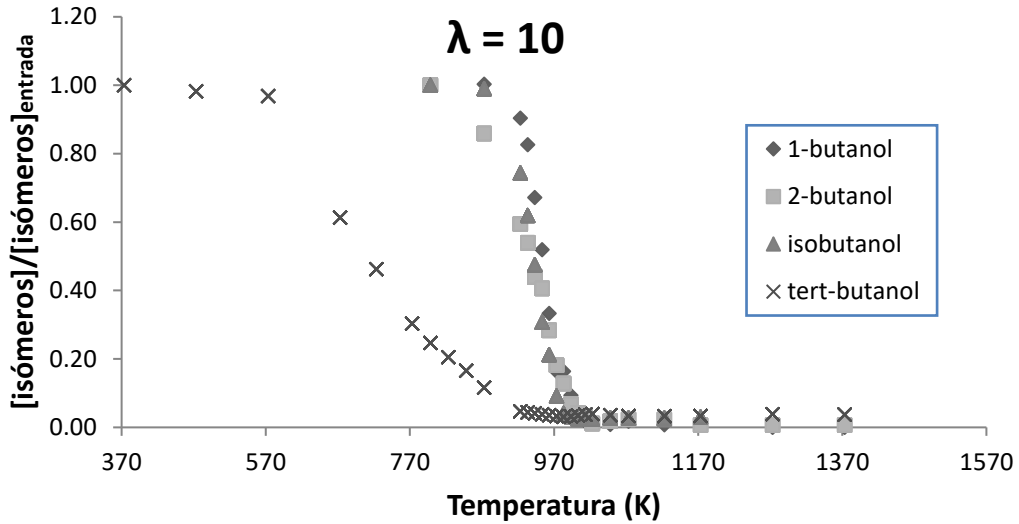
**FIGURA 9.** CONCENTRACIÓN DE ESPECIES PRODUCTO FRENTE A LA TEMPERATURA. IZQUIERDA: CONCENTRACIÓN DE FORMALDEHÍDO PARA  $\lambda=10$ . DERECHA: CONCENTRACIÓN DE METANO PARA  $\lambda=10$ . ABAJO: CONCENTRACIÓN DE BUTADIENO PARA  $\lambda=1$ .

### 4.3. RESULTADOS ADICIONALES

Las especies cuyo comportamiento interesa conocer en mayor medida son el combustible y los productos mayoritarios. Los combustibles en este estudio son el 1-butanol y sus tres isómeros, y el producto de combustión mayoritario es el  $CO_2$ . Además, una de las especies mayoritarias en la mayoría de combustiones es el  $CO$ , especie subproducto de una combustión incompleta que es altamente tóxica para el ser humano.

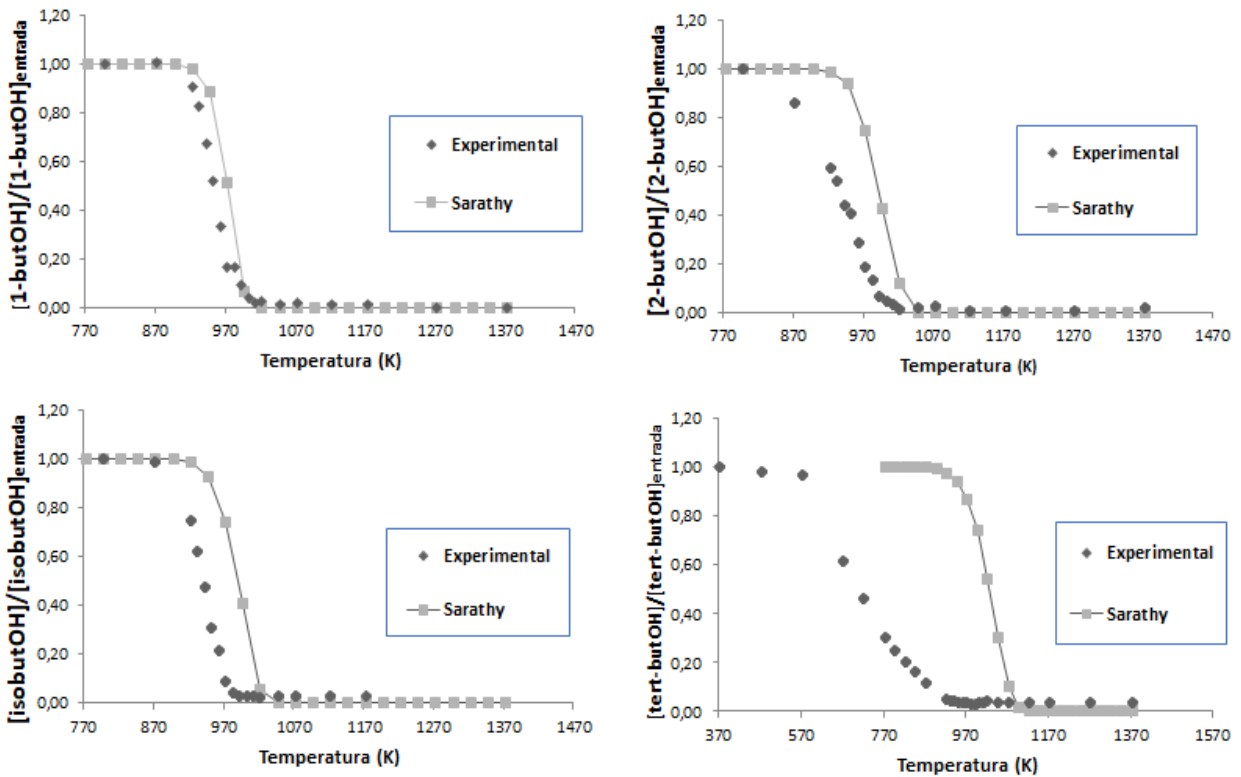
En este apartado se ha analizado la conversión o formación de estas especies. Solo se dispone de datos de estas especies para  $\lambda = 10$ . Sin embargo, estos resultados son suficientemente útiles, porque como ya se ha comentado el principal interés del butanol es su aplicación como combustible en motores diésel, y estos motores trabajan globalmente con exceso de aire [28].





**FIGURA 10.** CONCENTRACIONES DE LOS ISÓMEROS DEL BUTANOL (OBTENIDAS EXPERIMENTALMENTE) FRENTE A LA TEMPERATURA, PARA  $\Lambda=10$ .

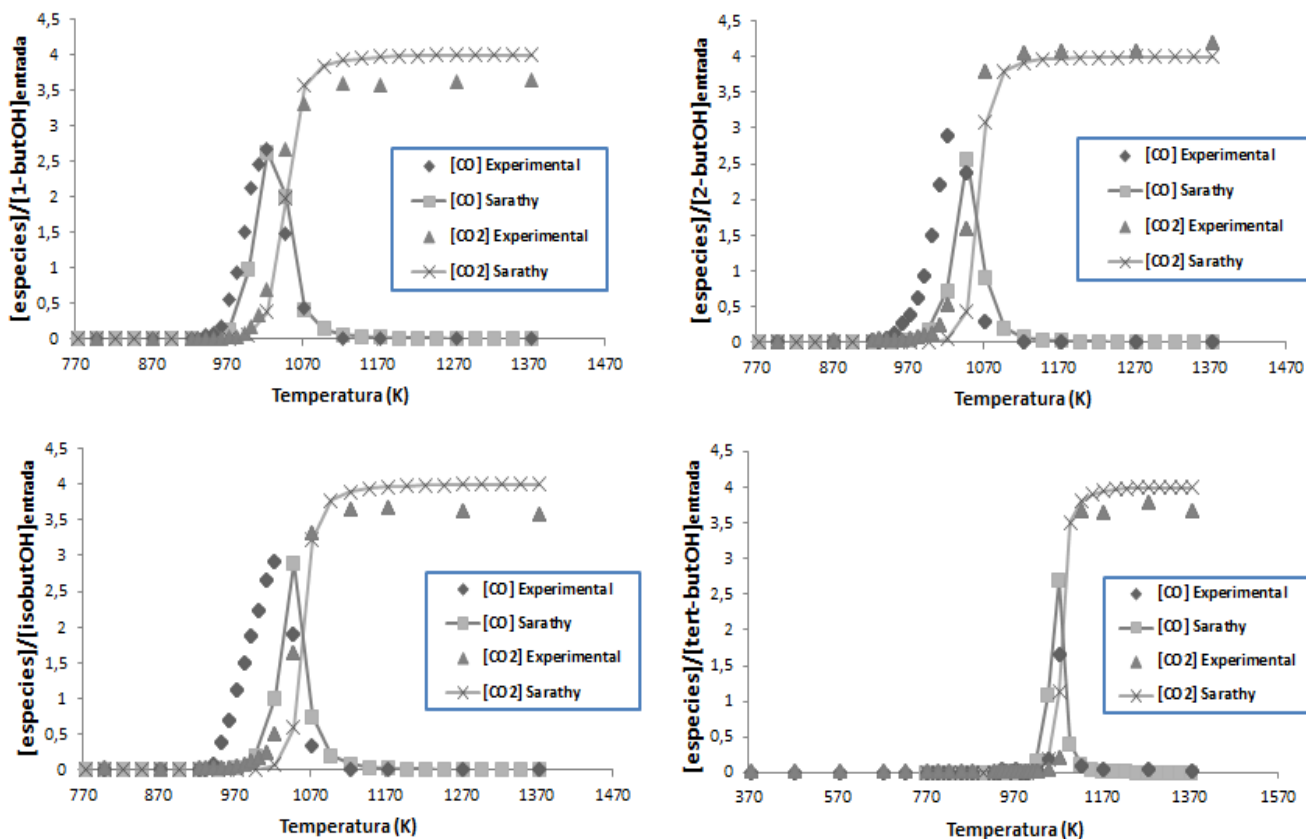
Como puede apreciarse en la figura 10, el régimen de oxidación para el 1-butanol, 2-butanol e isobutanol es muy similar: la conversión total se da rápidamente una vez alcanzada la temperatura de 900 K aproximadamente. Para el tert-butanol, sin embargo, el régimen es diferente. En el caso del tert-butanol la conversión es mucho más lenta con la temperatura, y comienza a ser notable a unas temperaturas menores (en torno a los 600 K). A partir de los 1000 K, la conversión de todos los isómeros del butanol es prácticamente completa.



**FIGURA 11.** GRÁFICAS DE CONCENTRACIÓN DE LOS ISÓMEROS DEL BUTANOL FRENTE A LA TEMPERATURA, PARA  $\Lambda=10$ . ARRIBA IZQUIERDA: 1-BUTANOL. ARRIBA DERECHA: 2-BUTANOL. ABAJO IZQUIERDA: ISOBUTANOL. ABAJO DERECHA: TERT-BUTANOL.

En la figura 11 se han comparado las concentraciones de cada isómero del butanol cuantificadas experimentalmente con las concentraciones obtenidas simulando con el mecanismo de Sarathy et al. [6]. Puede observarse que, excepto para el caso del 1-butanol, los resultados de la simulación discrepan en cierta medida de los experimentales. Esta discrepancia es máxima para el caso del tert-butanol. Para los cuatro isómeros, la conversión completa es más lenta (con la temperatura) en los experimentos que en la simulación.

En cuanto a la observación de los productos mayoritarios de la combustión, las concentraciones de CO y CO<sub>2</sub> resultantes de la oxidación de los isómeros del butanol para  $\lambda = 10$  se han representado en la figura 12.



**FIGURA 12.** CONCENTRACIÓN DE MONÓXIDO DE CARBONO Y DIÓXIDO DE CARBONO FRENTE A LA TEMPERATURA, PARA  $\lambda=10$ . ARRIBA IZQUIERDA: COMBUSTIÓN 1-BUTANOL. ARRIBA DERECHA: COMBUSTIÓN 2-BUTANOL. ABAJO IZQUIERDA: COMBUSTIÓN ISOBUTANOL. ABAJO DERECHA: COMBUSTIÓN TERT-BUTANOL.

Para el caso del 1-butanol, se observa que los resultados de la simulación se ajustan bastante bien a los experimentales, y que la conversión de CO a CO<sub>2</sub> comienza en el punto de máxima concentración del CO, a una temperatura de unos 1020 K.

En general, el modelo de Sarathy et al. [6] predice una mayor formación de CO<sub>2</sub> que la obtenida experimentalmente. Además, la formación de CO y su conversión a CO<sub>2</sub> para el caso del 2-butanol, el isobutanol y el tert-butanol, presenta claras diferencias entre resultados simulados y experimentales.

#### 4.4 MODIFICACIÓN DEL MECANISMO DEL GPT

El grupo GPT ha ido desarrollando y actualizando durante los últimos 30 años un mecanismo cinético (ver anexo C), que en un principio fue concebido para estudiar fenómenos de pirólisis [29], combustión [30], e interacciones del monóxido de nitrógeno con compuestos como el ácido cianhídrico (HCN) [31]. Además, en este mismo archivo del mecanismo cinético vienen incluidos los valores termodinámicos de cada especie (en otros casos estos valores vienen por separado). Estos valores son necesarios para que el programa de simulación Chemkin® resuelva las ecuaciones de equilibrio químico y cinéticas correspondientes.

Las reacciones químicas de este mecanismo están divididas en diferentes *subsets* de reacción, que sirven para diferenciar o clasificar las reacciones en las que participa un determinado compuesto o especies derivadas de éste.

La lista de *subsets* es la siguiente:

- $H_2/O_2$
- $CO/CO_2$
- Formaldehído ( $CH_2O$ )
- Metano ( $CH_4$ )
- $C_2$
- H/N/O
- Cianuros
- DME ( $CH_3OCH_3$ )
- Etanol ( $C_2H_5OH$ )
- Metanol ( $CH_3OH$ )
- Metanoato de metilo ( $CH_3OCHO$ )
- DMM ( $CH_3OCH_2OCH_3$ )
- Glioxal ( $OCHCHO$ )
- Ácido fórmico ( $HOCH_2OCO$ )

A modo de resumen, este mecanismo cuenta con un total de 119 especies y unas 800 reacciones químicas. El mecanismo no incluye compuestos con tres o más átomos de carbono en su composición. Esto implica que no se disponen de datos para el 1-butanol y sus isómeros.

Por este motivo, el trabajo en este apartado ha consistido en añadir las especies de  $C_3$  y  $C_4$ , y las reacciones químicas en las que participan éstas, del mecanismo de Sarathy et al. [6] al mecanismo del grupo GPT. También había que incluir todos los valores termodinámicos de las nuevas especies.

El número de reacciones químicas que han sido añadidas es de la misma magnitud que el número de reacciones con las que contaba el mecanismo de reacción del GPT. Las nuevas especies químicas se han clasificado en dos grupos, uno correspondiente al *subset* de reacciones del 1-butanol, y otro para el resto de los isómeros. El número total de especies añadidas es de 245.

## 5. ANÁLISIS DEL MECANISMO DE REACCIÓN

Tras incluir el submecanismo de Sarathy et al. [6] correspondiente al 1-butanol y sus isómeros y realizar una simulación, se ha observado que los resultados se desvían en mayor medida de los experimentales. Para cada isómero del butanol y cada valor de  $\lambda$  las discrepancias en la concentración de cada especie siguen el mismo patrón, por lo que solamente se van a representar resultados de la oxidación del 1-butanol para  $\lambda = 10$ .

En las figuras 13 y 14 se ha representado una comparación de la concentración de determinadas especies entre los resultados experimentales, los resultados de la simulación de Sarathy et al. [6], y los resultados de la simulación del mecanismo de reacción creado (apartado 4.4). A este último mecanismo se le nombra en las gráficas como GPT+Sarathy (ver anexo D).

El único caso en que las diferencias entre resultados experimentales y simulados no son muy grandes se da para el 1-butanol, como puede verse en la figura 13. Esta diferencia no tendría por qué suponer ningún problema, ya que siempre existen diferencias entre los resultados que genera un mecanismo de reacción u otro.

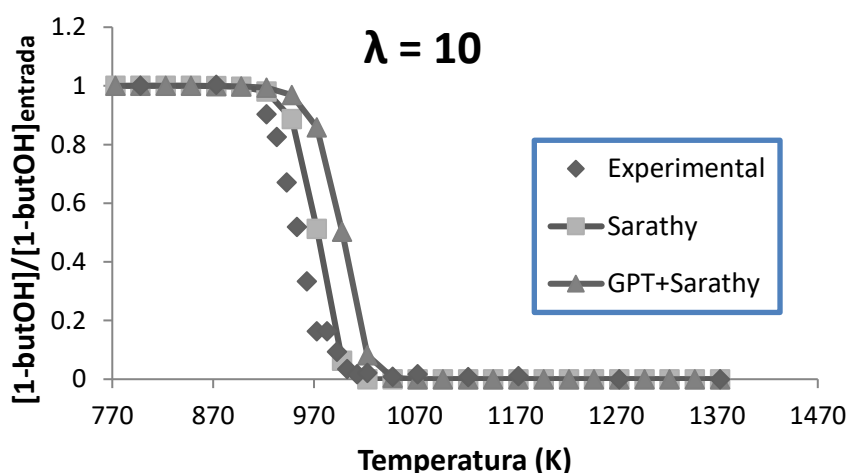
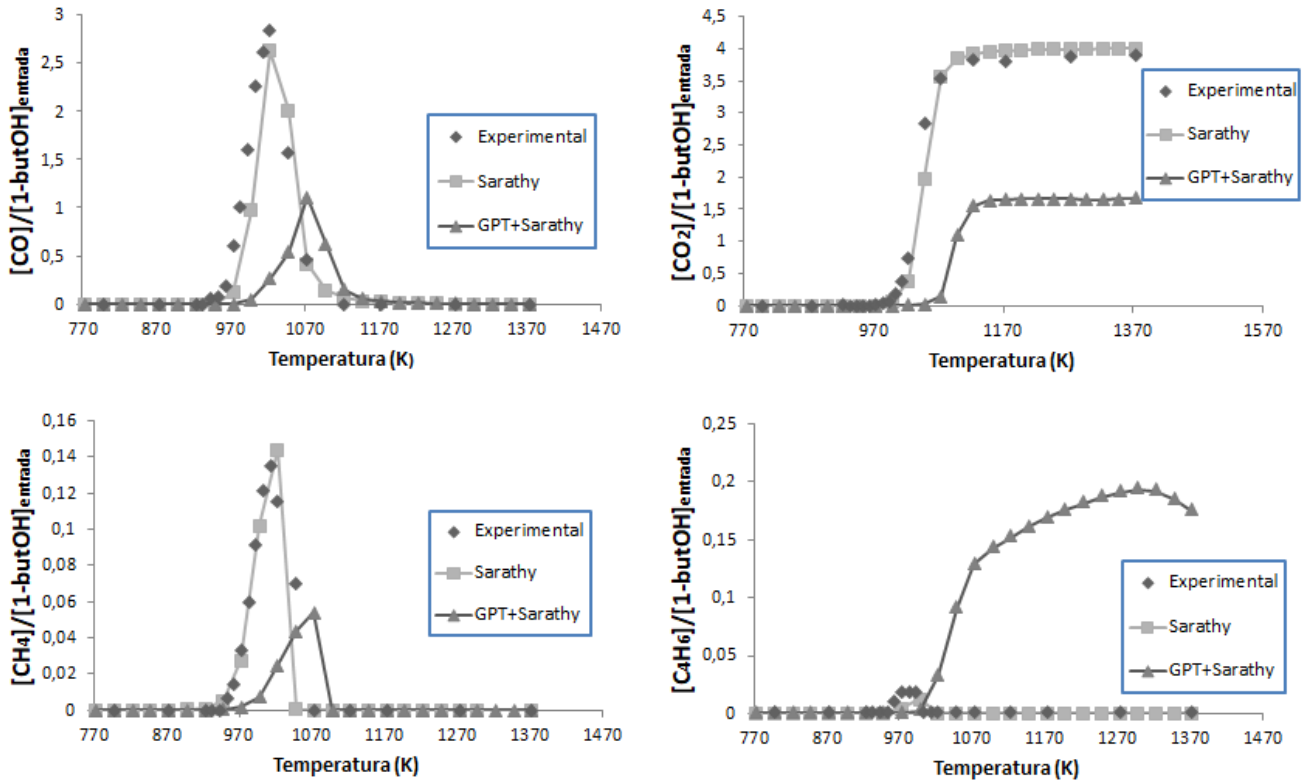


FIGURA 13. CONCENTRACIÓN DEL 1-BUTANOL FRENTE A LA TEMPERATURA, PARA  $\lambda=10$ .

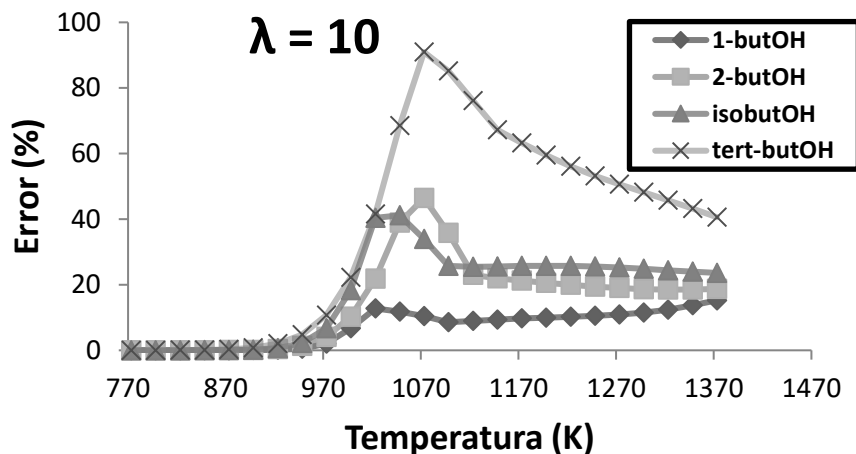
Sin embargo, para el resto de especies estudiadas se han encontrado diferencias significativas. En la figura 14 se representan las concentraciones de las especies que presentan grandes diferencias respecto a las concentraciones obtenidas experimentalmente y por simulación del mecanismo de reacción de Sarathy et al. [6].



**FIGURA 14.** CONCENTRACIÓN DE ESPECIES PRODUCTO FRENTE A LA TEMPERATURA, PARA  $\lambda=10$ . ARRIBA IZQUIERDA: MONÓXIDO DE CARBONO. ARRIBA DERECHA: DIÓXIDO DE CARBONO. ABAJO IZQUIERDA: METANO. ABAJO DERECHA: BUTADIENO.

Si se observa en la figura 14, las concentraciones de CO y CO<sub>2</sub> para el nuevo mecanismo (GPT+Sarathy) son mucho menores que las experimentales. Esto quiere decir que el O<sub>2</sub> no está reaccionando con el butanol en la forma que debería: se está consumiendo menos. Además, las otras dos especies representadas en la figura 14, el metano y el butadieno, y las otras 13 especies restantes del estudio que no han sido representadas, presentan claras diferencias que solo podrían ser explicadas analizando individualmente cada reacción del mecanismo en que participan.

Para cada isómero del butanol y  $\lambda = 10$  se ha realizado el balance de carbono descrito en el apartado 4.2.1, obteniéndose los resultados de la figura 15.



**FIGURA 15.** ERROR EN EL BALANCE DE CARBONO FRENTE A LA TEMPERATURA PARA CADA ISÓMERO DEL BUTANOL, PARA LA SIMULACIÓN DEL MECANISMO GPT+SARATHY Y  $\lambda=10$ .

El tert-butanol presenta los mayores errores en el balance de carbono, siendo el error máximo del 91% a una temperatura de 1070 K. El 2-butanol presenta el máximo error a la misma temperatura, pero en este caso es del 46%. Los errores del isobutanol presentan un comportamiento similar al del 2-butanol, mientras que para el 1-butanol los errores son de menor magnitud.

Estos errores en el balance de carbono para la simulación del nuevo mecanismo han sido comparados con los errores que presenta tanto la simulación del mecanismo de Sarathy et al. [6], como los errores experimentales para cada isómero del butanol, con  $\lambda = 10$ . Esta comparación puede verse en la figura 16.

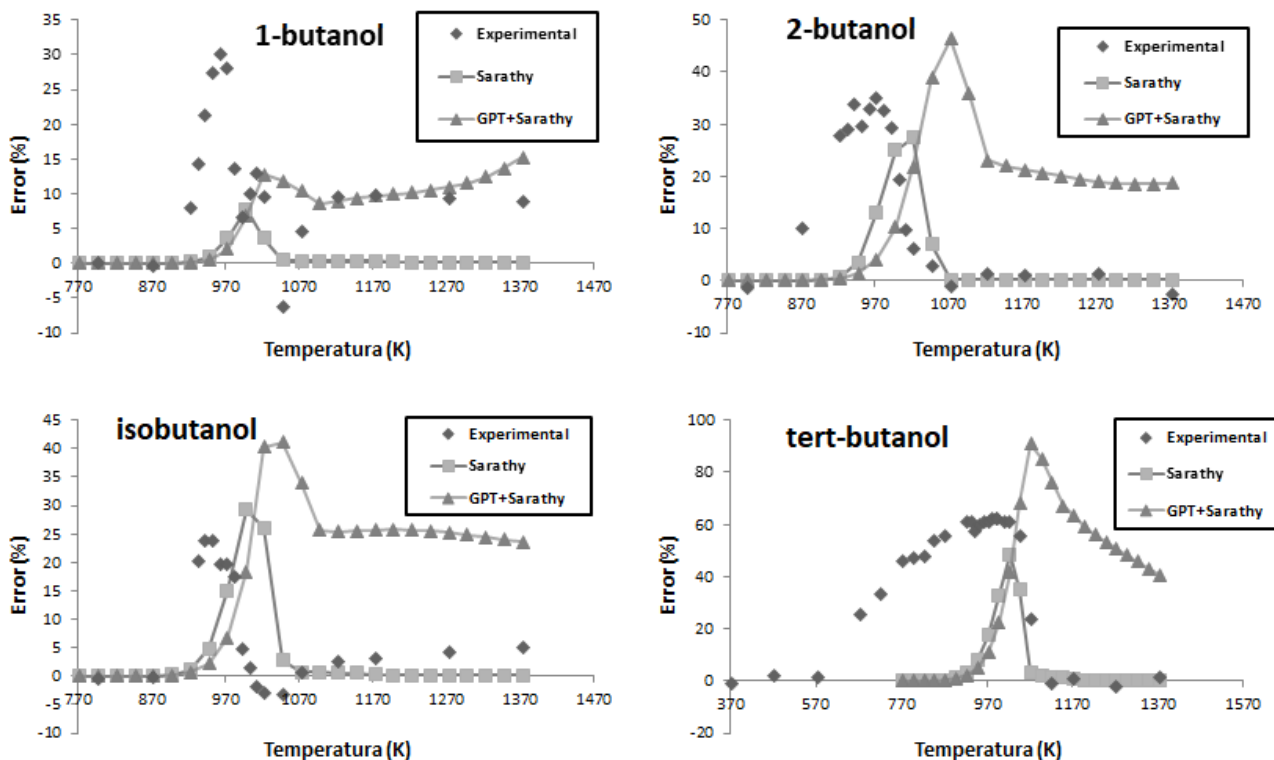


FIGURA 16. COMPARACIÓN DEL ERROR EN EL BALANCE DE CARBONO FRENTE A LA TEMPERATURA PARA CADA ISÓMERO DEL BUTANOL Y  $\lambda=10$ .

De la figura 16 pueden sacarse varias conclusiones:

- En la simulación del nuevo mecanismo (GPT+Sarathy), y para todos los isómeros del butanol, el error en el balance de carbono prevalece aun cuando la conversión del butanol es completa (a una temperatura de unos 1050 K, como puede verse en la figura 13). Esto implica que en este nuevo mecanismo de reacción los parámetros cinéticos no conducen a un comportamiento de combustión completa, ya que no se forma todo el  $\text{CO}_2$  que debería (estequiometría R.1), como puede apreciarse en la figura 14.
- El mecanismo de reacción de Sarathy et al. [6] se ajusta relativamente bien a los resultados experimentales, excepto para el caso del tert-butanol, donde la conversión del tert-butanol comienza a temperaturas menores de las predichas por la simulación del mecanismo. Esta afirmación también se ve confirmada por los resultados de la figura 11.

- Para la combustión del 2-butanol, el isobutanol y el tert-butanol, los errores en el balance de carbono, tanto experimentales como del modelo de Sarathy et al. [6], son muy altos a temperaturas cercanas a los 1000 K. Observando los resultados de las simulaciones realizadas con los dos mecanismos se han encontrado especies que presentan concentraciones elevadas y que no han sido analizadas en el estudio. Entre estas especies se encuentra el isobutileno ( $i\text{-C}_4\text{H}_8$ ), el isobutanal ( $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{CHO}$ ) y la acetona ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ).

Ante esta serie de resultados se ha precisado de un intento de corrección del nuevo mecanismo de reacción. Para ello hay que definir antes un par de conceptos que se describen en el siguiente apartado.

## 5.1 VELOCIDAD DE REACCIÓN Y ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD

El camino de reacción del butanol viene determinado por la contribución de cada reacción del mecanismo cinético a la velocidad neta de desaparición del butanol. Para el caso de una reacción de combustión, el reactivo de partida es el combustible y el producto final es, o bien el CO, o bien el  $\text{CO}_2$ .

El análisis de sensibilidad de una especie del mecanismo de reacción da un resultado cuantitativo de cómo afecta a la especie seleccionada un cambio en un determinado parámetro del modelo. En el caso de Chemkin®, la modificación consiste en duplicar el valor del factor pre-exponencial de una reacción química (ver la ecuación B7 del anexo B), y la respuesta da información cuantitativa sobre qué reacciones químicas afectan más a la concentración de la especie en cuestión.

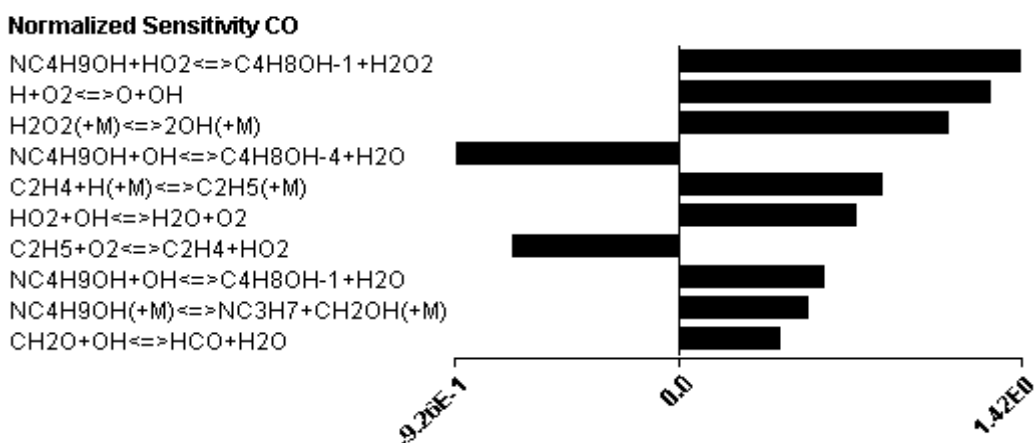


FIGURA 17. ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD PARA EL CO A 1000 K. EL REACTIVO DE PARTIDO ES EL 1-BUTANOL.

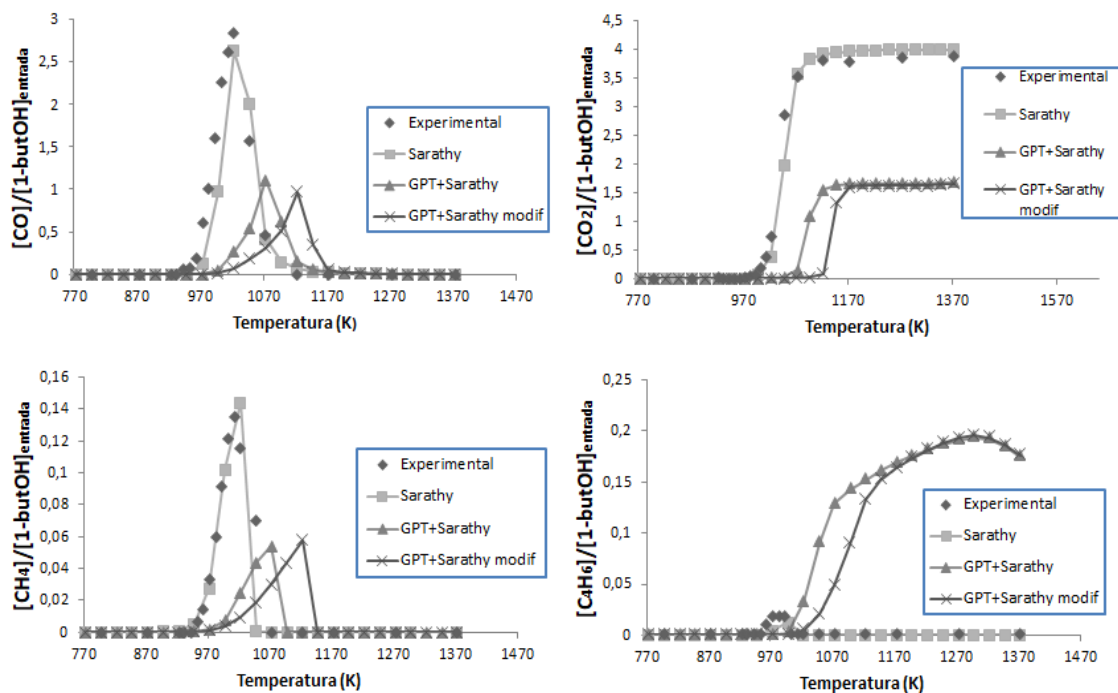
Para tratar de corregir el mecanismo, se ha analizado la sensibilidad del CO a la temperatura en que su concentración es de 10 ppm, a partir de una simulación del nuevo mecanismo creado. Esta temperatura es de 1000 K aproximadamente, y se escoge porque a esta temperatura el butanol ya ha empezado a convertirse y pueden detectarse la gran mayoría de especies del modelo. Cabe añadir que, como la velocidad de una reacción química depende de la temperatura, los resultados de sensibilidad y de velocidad de producción de especies (o caminos de reacción) también dependen de la temperatura.

En la figura 17 se observa un diagrama de sensibilidad del CO generado por Chemkin® en el punto final del reactor, es decir, a la salida. En las reacciones donde la barra avanza hacia la derecha, la reacción contribuye a formar CO; en las que la barra avanza hacia la izquierda, la reacción contribuye a consumirlo.

Las 10 reacciones que aparecen en la figura 17 han sido buscadas en el mecanismo de reacción y sus parámetros se han sustituido por los correspondientes al mecanismo de Sarathy et al. [6]. En el caso de las reacciones en las que participa la especie  $\text{NC}_4\text{H}_9\text{OH}$  (1-butanol), las reacciones han sido suprimidas del fichero, ya que en el mecanismo de reacción del GPT no se dispone de un *subset* para el butanol y sus isómeros.

Tras realizar estos cambios se ha vuelto a simular el nuevo mecanismo, pero los resultados no presentan mejoría. De hecho, las curvas de concentración de todas las especies se desplazan hacia mayores temperaturas en la gráfica “Concentración-Temperatura”, es decir, la conversión del 1-butanol se hace más lenta con la temperatura. Esto también es aplicable para el resto de isómeros del butanol, y para el resto de valores de  $\lambda$ . En la figura 18 se expone una comparación de la concentración de las especies de la figura 14 con las concentraciones resultantes al simular este nuevo mecanismo de reacción.





**FIGURA 18.** CONCENTRACIÓN DE ESPECIES PRODUCTO FRENTE A LA TEMPERATURA, PARA  $\Lambda=10$ . ARRIBA IZQUIERDA: MONÓXIDO DE CARBONO. ARRIBA DERECHA: DIÓXIDO DE CARBONO. ABAJO IZQUIERDA: METANO. ABAJO DERECHA: BUTADIENO.

Ante estos resultados, se decidió actuar sobre las reacciones que afectan en mayor medida a la conversión del 1-butanol. Esto se lleva a cabo en Chemkin® mediante el análisis de la velocidad de formación/desaparición del 1-butanol, como puede verse en la figura 19.

**Absolute Rate of Production NC4H9OH**

- NC4H9OH+OH $\rightleftharpoons$ C4H8OH-1+H2O
- NC4H9OH+OH $\rightleftharpoons$ C4H8OH-3+H2O
- NC4H9OH+OH $\rightleftharpoons$ C4H8OH-4+H2O
- NC4H9OH+OH $\rightleftharpoons$ C4H8OH-2+H2O
- NC4H9OH+HO2 $\rightleftharpoons$ C4H8OH-1+H2O2
- NC4H9OH+H $\rightleftharpoons$ C4H8OH-1+H2
- NC4H9OH+H $\rightleftharpoons$ C4H8OH-3+H2
- NC4H9OH(+M) $\rightleftharpoons$ C2H5+PC2H4OH(+M)
- NC4H9OH+H $\rightleftharpoons$ C4H8OH-2+H2
- NC4H9OH+O $\rightleftharpoons$ C4H8OH-3+OH
- NC4H9OH+O $\rightleftharpoons$ C4H8OH-1+OH
- NC4H9OH+OH $\rightleftharpoons$ PC4H9O+H2O
- NC4H9OH+H $\rightleftharpoons$ C4H8OH-4+H2
- NC4H9OH+O $\rightleftharpoons$ C4H8OH-2+OH
- NC4H9OH+O $\rightleftharpoons$ C4H8OH-4+OH
- NC4H9OH(+M) $\rightleftharpoons$ NC3H7+CH2OH(+M)
- NC4H9OH(+M) $\rightleftharpoons$ C4H8-1+H2O(+M)
- NC4H9OH(+M) $\rightleftharpoons$ CH3+C3H6OH(+M)
- NC4H9OH+HO2 $\rightleftharpoons$ C4H8OH-2+H2O2
- NC4H9OH+HO2 $\rightleftharpoons$ C4H8OH-3+H2O2
- NC4H9OH+HO2 $\rightleftharpoons$ C4H8OH-4+H2O2
- NC4H9OH+CH3 $\rightleftharpoons$ C4H8OH-1+CH4



**FIGURA 19.** ANÁLISIS DE VELOCIDAD DE FORMACIÓN PARA EL 1-BUTANOL, A 1000 K Y  $\Lambda=10$ .

El significado del diagrama de la figura 19 es análogo al de la figura 17. En este caso, a mayor longitud de la barra, mayor influencia tiene la correspondiente reacción sobre la formación o desaparición del 1-butanol.

El procedimiento ha sido el mismo que en el caso del análisis de sensibilidad. Cada una de estas reacciones ha sido suprimida del nuevo mecanismo de reacción descrito en el apartado 4.4.

Nuevamente, los resultados de la simulación no muestran mejoría. La mayoría de especies presentan el mismo comportamiento frente a la temperatura que las especies del nuevo mecanismo. Solo 2 especies de las 17 estudiadas presentan un comportamiento algo diferente, el CH<sub>4</sub> y el CO.

## 5.2 CAMINOS DE REACCIÓN

Para analizar las principales diferencias entre la reacción de oxidación de cada isómero del butanol, se han simulado en Chemkin® los caminos de reacción de los modelos. Se ha observado que los caminos de reacción del mecanismo de Sarathy et al. [6] y los del nuevo mecanismo desarrollado en el presente trabajo presentan idénticos resultados.

Los caminos de reacción representados constan de 10 especies constituidas por carbono, que son o bien especies estables, o bien radicales de corta vida media. Los caminos comienzan en el isómero del butanol correspondiente y acaban en CO<sub>2</sub>. Las flechas que unen dos especies indican que existe una reacción química cuya contribución a la velocidad de desaparición del isómero del butanol es muy grande. A mayor grosor de la flecha, mayor es la influencia de esa reacción. Todos los caminos de reacción han sido simulados a una temperatura de 1000 K y un valor de  $\lambda = 10$ .

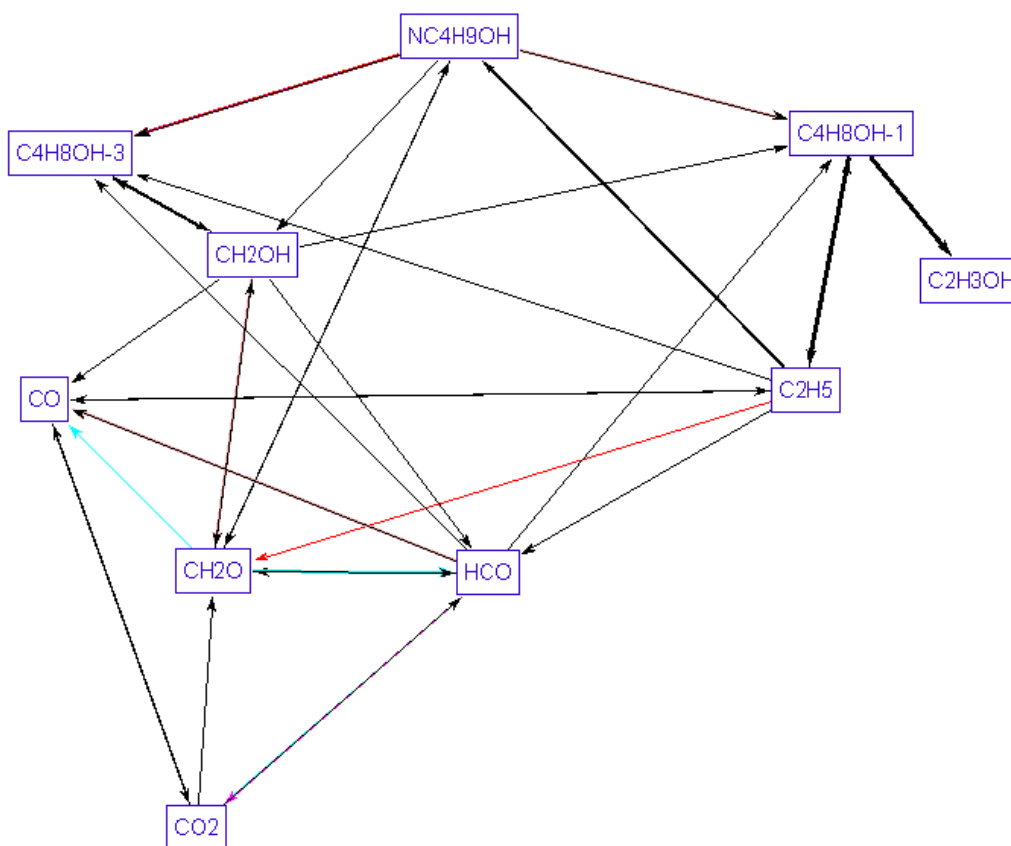
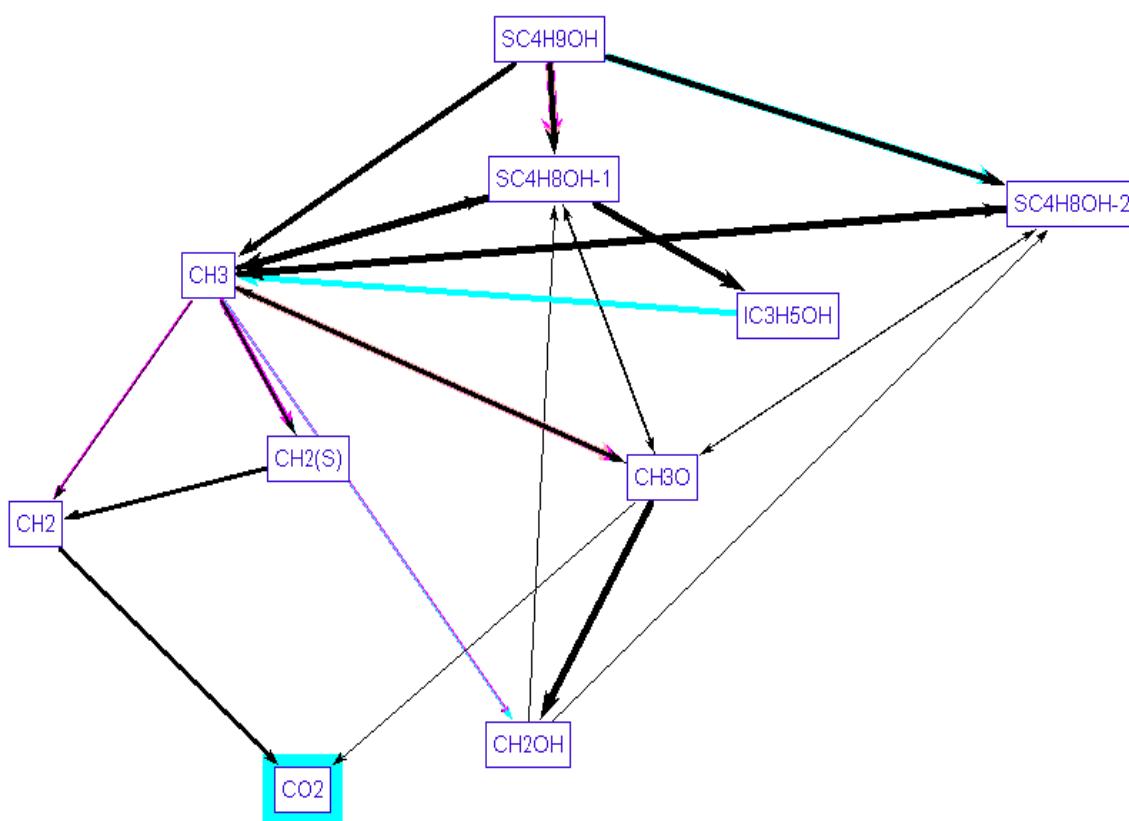


FIGURA 20. CAMINO DE REACCIÓN PARA LA OXIDACIÓN DEL 1-BUTANOL A UNA TEMPERATURA DE 1000 K Y  $\lambda=10$ .

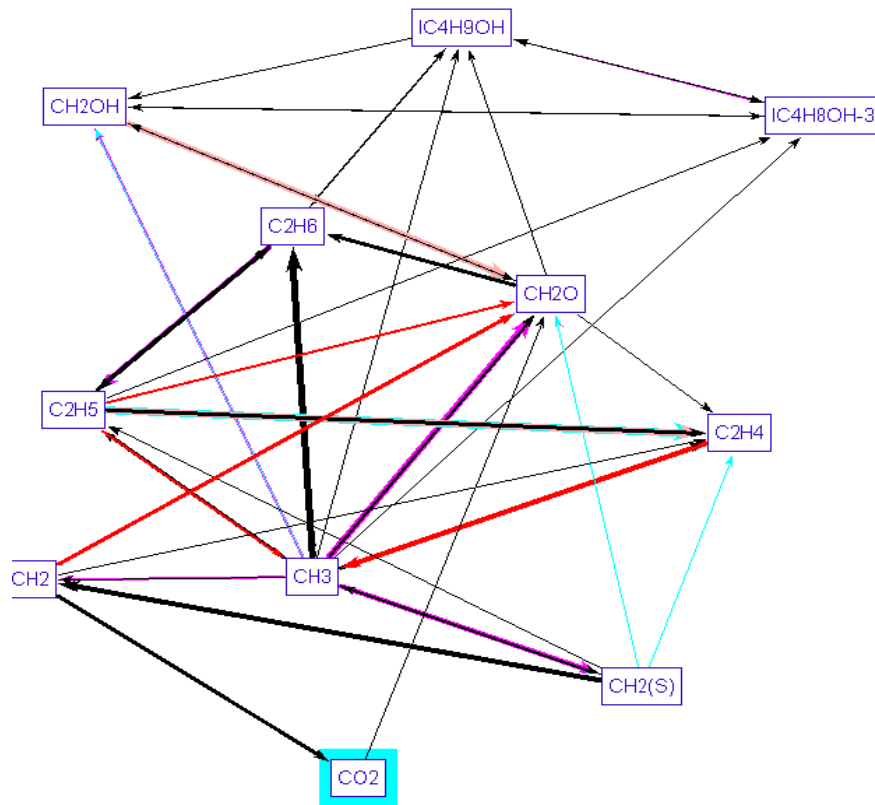
En la figura 20 puede observarse en el camino de reacción una de las especies estudiadas en este trabajo (además del CO y el CO<sub>2</sub>), el etenol o vinil alcohol (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>OH). Cabe destacar que el 1-butanol se descompone en un principio en los radicales hidroxibutil (3-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O, 1-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O), para acabar convirtiéndose en CO<sub>2</sub> a través del CO y del radical formil (HCO).

La representación del camino de reacción del 2-butanol puede verse en la figura 21. También en este caso el isómero se descompone en los radicales hidroxibutil, y en el radical metilo para este caso particular. Estas reacciones entre el 2-butanol y los radicales mencionados son las que más contribuyen en la conversión del 2-butanol a CO<sub>2</sub>.



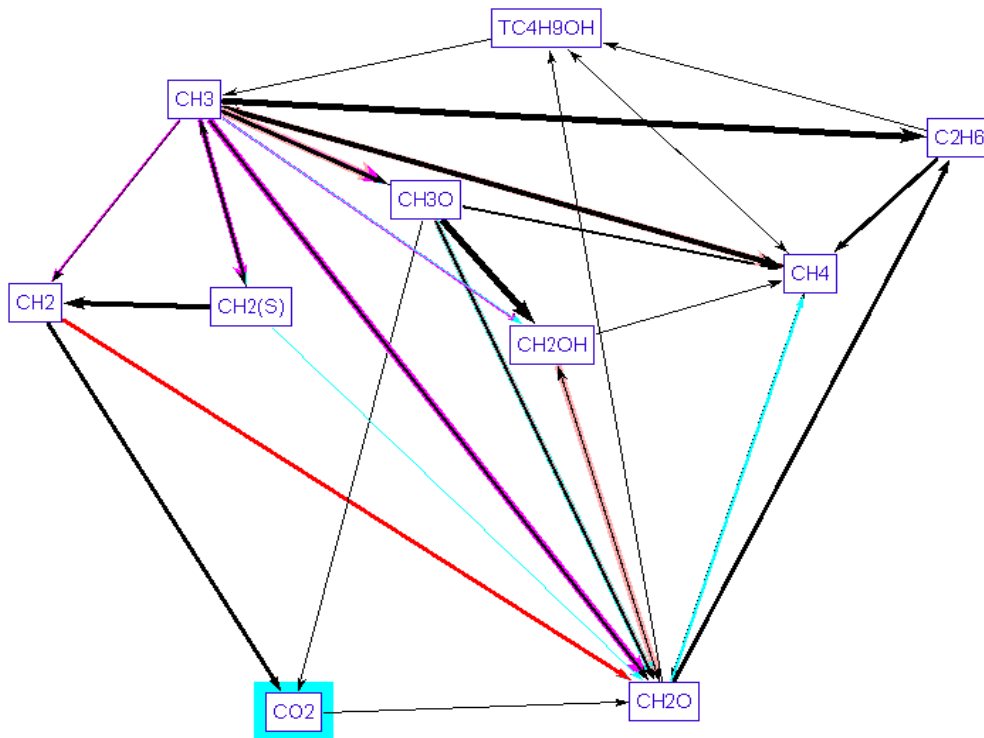
**FIGURA 21.** CAMINO DE REACCIÓN PARA LA OXIDACIÓN DEL 2-BUTANOL A UNA TEMPERATURA DE 1000 K Y  $\lambda=10$ .

El camino de reacción para el isobutanol se muestra en la figura 22. Es de destacar la presencia en el diagrama de tres especies estudiadas en este proyecto, el etano (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) y el formaldehído (CH<sub>2</sub>O), los cuales contribuyen en cierto grado a formar isobutanol, y el etileno, que reacciona para formar el radical metilo (CH<sub>3</sub>). Este radical metilo se acaba transformando en CO<sub>2</sub> tras convertirse en el radical metileno (CH<sub>2</sub>).



**FIGURA 22.** CAMINO DE REACCIÓN PARA LA OXIDACIÓN DEL ISOBUTANOL A UNA TEMPERATURA DE 1000 K Y  $\lambda=10$ .

Finalmente se representa el camino de reacción del tert-butanol en la figura 23. En este caso el metano ( $\text{CH}_4$ ) y el etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) tienen gran influencia sobre la velocidad de reacción neta; incluso contribuyen en pequeño grado a la formación de tert-butanol.



**FIGURA 23.** CAMINO DE REACCIÓN PARA LA OXIDACIÓN DEL TERT-BUTANOL A UNA TEMPERATURA DE 1000 K Y  $\lambda=10$ .

## 6. CONCLUSIONES

---

Se ha llevado a cabo el estudio de la oxidación de los isómeros del butanol por simulación en el software Chemkin®. Estas simulaciones se han configurado bajo las mismas condiciones correspondientes a los resultados experimentales obtenidos en el laboratorio del grupo GPT.

En función de la temperatura y del parámetro de exceso de aire estequiométrico ( $\lambda$ ) se han ido obteniendo las concentraciones de las principales especies del estudio, para la oxidación de cada isómero del butanol.

Las simulaciones se han realizado, en un principio, mediante los mecanismos de reacción de Sarathy et al. [6] y Cai et al. [7-10]. Comparando estos resultados con los experimentales se ha observado que las simulaciones con el mecanismo de Sarathy et al. [6] se ajustan mejor a los datos experimentales.

Tras seleccionar este mecanismo, se ha realizado un intento de adaptación del mecanismo validado del GPT descrito en el apartado 4.4, introduciendo los *subsets* del 1-butanol y sus isómeros del modelo de Sarathy et al. [6]. Sin embargo, los resultados de estas simulaciones no muestran mejoría respecto a los resultados obtenidos al simular los mecanismos de reacción de la bibliografía.

De todo lo comentado, se pueden exponer las siguientes deducciones:

- De los dos mecanismos de reacción de la bibliografía estudiados, se ha concluido que el de Sarathy et al. [6] se ajusta mejor a los resultados obtenidos experimentalmente.
- Cuanto mayor es la cantidad de aire introducido en el sistema (mayor valor de  $\lambda$ ), más rápidas son las conversiones de los isómeros del butanol con la temperatura, y mejor se ajustan los resultados experimentales a los simulados de los modelos de la bibliografía.
- El mecanismo de reacción de la oxidación del 1-butanol es el más conocido, por ser este compuesto el más estudiado de los cuatro isómeros hasta el momento [19-21,24-26], y esto se ve reflejado en la similitud entre resultados experimentales y simulados. Para el resto de isómeros, especialmente para el tert-butanol, estos resultados pueden ser contradictorios. Esto puede ser debido a que las cinéticas de reacción de la oxidación de estos compuestos aún no son completamente conocidas.
- La adaptación del submecanismo de los isómeros del butanol de Sarathy et al. [6] al mecanismo del GPT no ha generado mejorías en los resultados simulados. Habría que estudiar cada *subset* del mecanismo y la influencia que tiene en los resultados globales para solucionar este problema y poder implementar este nuevo mecanismo de reacción.
- Hay un determinado número de especies que influyen en gran medida en la velocidad de desaparición de los isómeros del butanol en las reacciones de oxidación. No se incluyen en esta lista las especies radicales porque son especies inestables y de vida media muy corta, lo cual no permite su cuantificación en un laboratorio. Estas especies son el formaldehído ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), el etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), el etileno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) y el monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ).

## 7. BIBLIOGRAFÍA

---

- [1] Marrodán, L., Millera, A., Bilbao, R., & Alzueta, M. U. (2014). High-pressure study of methyl formate oxidation and its interaction with NO. *Energy & Fuels*, 28(9), 6107-6115.
- [2] Marrodán, L., Monge, F., Millera, Á., Bilbao, R., & Alzueta, M. U. (2016). Dimethoxymethane oxidation in a flow reactor. *Combustion Science and Technology*, 188(4-5), 719-729.
- [3] Hubbert, M. K. (1949). Energy from fossil fuels. *Science*, 109(2823), 103-109.
- [4] Shafiee, S., & Topal, E. (2009). When will fossil fuel reserves be diminished?. *Energy policy*, 37(1), 181-189.
- [5] Cohn, D. R., Bromberg, L., & Heywood, J. B. (2006). Direct Injection Ethanol Boosted Gasoline Engines: Biofuel Leveraging For Cost Effective Reduction of Oil Dependence and CO<sub>2</sub> Emissions.
- [6] 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. *Combustion and Flame*, 156(4), 852-864.
- [7] Cai, J., Zhang, L., Zhang, F., Wang, Z., Cheng, Z., Yuan, W., & Qi, F. (2012). Experimental and kinetic modeling study of n-butanol pyrolysis and combustion. *Energy & Fuels*, 26(9), 5550-5568.
- [8] Cai, J., Yuan, W., Ye, L., Cheng, Z., Wang, Y., Zhang, L., Zhang, F., Li, Y. & Qi, F. (2013). Experimental and kinetic modeling study of 2-butanol pyrolysis and combustion. *Combustion and Flame*, 160(10), 1939-1957.
- [9] Cai, J., Yuan, W., Ye, L., Cheng, Z., Wang, Y., Dong, W., Zhang, L., Li, Y., Zhang, F. & Qi, F. (2014). Experimental and kinetic modeling study of i-butanol pyrolysis and combustion. *Combustion and Flame*, 161(8), 1955-1971.
- [10] Cai, J., Zhang, L., Yang, J., Li, Y., Zhao, L., & Qi, F. (2012). Experimental and kinetic modeling study of tert-butanol combustion at low pressure. *Energy*, 43(1), 94-102.
- [11] Nigam, P. S., & Singh, A. (2011). Production of liquid biofuels from renewable resources. *Progress in energy and combustion science*, 37(1), 52-68.
- [12] Dürre, P. (1998). New insights and novel developments in clostridial acetone/butanol/isopropanol fermentation. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 49(6), 639-648.
- [13] Weizmann, C. (1915). Improvements in the bacterial fermentation of carbohydrates and in bacterial cultures for the same. British patent, 4845.
- [14] Napoli, F., Olivieri, G., Russo, M. E., Marzocchella, A., & Salatino, P. (2010). Butanol production by *Clostridium acetobutylicum* in a continuous packed bed reactor. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 37(6), 603-608.
- [15] Jones, D. T., & Woods, D. R. (1986). Acetone-butanol fermentation revisited. *Microbiological Reviews*, 50(4), 484.

- [16] Van Geem, K. M., Pyl, S. P., Marin, G. B., Harper, M. R., & Green, W. H. (2010). Accurate high-temperature reaction networks for alternative fuels: butanol isomers. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(21), 10399-10420.
- [17] Lewis, D., Keil, M., & Sarr, M. (1974). Gas phase thermal decomposition of tert-butyl alcohol. *Journal of the American Chemical Society*, 96(14), 4398-4404.
- [18] Gu, X., Li, Q., Huang, Z., & Zhang, N. (2011). Measurement of laminar flame speeds and flame stability analysis of tert-butanol-air mixtures at elevated pressures. *Energy Conversion and Management*, 52(10), 3137-3146.
- [19] Veloo, P. S., Wang, Y. L., Egolfopoulos, F. N., & Westbrook, C. K. (2010). A comparative experimental and computational study of methanol, ethanol, and n-butanol flames. *Combustion and Flame*, 157(10), 1989-2004.
- [20] Liu, H., Lee, C. F., Huo, M., & Yao, M. (2011). Comparison of ethanol and butanol as additives in soybean biodiesel using a constant volume combustion chamber. *Energy & Fuels*, 25(4), 1837-1846.
- [21] Harper, M. R., Van Geem, K. M., Pyl, S. P., Marin, G. B., & Green, W. H. (2011). Comprehensive reaction mechanism for n-butanol pyrolysis and combustion. *Combustion and Flame*, 158(1), 16-41.
- [22] Dorado, M. D. P. (2001). Desarrollo y ensayo de nuevos biocombustibles para motores diesel procedentes de diversas semillas oleaginosas y de grasas vegetales usadas. Tesis doctoral. Universidad de Córdoba.
- [23] Rojas, N. Y. (2004). Revisión de las emisiones de material particulado por la combustión de diesel y biodiesel. *Revista de Ingeniería*, (20), 56-66.
- [24] Rakopoulos, D. C., Rakopoulos, C. D., Giakoumis, E. G., Dimaratos, A. M., & Kyritsis, D. C. (2010). Effects of butanol-diesel fuel blends on the performance and emissions of a high-speed DI diesel engine. *Energy Conversion and Management*, 51(10), 1989-1997.
- [25] Rakopoulos, C. D., Antonopoulos, K. A., Rakopoulos, D. C., Hountalas, D. T., & Giakoumis, E. G. (2006). Comparative performance and emissions study of a direct injection diesel engine using blends of diesel fuel with vegetable oils or bio-diesels of various origins. *Energy Conversion and Management*, 47(18-19), 3272-3287.
- [26] Rakopoulos, D. C., Rakopoulos, C. D., Papagiannakis, R. G., & Kyritsis, D. C. (2011). Combustion heat release analysis of ethanol or n-butanol diesel fuel blends in heavy-duty DI diesel engine. *Fuel*, 90(5), 1855-1867.
- [27] Bai, B., Chen, Z., Zhang, H., & Chen, S. (2013). Flame propagation in a tube with wall quenching of radicals. *Combustion and Flame*, 160(12), 2810-2819.
- [28] Zheng, M., Reader, G. T., & Hawley, J. G. (2004). Diesel engine exhaust gas recirculation--a review on advanced and novel concepts. *Energy Conversion and Management*, 45(6), 883-900.
- [29] Alzueta, M. U., Oliva, M., & Glarborg, P. (1998). Parabenzoquinone pyrolysis and oxidation in a flow reactor. *International Journal of Chemical Kinetics*, 30(9), 683-697.

- [30] Bilbao, R., Alzueta, M. U., Millera, A., & Cantín, V. (1995). Experimental study and modelling of the burnout zone in the natural gas reburning process. *Chemical Engineering Science*, 50(16), 2579-2587.
- [31] Giménez-López, J., Millera, A., Bilbao, R., & Alzueta, M. U. (2015). Interactions of HCN with NO in a CO<sub>2</sub> Atmosphere Representative of Oxy-fuel Combustion Conditions. *Energy & Fuels*, 29(10), 6593-6597.
- [32] Carstensen, H. H., & Dean, A. M. (2007). The kinetics of pressure-dependent reactions. *Comprehensive Chemical Kinetics*, 42, 101-184.
- [33] Yasunaga, K., Mikajiri, T., Sarathy, S. M., Koike, T., Gillespie, F., Nagy, T., Simmie, John M. & Curran, H. J. (2012). A shock tube and chemical kinetic modeling study of the pyrolysis and oxidation of butanols. *Combustion and Flame*, 159(6), 2009-2027.
- [34] Black, G., Curran, H. J., Pichon, S., Simmie, J. M., & Zhukov, V. (2010). Bio-butanol: Combustion properties and detailed chemical kinetic model. *Combustion and Flame*, 157(2), 363-373.
- [35] Getting started with Chemkin Pro. CHEMKIN-PRO, Reaction Design: San Diego, 2008.