



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
MECÁNICA – TERMOFLUIDOS

PROCESO DE IGNICIÓN DE HIDROCARBUROS Y BIOCOMBUSTIBLES A  
BAJAS TEMPERATURAS, ESTUDIO NUMÉRICO Y ANALÍTICO.

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:  
MARIO DÍAZ GONZÁLEZ

TUTORES PRINCIPALES  
DR. CESAR, TREVIÑO, TREVIÑO, FACULTAD DE CIENCIAS  
DR. JUAN CARLOS, PRINCE, AVELINO, ITVER TNM  
COMITÉ TUTOR  
DR. FEDERICO, MÉNDEZ, LAVIELLE, FACULTAD DE INGENIERÍA  
DR. RUBÉN, ÁVILA, RODRÍGUEZ, FACULTAD DE INGENIERÍA

MÉXICO, D. F. (MES EN QUE SE REALIZÓ EL EXAMEN) 2018

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: DR. MÉNDEZ LAVIELLE FEDERICO

Secretario: DR. ÁVILA RODRÍGUEZ RUBÉN

Vocal: DR. TREVIÑO TREVIÑO CESAR

1<sup>er.</sup> Suplente: DR. ASCANIO GASCA GABRIEL

2<sup>d o.</sup> Suplente: DR. JUAN CARLOS PRINCE AVELINO

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: FACULTAD DE INGENIERÍA CU UNAM

**TUTOR DE TESIS:**

DR. CESAR TREVIÑO TREVIÑO

-----  
**FIRMA**

*(Segunda hoja)*

*Al esfuerzo de un gran hombre,  
que a pesar de sus logros,  
se ha dedicado a aprender  
más allá de sus límites.*  
MARIO DÍAZ-GONZÁLEZ

# Agradecimientos

Me es grato reconocer a todas aquellas personas, que gracias a sus conocimientos, experiencia, dedicación y profesionalismo, confiaron en mi y me brindaron su apoyo incondicional, para la realización de este trabajo. No daré una lista interminable ¡por si alguno de ellos los olvido mencionar! simplemente les digo ¡gracias! muchas ¡gracias a todos!.

# Índice general

<b>SIMBOLOGÍA</b>	<b>1</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>2</b>
1.1. Características de los hidrocarburos y biocombustibles . . . . .	6
1.2. Aspectos cinéticos . . . . .	9
1.3. Reducción de mecanismos cinéticos . . . . .	14
1.4. Hipótesis de estado estacionario . . . . .	16
1.5. Hipótesis del equilibrio parcial . . . . .	17
1.6. Metodología . . . . .	18
1.7. Etapas generales para el desarrollo de la investigación . . . . .	18
<b>2. ESTADO DEL ARTE</b>	<b>21</b>
2.1. Proceso de ignición de alcanos a bajas temperaturas . . . . .	22
2.2. Etapa de ramificación a baja temperatura . . . . .	27
2.3. Proceso de ignición de n-butano . . . . .	27
2.4. Proceso de ignición de n-butanol . . . . .	34
<b>3. DESCRIPCIÓN DEL FENÓMENO</b>	<b>41</b>
3.1. Ecuaciones de conservación . . . . .	42
3.2. Ecuaciones de conservación de dimensión cero . . . . .	44
3.3. FlameMaster . . . . .	46

<b>4. ANÁLISIS DE RESULTADOS</b>	<b>49</b>
4.1. Mecanismo de reacción cinético de n-butano para bajas temperatura . . . . .	50
4.1.1. Comparación con los desarrollos experimentales . . . . .	51
4.1.2. Análisis de sensibilidad n-butano . . . . .	60
4.2. Mecanismo de reacción cinético de n-butanol a baja y alta temperatura . . . . .	63
4.2.1. Comparación con los desarrollos experimentales . . . . .	66
4.2.2. Análisis de sensibilidad n-butanol . . . . .	71
<b>5. LIBERACIÓN DE CALOR A BAJA TEMPERATURA</b>	<b>78</b>
5.1. Liberación de calor en la ignición a baja temperatura . . . . .	79
5.2. El mecanismo de reacción de n-butanol a baja temperatura . . . . .	80
5.3. Análisis del calor disponible a baja temperatura . . . . .	83
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>103</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>105</b>

# Prólogo

La realización de esta tesis doctoral titulada "Proceso de ignición de hidrocarburos y bio-combustibles a bajas temperaturas, estudio numérico y analítico" responde al interés científico del autor, a su curiosidad por aprender ms allá, y a su naturaleza de relacionar el conocimiento adquirido por otras áreas del conocimiento. En esta investigación, el lector encontrará un conjunto de etapas elementales de reacción química, asociadas a una reacción global, que forman lo que se conoce como mecanismo de reacción, el cual caracteriza el proceso de ignición del hidrocarburo n-butano y del bio-combustible 1-butanol, para la región de alta y baja temperatura. Estos mecanismos cinéticos reducidos, se obtuvieron resolviendo, las ecuaciones de conservación de dimensión cero, para sistemas de reacción multicomponentes, en mezcla homogénea aire-combustible, para un reactor adiabático, considerando la química de baja temperatura ampliamente aceptada por la comunidad científica. La simulación se llevó a cabo con la herramienta computacional de software libre FlameMaster; donde se formula las ecuaciones del sistema y resuelve usando algoritmos apropiados. Funciona utilizando los datos termodinámicos necesarios y comprobando relaciones de coherencia entre las reacciones química propuestas y sus especies. El criterio de ignición esta, determinado por el instante, donde la temperatura del sistema alcanza su valor máximo; aspecto conocido como "thermal runaway". Como parte del buen desarrollo de esta investigación y del interés de la comunidad científica; dio origen a la publicación de dos artículos científicos (A Reduced Kinetic Mechanism for the Combustion of n-Butanol; Model of the low temperature heat release and ignition of butanol), publicados en las revistas Energy & Fuels y Combustion Theory and Modelling.

# PROCESO DE IGNICIÓN DE HIDROCARBUROS Y BIOCOMBUSTIBLES A BAJAS TEMPERATURAS, ESTUDIO NUMÉRICO Y ANALÍTICO

por

Mario Díaz González

## Resumen

En el presente trabajo, se obtuvo un mecanismo cinético de reacción reducido para la ignición de n-butano y n-butanol en aire, a temperaturas entre 500 y 900 K, que se ajustó a los desarrollos experimentales reportados en la literatura: Shock Tube (ST), Rapid Compression Machine (RCM), Jet Stirred Reactor (JSR); aplicando la química detallada de baja temperatura y análisis numérico, usando la herramienta computacional FlameMaster. Para el n-butano, el esquema resultante de 18 reacciones corresponde a un mecanismo en cadena ramificada, generada por los radicales *s*-butyl ( $\text{SC}_4\text{H}_9$ ) y *p*-butyl ( $\text{PC}_4\text{H}_9$ ); el mecanismo reportó que el radical *s*-butil es el precursor de la ramificación, necesario para la ignición. Con relación al n-butanol, el esquema resultante de 14 reacciones corresponde a un mecanismo en cadena ramificada, activada por el radical  $\alpha$ -hydroxybutyl ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{OH-1}$ ). El mecanismo reportó, que este radical hydroxybutyl genera reacciones de competencia, entre la región de alta y baja temperatura; siendo esta característica el camino más adecuado para obtener un mecanismo cinético reducido, en este rango de temperatura. El mecanismo funciona para ignición a alta temperatura ( $T > 900$  K) y para flamas, lo que permite simular fenómenos reportados por otros autores, donde aplican mecanismos cinéticos detallados.



# PROCESS OF IGNITION OF HYDROCARBONS AND BIOFUELS AT LOW TEMPERATURES, NUMERICAL AND ANALYTICAL STUDY

by

Mario Díaz González

## Abstract

In the present work, a reduced reaction kinetic mechanism was obtained for the ignition of n-butane and n-butanol in air, at temperatures between 500 and 900 K, which was adjusted to the experimental developments reported in the literature: Shock Tube (ST), Rapid Compression Machine (RCM), Jet Stirred Reactor (JSR); applying the detailed chemistry of low temperature and numerical analysis, using the FlameMaster computational tool. For n-butane, the resulting scheme of 18 reactions corresponds to a branched chain mechanism, generated by the *s*-butyl ( $\text{SC}_4\text{H}_9$ ) and *p*-butyl ( $\text{PC}_4\text{H}_9$ ) radicals; the mechanism reported that the *s*-butyl radical is the precursor of branching, necessary for ignition. With regard to n-butanol, the resulting scheme of 14 reactions corresponds to a branched chain mechanism, activated by the  $\alpha$ -hydroxybutyl radical ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{OH}\cdot$ ). The mechanism reported, that this hydroxybutyl radical generates competition reactions, between the region of high and low temperature; this characteristic being the most suitable way to obtain a reduced kinetic mechanism, in this temperature range. The mechanism works for ignition at high temperature ( $T > 900$  K) and for flames, which allows to simulate phenomena less reported by other authors, where they apply detailed kinetic mechanisms.

# SIMBOLOGÍA

NO <sub>x</sub>	Óxidos de Nitrógeno
CO	Monóxido de Carbono
PM	Material particulado
HCCI	Ignición por Compresión de Carga Homogénea
MEP	Motor de Encendido Provocado.
MEC	Motor de Encendido por Compresión
RCCI	Encendido por Compresión Controlado por Reactividad
LTC	Combustión a Baja Temperatura
CFD	Dinámica de Fluidos Computacionales
NTC	Coefficiente Negativo de Temperatura
ST	Tubo de Choque
RCM	Máquina de Compresión Rápida
JSR	Reactor de Inyección Agitado
PIV	Velocimetría de Imagen de Partícula
CRV	Compresión del Volumen de Reacción
NC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	n-Butano
IC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	iso-Butano
R-OH	Formula general del los alcoholes
NC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	n-Butanol
GLP	Gas licuado de petróleo
X <sub><i>i</i></sub>	Fracción molar de la especie <i>i</i>
Y <sub><i>i</i></sub>	Fracción másica de la especie <i>i</i>
ω <sub><i>i</i></sub>	Velocidad de producción o consumo de la especie <i>i</i> (mol/m <sup>3</sup> s)
h <sub><i>i</i></sub>	Entalpía específica (J/g, J/mol)
H	Entalpía (J)
q	Calor específico (J/mol ó J/g)
Q	Calor (J)
S <sub><i>j</i></sub>	Coefficiente de sensibilidad

# Capítulo 1

## INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el diseño de nuevos motores viene determinado, por la búsqueda de mayor eficiencia de combustible, menores emisiones contaminantes (NO<sub>x</sub>, CO, PM) y por el uso de biocombustibles. Hasta el momento, existen dos tipos de soluciones, que permiten reducir las emisiones en un motor. Con las soluciones activas se interviene directamente en el proceso de combustión para reducir la formación de contaminantes o acelerar su destrucción, mientras que las soluciones pasivas, eliminan o retienen los contaminantes una vez producidos (trampas de partículas, catalizadores etc.); aunque algunos avances tecnológicos, como las válvulas con accionamiento electrónico y los motores con relación de compresión variable, parecen augurar una nueva generación de motores convencionales más limpios (Payri [2002]). Otra de las estrategias más esperanzadoras para la reducción de emisiones, enmarcada dentro de las soluciones activas, es la utilización de conceptos de combustión diferentes de los convencionales (Motores de Combustión Avanzada). Entre ellos cabe destacar la combustión por compresión con carga homogénea (HCCI), que pretende aprovechar las ventajas del MEP (Motor de Encendido Provocado) y del MEC (Motor de Encendido por Compresión). En este tipo de combustión, una mezcla pobre y homogénea de oxidante y combustible se comprime hasta que auto-enciende como consecuencia de las altas temperaturas y presiones alcanzadas en la cámara de combustión. Debido a la naturaleza de este nuevo concepto de combustión, se consigue reducir las emisiones de NO<sub>x</sub> y PM (Prince *et al.* [2008a,b]).

En estudios recientes, Kokjohn *et al.* [2011] han demostrado que la reactividad de la mezcla de combustibles, es altamente beneficiosa para la combustión controlada, especialmente en la determinación de las velocidades de combustión, y las emisiones. Para estudiar este comportamiento, el procedimiento empleado es una extensión de HCCI, donde es necesario controlar la ignición y combustión, lo que ha llevado al desarrollo de la técnica RCCI (Encendido de Compresión Controlado por Reactividad). RCCI utiliza dos o más combustibles con diferente reactividad, cantidades y tipos, que ayuda en la combustión controlada y proporciona características beneficiosas. Algunos aspectos clave incluyen temperaturas controladas (reduciendo las emisiones de NOx y PM), y mayor eficiencia. RCCI permite la optimización de HCCI, logrando un mejor control sobre la combustión, aumentando la eficiencia y reduciendo las emisiones. En el pasado, la operación de HCCI sufría de CO y emisiones de hidrocarburos no quemados, sin embargo, estudios recientes, han utilizando tiempos de ignición más largos para una mezcla adecuada a baja temperatura LTC (Low Temperature Combustion), logrando reducir significativamente la formación de NOx y hollín, (Bessonette *et al.* [2007]; Kokjohn *et al.* [2011]). Al implementar esta estrategia basada en gasolina, la combustión ha mostrado resultados prometedores debido a su resistencia a la autoignición, sin embargo, a condiciones de baja carga no logra la combustión donde el diésel resulta eficiente.

La forma de combustión RCCI, no solo ayuda a reducir las emisiones, sino que también elimina la necesidad de usar cualquier método posterior al tratamiento. Los emparejamientos de combustible para RCCI tienen muchas posibilidades; algunos que se han estudiado son gasolina-diesel y etanol-diesel (Kokjohn *et al.* [2011]). Al elegir adecuadamente la reactividad de las cargas de combustible, sus cantidades relativas, el tiempo y la combustión se pueden adaptar para lograr una potencia óptima de salida (eficiencia del combustible), a temperaturas y relaciones de equivalencia controladas (NOx y hollín). Las bajas temperaturas de combustión dan como resultado, reducción de NOx debido a la alta energía de activación de las reacciones de formación de NO.

Los sistemas de combustión como el HCCI (Encendido por compresión de carga homogénea), PCCI (Ignición de compresión de carga premezclada) y RCCI (Encendido por compresión con-

trolada por reactividad), que se basan en LTC (Combustión a Baja Temperatura), producen una mayor eficiencia operativa con emisiones significativamente bajas de CO, formación de NOx y hollín, se presentan como una alternativa al tradicional MEP y MEC, eliminando la necesidad de convertidores catalíticos. Para lograr tales emisiones, la comprensión de la química del combustible juega un papel importante en la determinación de las características de la combustión. En estos sistemas la autoignición ocurre a través de ciertas vías de reacción, que pueden caracterizarse por el rango de temperatura sobre el cual ciertas reacciones ocurren. Los diferentes combustibles exhiben diferentes grados de reacción dentro de ciertos rangos de temperatura, las reacciones generales que ocurren en un rango de temperatura dado son bastante similar entre los hidrocarburos combustibles y los biocombustibles (Saxena y Bedoya [2013]).

Sobre la base de la discusión anterior, está claro que las operaciones en los regímenes de los motores de combustión avanzados están significativamente influenciadas, por la cinética del combustible específico (hidrocarburo, biocombustible) a bajas temperaturas.

Teniendo en cuenta la naturaleza de la combustión HC-CI, como se ha comentado anteriormente; los fenómenos químicos tienen una importancia fundamental a baja temperatura. La disponibilidad de mecanismos cinéticos de reacción, para combustibles específicos, capaces de describir estos fenómenos, presenta un gran interés para los investigadores, (desde mecanismos cinéticos detallados, que describan con bastante exactitud las diferentes reacciones que suceden en un proceso de autoencendido; hasta modelos más simples como para ser utilizados en tiempo real).

El modelado y la simulación de estos fenómenos de combustión, están basados en la complejidad matemática de la física de los fluidos y en la cinética química de las especies que intervienen. Actualmente, el desarrollo de mecanismos cinéticos detallados integrales para la oxidación de hidrocarburos y bio-combustibles, ha centrado la atención en los aspectos de la química de la combustión, más importantes; por ejemplo, los fenómenos de ignición y la formación de contaminantes.

La simulación en diferentes áreas del conocimiento de la ingeniería, es una herramienta esencial tanto para el diseño y/o optimización de nuevos procesos, así como para el entendi-

miento de los fenómenos de transporte y cinéticos presentes en el sistema. En la actualidad la capacidad de los ordenadores, y el desarrollo del conocimiento en cinética química, han llevado a la disponibilidad de grandes mecanismos cinéticos detallados para muchos problemas. Estos mecanismos pueden contener desde varios cientos de especies, y hasta varios miles de etapas de reacción, donde por razones de cálculo, estos grandes mecanismos todavía no se pueden utilizar en simulaciones de dinámica de fluidos computacional especialmente 2D o 3D, donde el mecanismo aplicado típicamente puede requerir menos de un ciento de especies. Una de las barreras a la utilización de mecanismos cinéticos complejos es el tiempo de cómputo requerido para resolver las ecuaciones resultantes; cuantas más especies que se incluyen dentro del modelo químico, menor será la resolución que se pueden permitir en una arquitectura de hardware determinado. Asimismo, dentro de este tipo de mecanismos de gran tamaño, los procesos clave pueden ser enmascarados por la presencia de muchas etapas de reacción. De ello se desprende que cuando se trata de acoplar un modelo cinético químico con un modelo físico complejo, las dinámicas importantes del sistema químico deben ser representado de la manera más eficiente, es decir, con el menor número de variables posible. Por lo tanto, la reducción química del modelo se ha convertido en un área importante de la investigación como lo discuten varios autores. Un primer paso para reducir el tamaño de un mecanismo cinético, es identificar con enfoques conceptualmente simples, las especies y etapas de reacción que no necesitan ser incluidos, con el fin de predecir con precisión el objetivo simulado, para una aplicación particular. En este caso, el modelo reducido resultante, es todavía un esquema cinético que puede representarse por un número menor de etapas de reacción, y de las especies, en comparación con el esquema completo; típicamente tales enfoques logran reducciones en el número de especies de hasta uno a dos tercios del número original. Para algunas aplicaciones, esto puede ser suficiente, pero para los cálculos CFD, son a menudo necesario más reducciones. Posteriormente, otros enfoques pueden ser utilizados, para reducir el número de variables en el sistema de ecuaciones químicas de velocidad.

La importancia en la presente investigación es obtener un mecanismo de reacción cinético reducido, que caracterice el proceso de ignición del hidrocarburo "n-butano" del biocombustible

”n-butanol”; que eventualmente pueda ser acoplado al modelado de procesos de combustión, ayudando a identificar la interacción entre las principales especies involucradas.

## 1.1. Características de los hidrocarburos y biocombustibles

Los hidrocarburos son compuestos químicos, que contienen sólo carbono e hidrógeno; se dividen en dos clases: hidrocarburos alifáticos o de cadena lineal y aromáticos o cíclicos. Los hidrocarburos de cadena lineal, incluyen tres clases de compuestos: alcanos, alquenos y alquinos. Los alcanos mostrados en las Figuras 1-1 y 1-2, son hidrocarburos saturados por contener sólo enlaces simples carbono-carbono; los alquenos y alquinos son hidrocarburos no saturados, por contener enlaces carbono-carbono, dobles y triples respectivamente.

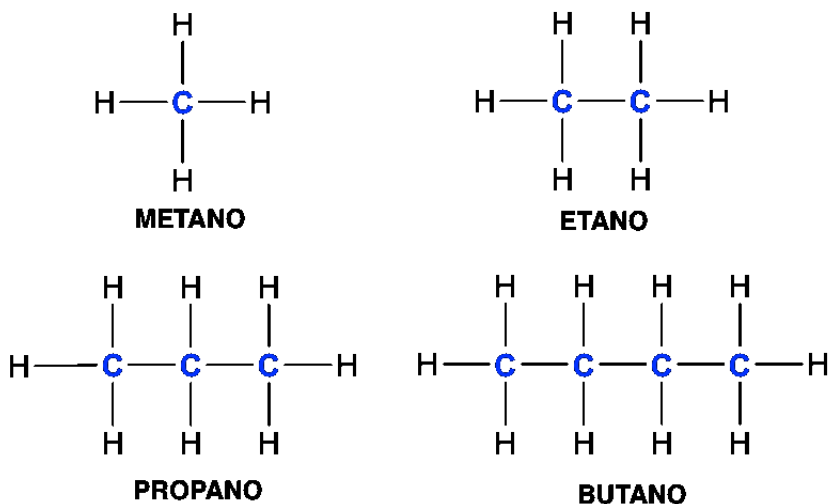


Figura 1-1: Primeros cuatro miembros de la familia de los alcanos.

En química orgánica, el grupo funcional, es el átomo o grupos de átomos, que definen la estructura de una familia particular de compuestos orgánicos, y así determinan sus propiedades (Figura 1-3); es decir cada clase de compuesto exhibe propiedades fisicoquímicas semejantes, como resultado de tener un grupo funcional común. Los alcoholes se definen por la presencia de un grupo funcional hidroxilo (-OH), unido a uno de los átomos de carbono.

Las características de la oxidación del n-butano, es de principal interés en materia de com-

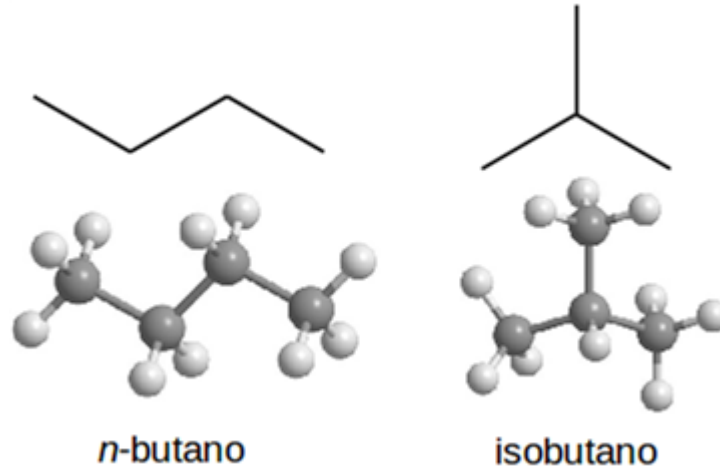


Figura 1-2: Isómeros estructurales del butano,  $\text{NC}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{IC}_4\text{H}_{10}$ .

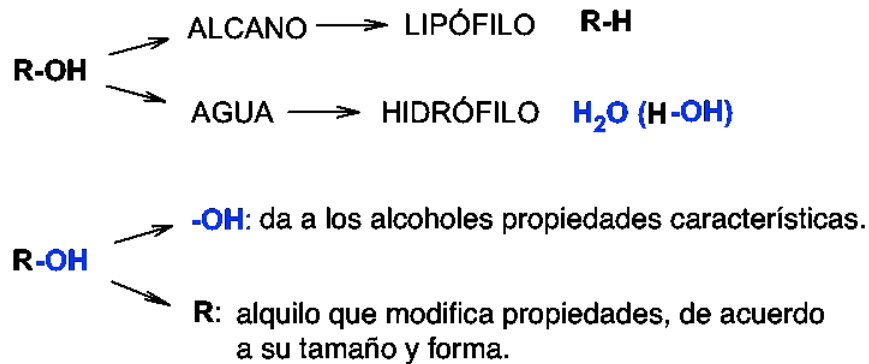


Figura 1-3: Propiedades físicas de los alcoholes, R-OH.

bustión; este alcano, es un hidrocarburo combustible bastante simple, que exhibe características de combustión similares a los hidrocarburos combustibles más usados complejos. Además de ser un componente de la gasolina, el n-butano se utiliza para controlar la volatilidad del producto final; comprende alrededor del 6-8 % en volumen en la gasolina, y es el segundo mayor componente detrás de isopentano. El gas licuado de petróleo (GLP), que es una mezcla de butano y propano en una relación típica de 60/40, es una alternativa a la gasolina en los vehículos de motor. Debido a la importancia de este hidrocarburo, se han publicado varios estudios realizados para determinar el comportamiento de la ignición de n-butano para altas y bajas temperaturas, de forma experimental y numérica.



Tabla 1-1: Propiedades de combustibles convencionales y biocombustibles.

Formula molecular	Diesel	Gasolina	1-Butanol	Etanol
	C <sub>12</sub> -C <sub>25</sub>	C <sub>4</sub> -C <sub>12</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
Número de cetano	40-55	0-10	17-25	8
Número de octanos	20-30	80-99	92	108
Contenido de O <sub>2</sub> (% en peso)	-	-	21.6	34.8
Densidad (g/cm <sup>3</sup> a 20 °C)	0.82-0.86	0.72-0.78	0.808	0.790
Temperatura de ignición (°C)	200-220	300	343	434
Poder calórico inferior (MJ/kg)	42.5	42.7	35.1	26.8
Punto de ebullición (°C)	180-370	25-215	117.7	78.4
Relación estequiométrica	14.3	14.7	11.21	9.02
Calor latente (kJ/kg a 25 °C)	270	380-500	581.4	904
Límites de flamabilidad (% volumen)	1.5-7.6	0.6-8	1.4-11.2	4.3-19
Presión de saturación (kPa a 38 °C)	1.86	31.01	2.27	13.8
Viscosidad (mm <sup>2</sup> /s a 40 °C)	1.9-4.1	0.4-0.8 <sup>20 °C</sup>	2.63	1.08

El butanol tiene una molécula de cuatro carbonos, donde estos átomos se puede agrupar en una estructura de cadena lineal o ramificada, lo que resulta en propiedades diferentes. Existen diferentes isómeros, basado en la ubicación de la estructura de la cadena de carbono y grupo funcional -OH. El n-butanol, también mejor conocido como 1-butanol, tiene una estructura de cadena lineal con el -OH en el carbono terminal. El 2-butanol, también conocido como sec-butanol, es también un alcohol de cadena lineal, pero con el grupo OH en un carbono interno. El iso-butanol es un isómero ramificado con el grupo OH en el carbono terminal y ter-butanol se refiere al isómero ramificado con el grupo OH en un carbono interno. Todos estos isómeros de butanol, se pueden producir a partir de combustibles fósiles por diferentes métodos. Pero butanol producido a partir de biomasa por lo general asume una estructura de la molécula de cadena lineal, n-butanol Jin *et al.* [2011]. Con relación a los isómeros antes mencionados, existe una forma muy popular de identificar las posiciones relativas de los átomos de carbono a los grupos funcionales, usando letras griegas, en lugar de números; esto es, al átomo de carbono donde este el grupo hidroxilo será carbono  $\alpha/1$ , y junto a este, será el carbono  $\beta/2$ , y así de forma sucesiva,  $\gamma/3$  y  $\delta/4$ . En la Figura 1.4 se muestra la energía de enlace carbono hidrogeno para cada uno de los isómeros del butanol; que en el caso del 1-butanol, C-H:  $O > \delta > \beta > \gamma > \alpha$ .

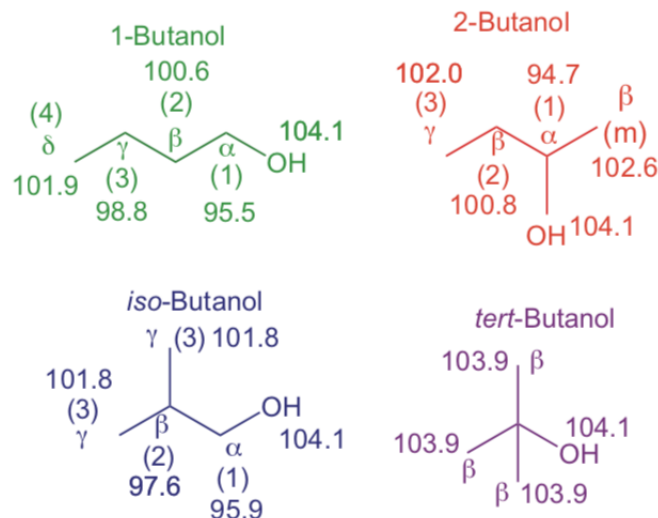


Figura 1-4: Energías de enlace C-H para los isómeros de butanol, en kcal.

## 1.2. Aspectos cinéticos

Una reacción química, expresa la transformación de una o varias especies, conocidas como reactivos, en otras distintas llamadas productos, mediante la creación y destrucción de enlaces químicos. En el estudio de estas transformaciones, existen dos factores a tener en cuenta: la espontaneidad y la rapidez. La espontaneidad mide la probabilidad de que una reacción ocurra y la extensión en la que se produce, mientras que la rapidez mide la evolución de la reacción con el tiempo. Dos diferentes ramas de la físico-química estudian cada uno de estos aspectos: la termodinámica estima el grado de espontaneidad y la cinética química estudia la velocidad de las reacciones químicas.



La expresión anterior representa una reacción química general, en la que dos reactivos,  $aA$  ( $a$  moles de  $A$ ) reaccionan con  $bB$  ( $b$  moles de  $B$ ) producen dos productos  $cC$  ( $c$  moles de  $C$ ) y  $dD$  ( $d$  moles de  $D$ ) de forma irreversible. La velocidad de conversión  $r_j$  mide la cantidad de sustancia que ha reaccionado por unidad de tiempo; se añade el signo negativo si se consume

reactivos y positivo si existe formación de productos.

$$r_j = -\frac{1}{a} \frac{dN_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dN_B}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dN_C}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dN_D}{dt} \quad (1-2)$$

La ecuación 1.2 permite calcular  $r_j$ , donde  $N$  indica el número de moles de un compuesto. Dado que la velocidad de conversión depende del tamaño del sistema, es habitual utilizar la velocidad de conversión por unidad de volumen  $V$  o velocidad de progreso de una reacción  $r_q$  (ecuación 1.3).

$$r_q = \frac{r_j}{V} = \frac{1}{V} \left( -\frac{1}{a} \frac{dN_A}{dt} \right) \quad (1-3)$$

Si se considera un sistema donde el volumen es constante o varía una cantidad despreciable, éste puede incluirse en la derivada llegando a la ecuación 1.4, donde  $[A]$  es la concentración  $\left(\frac{N_A}{V}\right)$  de la especie  $A$ .

$$r_q = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} \quad (1-4)$$

Por otra parte, en una reacción elemental, la velocidad de reacción es proporcional al número de colisiones entre los reactivos por unidad de volumen, (a su concentración). Por lo tanto,  $r_q$  se puede expresar por la ecuación 1.5, donde  $k$  es la constante cinética de la reacción.

$$r_q = k [A]^a [B]^b$$

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k [A]^a [B]^b \quad (1-5)$$

Sin embargo, el desarrollo anterior, sólo es válido al considera una reacción elemental irreversible, por lo que resulta necesario generalizar la expresión 1.6 para una reacción reversible.



Para calcular la variación de la concentración de una especie con el tiempo para el caso reversible, se deben tener en cuenta los dos sentidos de la reacción mediante la consideración de una velocidad de reacción en sentido directo o hacia adelante (forward)  $r_f = k_f [A]^a [B]^b$  y una

en sentido inverso o hacia atrás (backward)  $r_b = k_b [C]^c [D]^d$ . Por lo tanto, para calcular la evolución de concentración para la especie  $A$  se utiliza la expresión 1.7.

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = - \left( \frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} \right)_f + \left( \frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} \right)_b \quad (1-7)$$

$$\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k_f [A]^a [B]^b - k_b [C]^c [D]^d = r_f - r_b \quad (1-8)$$

Para el cálculo de las velocidades de formación y destrucción de las especies resulta necesario conocer una expresión adecuada para las constantes cinéticas. Éstas dependen de la temperatura y de la presión, aunque la dependencia con la presión es pequeña y generalmente no se tiene en cuenta. Arrhenius demostró que se puede ajustar la variación de la constante cinética en función de la temperatura por medio de una expresión exponencial (ecuación 1.9), donde  $A$  representa el factor pre-exponencial,  $E_a$  es la energía de activación y  $R$  es la constante universal de los gases.

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1-9)$$

El valor de la constante  $E_a$ , se puede interpretar como la energía de repulsión que existe entre dos moléculas que deben vencer, para formar el complejo activado previo a la formación de productos. Dicha energía se suele interpretar de forma sencilla como energía de activación de Arrhenius. La otra constante característica del proceso (el factor pre-exponencial  $A$ ) representa la probabilidad de que las especies choquen. La dependencia de  $A$  con la temperatura se puede cuantificar, según indica la teoría del estado de transición Levenspiel [2002], por la expresión 1.10, donde  $C$  y  $m$  son constantes. Las variaciones de  $E_a$  respecto a la temperatura son demasiado pequeñas para ser detectadas de forma experimental, por lo que se suele utilizar un valor promedio y constante.

$$A = C \times T^m \quad (1-10)$$

Teniendo en cuenta la dependencia del factor pre-exponencial con la temperatura, la constante cinética se puede expresar por medio de la ecuación 1.10, expresión que se conoce como ecuación de Arrhenius modificada y que es la más ampliamente utilizada en el estado del arte para mostrar

valores cinéticos de reacciones.

$$k = C \times T^m e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1-11)$$

Las expresiones anteriores son válidas para reacciones elementales. La oxidación de una molécula compleja, como las que se encuentran en los combustibles analizados en esta investigación, no se puede describir con una sola reacción elemental sino por un conjunto de ellas que ocurren simultáneamente y que describen la conversión del combustible en los productos de la combustión a través de la formación de productos intermedios. Este conjunto de reacciones elementales se conoce como mecanismo de reacción el cual es de mayor interés para la simulación del proceso de combustión de hidrocarburos y biocombustibles. Como en un mecanismo cinético son varias las reacciones en las que aparece una especie determinada; para calcular la evolución de la concentración de ésta con el tiempo es necesario incluir el efecto de todas las reacciones, por lo que resulta necesario generalizar la expresión 1.11. A continuación se muestran las principales expresiones de interés aplicables a un mecanismo cinético con  $I$  especies y  $J$  reacciones, teniendo en cuenta que cada reacción elemental que forma parte de él se representa por la reacción 1.12, donde  $x_i$  es el símbolo químico de la especie  $i$ ,  $v_{ij}$  y  $w_{ij}$  son los coeficientes estequiométricos de la especie  $i$  en la reacción  $j$  en el sentido directo e inverso respectivamente, y  $k_{f_j}$  y  $k_{b_j}$  son las constantes cinéticas del sentido directo e inverso.



Tomando en cuenta la nomenclatura utilizada en la reacción 1.12, se puede expresar la velocidad de progreso de una reacción  $j$  según la expresión.

$$r_{q_j} = k_{f_j} \prod_{i=1}^I [x_i]^{v_{ij}} - k_{b_j} \prod_{i=1}^I [x_i]^{w_{ij}} = r_{q_{f_j}} - r_{q_{b_j}} \quad (1-13)$$

En las reacciones elementales la molecularidad representa el número de moléculas que intervienen en la reacción, y se ha encontrado que puede valer uno, dos y, en ocasiones, tres Levenspiel [2002]. En algunas reacciones, como las reacciones trimoleculares de recombinación

de radicales (por ejemplo la recombinación de oxígeno atómico para formar oxígeno molecular  $O+O+M \rightarrow O_2+M$ ), es necesario el choque de una molécula de cualquier especie de las presentes en la mezcla, llamada tercer cuerpo e identificada como M de forma genérica, que atrapa la energía liberada en la reacción y la transforma en energía cinética. La presencia de M debe ser tomada en cuenta mediante la ecuación 1.14, donde  $\varepsilon_{ij}$  representa la eficiencia de la especie  $i$  en la reacción  $j$ . Dicha eficiencia es una medida de la probabilidad que tiene una determinada especie  $x_i$  para actuar como tercer cuerpo comparada con la del resto de especies presentes en la mezcla.

$$r_{q_j} = \left( \sum_{i=1}^I \varepsilon_{ij} [x_i] \right) \left( k_{f_j} \prod_{i=1}^I [x_i]^{v_{ij}} - k_{b_j} \prod_{i=1}^I [x_i]^{w_{ij}} \right) \quad (1-14)$$

Existen reacciones bimoleculares y trimoleculares en las que la constante cinética, además de depender de la temperatura, también lo hace de la presión como, por ejemplo, la reacción de recombinación del radical metilo para formar etano  $CH_3+CH_3(+M) \rightarrow C_2H_6(+M)$ . En el límite de baja presión es necesaria la colisión de un tercer cuerpo para que esta reacción se produzca mientras que en el límite de alta presión no lo es, lo que se suele describir con la notación (+M). La constante cinética de este tipo de reacciones, aumenta con la concentración del tercer cuerpo o, lo que es lo mismo, aumenta con la presión. A baja presión la constante cinética viene dada por  $k_0[M]$ , mientras que a alta presión es igual a  $k_\infty$ . Cada una de ellas depende de la temperatura por medio de una expresión tipo Arrhenius, como muestran las ecuaciones 1.9 y 1.11. La constante cinética en la región intermedia entre el límite de baja y alta presión es función de la temperatura, la presión y de  $k_0$  y  $k_\infty$ . Con relación a reacciones elementales definidas como reversible dentro de un esquema cinético, hay ocasiones en las que sólo se conocen los valores de las constantes cinéticas (factor pre-exponencial, exponente de la temperatura y energía de activación) para uno de los sentidos de la reacción, por lo que es necesario estimar el valor de la constante cinética para el sentido inverso. Para ello se pueden utilizar los valores de constantes de equilibrio, habitualmente tabulados en referencias bibliográficas. En el estado de equilibrio las velocidades de reacción en sentido directo e inverso deben ser iguales, por lo que  $r_{q_j} = 0$ . Despejando de la ecuación 1.11, se puede establecer una relación entre la constante

cinética de la reacción directa  $k_{f_j}$  y la de la reacción inversa  $k_{b_j}$  a partir de la constante de equilibrio referida a las concentraciones. Finalmente, si se conoce la velocidad de progreso de todas las reacciones elementales de un mecanismo cinético, es posible calcular la tasa neta de producción de cada una de las especies  $\omega_i$  (ecuación 1.15), parámetro que mide la variación de concentración de una especie con el tiempo.

$$\omega_i = \frac{d[x_i]}{dt} = \sum_{j=1}^J (w_{ij} - v_{ij}) r_{q_j} \quad (1-15)$$

### 1.3. Reducción de mecanismos cinéticos

Los mecanismos cinéticos utilizados para el estudio de la combustión de hidrocarburos y biocombustibles, han evolucionado desde los esquemas más sencillos, cuyo principal objetivo era la descripción de algunos fenómenos macroscópicos, hasta los mecanismos detallados que, además, pretenden describir cuantitativamente la evolución de la concentración de algunas especies bajo condiciones determinadas. Esta evolución es fruto de una mejor comprensión de los fenómenos involucrados en un proceso de combustión, gracias a multitud de trabajos experimentales y teóricos, junto con el desarrollo de herramientas computacionales cada vez más potentes. De hecho, en la actualidad existen programas específicos para el desarrollo de nuevos mecanismos de reacción a partir de un mecanismo base y del conjunto de reglas que rigen un proceso de combustión (Chinnick *et al.* [1988], Ranzi *et al.* [1995], Glaude *et al.* [2000]). No obstante, el elevado tamaño de los mecanismos detallados disponibles (por ejemplo, el mecanismo de isómeros de butanol propuesto recientemente por Grana *et al.* [2010], incluye 300 especies y 7000 reacciones) multiplica extraordinariamente los requerimientos de cálculo necesarios para resolver incluso un problema sencillo. Por ello, y teniendo en cuenta la potencia de los ordenadores actuales, es inviable el uso de mecanismos detallados junto con modelos que describan detalladamente las leyes que gobiernan el movimiento de los fluidos (modelos multizona, códigos CFD, etc.), es decir, que sean capaces de representar un problema de combustión específico de forma realista. Como consecuencia de ello, es imprescindible el desarrollo de técnicas de re-

ducción que proporcionen mecanismos más esquemáticos a partir de los mecanismos detallados manteniendo su capacidad predictiva, para ajustar los resultados modelados con los obtenidos de forma experimental. Diversos grupos de investigación han utilizado habitualmente, el análisis de sensibilidad y de reacciones, para la reducción de mecanismos y comprender mejor la cinética química involucrada en la combustión, es decir, el papel de cada uno de los elementos (especies y reacciones) sobre el proceso. El objetivo de un análisis de sensibilidad es evaluar la relación entre un parámetro de entrada de un sistema y una salida del mismo. Esta relación se cuantifica con el coeficiente de sensibilidad  $S$ , definido con la expresión 1.16, siendo  $F$  la variable de salida del sistema y  $\alpha$  el parámetro a estudiar.

$$S = \frac{\partial F}{\partial \alpha} \quad (1-16)$$

Si el sistema analizado alberga un proceso de combustión, se suele considerar como salida del mismo la evolución de la temperatura o la de la concentración de alguna de las especies que interviene en dicho proceso. También es bastante común seleccionar alguna otra variable que identifique a algún proceso de combustión determinado, como la velocidad de flama, que caracteriza a las deflagraciones premezcladas, o el tiempo de retraso, que hace lo propio con los procesos de autoencendido. Si el objetivo es profundizar en los aspectos cinéticos del proceso, se suelen analizar los parámetros cinético-químicos del mecanismo de oxidación involucrado, es decir, los coeficientes de Arrhenius, y concretamente el factor pre-exponencial  $A$ . En el caso de la combustión con carga homogénea HCCI es interesante analizar la influencia de la cinética sobre el proceso de autoencendido, por lo que la variable de salida más apropiada, es el tiempo de retraso a la combustión  $t_{ig}$  y la ecuación 1.16 se convierte en la ecuación 1.17.

$$S = \frac{\partial t_{ig}}{\partial A} \quad (1-17)$$

Teniendo en cuenta, que las reacciones elementales que forman parte del mecanismo evaluado pueden tener valores de  $A$  que difieren en varios órdenes de magnitud, es conveniente adimensionalizar la ecuación 1.17, con el valor absoluto de  $t_{ig}$  y  $A$ , por lo que se llega a la ecuación



1.18, en la que  $s_j$  es el coeficiente de sensibilidad adimensionalizado de la reacción  $j$  y  $A_j$  su factor pre-exponencial.

$$s_j = \frac{A_j}{t_{ig}} \frac{\partial t_{ig}}{\partial A_j} \quad (1-18)$$

Para una reacción irreversible, un valor de  $s_j$  negativo implica, que la reacción promueve alguno de los caminos de reacción que conducen a la ignición, mientras que si es positivo la reacción promueve un camino de reacción alternativo que no conduce a la ignición y, por lo tanto, disminuye la reactividad de la mezcla. Si la reacción elemental es reversible,  $s_j$  negativos indican que el sentido directo favorece el autoencendido, mientras que con  $s_j$  positivos es el sentido inverso el que lo favorece.

## 1.4. Hipótesis de estado estacionario

El planteamiento general que describen un sistema reactivo da lugar a un sistema de ecuaciones que puede ser extraordinariamente complejo, sobre todo cuando los mecanismos de reacción tienen un número grande de reacciones elementales y de especies. Por la complejidad de los problemas, en muchos casos se sigue recurriendo al planteamiento de una reacción global para la descripción del proceso que se esté estudiando, utilizando una expresión para la constante de reacción como la que indica la ley de Arrhenius; este puede ser el caso del estudio de algunos procesos de combustión. Sin embargo, este procedimiento no se puede aplicar a todos los procesos, así, por ejemplo, el estudio de la formación de contaminantes requiere del estudio y uso de los mecanismos de reacción. Por esta razón, en los casos en que proceda, se aplican unas hipótesis que simplifican notablemente el problema sin perder rigurosidad.

La hipótesis de estado estacionario se aplica a una especie intermedia, cuya velocidad de producción y de consumo son muy altas, de modo que se consume prácticamente en el mismo instante y en el mismo punto en los que se produce. Además, no sólo, el tiempo de producción y consumo tienen que ser muy pequeños, sino que tienen que ser mucho menor que los tiempos asociados a los fenómenos de transporte. En realidad, es necesario únicamente que la velocidad de consumo sea muy alta, ocurriendo en la práctica que, las especies a las que se les puede

aplicar la hipótesis de estado estacionario se producen mediante una reacción elemental muy lenta y se consumen mediante una reacción elemental muy rápida.

Cuando una especie intermedia le ocurre lo descrito en el párrafo anterior, la concentración de la especie va a ser muy pequeña comparada con la de las otras especies, y su variación temporal se puede considerar nula ya que la velocidad de producción y de consumo de la especie van a ser prácticamente iguales. Al aplicar la hipótesis de estado estacionario, lo que ocurre es que se reduce el sistema de ecuaciones diferenciales de conservación de las especies.

## 1.5. Hipótesis del equilibrio parcial

En la mayoría de los procesos de combustión existen reacciones muy rápidas y reacciones muy lentas. Las primeras suelen serlo en los dos sentidos ( $k_f$ ,  $k_b$ ) y son las que permiten la sucesión del resto de las reacciones elementales que forman el mecanismo de reacción, ya que producen radicales que se consumen en otras reacciones. Las segundas, las lentas, en las que suelen recombinarse radicales, desapareciendo y contribuyendo, por tanto, al cese de la reacción.

En el caso de las reacciones rápidas, cuando lo son en ambos sentidos y son mucho más rápidas que el resto de las reacciones, y su tiempo característico también es considerablemente menor que los procesos de transporte de las especies que intervienen en la reacción rápida se pueden admitir que dichas reacciones se encuentran en equilibrio termodinámico, esto significa que la velocidad de la reacción en un sentido y en el inverso es la misma. El admitir que esto ocurra en ese tipo de reacciones permite, simplificar la cinética química del proceso sin perder rigurosidad. Admitir que las reacciones elementales rápidas se encuentran en equilibrio termodinámico constituye la hipótesis de equilibrio parcial.

Al admitir la hipótesis de equilibrio parcial en una reacción elemental del mecanismo de reacción, se consigue reducir el número de variables que se tienen que considerar. La variable eliminada corresponde a la fracción másica de la especie intermedia  $X$  que, al aplicar la hipótesis de equilibrio parcial, se expresa en función de las fracciones másicas de las otras especies.

La metodología utilizada al considerar la hipótesis de equilibrio parcial es semejante a la

considerada en la hipótesis de estado estacionario, aunque hay que tener presente que la hipótesis de equilibrio parcial se aplica a una reacción y la hipótesis de estado estacionario a una especie. Existen muchos procesos de combustión donde se puede aplicar la hipótesis de equilibrio parcial, simplificando considerablemente el problema.

## 1.6. Metodología

Para algunos hidrocarburos, ya existen algunos mecanismos probados por ejemplo el mecanismo de San Diego (SD Mech.), que consta de 246 reacciones para metano-etano-propano (Petrova y Williams [2006]). Este conjunto de reacciones ha sido previamente probado para un rango de presiones de 1 a 100 bar y para fracciones de mezcla de 0.5 a 2.0 y por encima de los 1000 K (Yang [1969]; Griffiths [1995]) y para el rango de temperaturas por debajo de los 900 K (Prince y Williams [2012]).

Para el desarrollo de esta investigación se tomó como punto de partida un mecanismo cinético base, el mecanismo SD Mech., y se agregaran las reacciones importantes para la ignición del n-butano. Es importante encontrar las reacciones para el n-butano que hagan que el mecanismo base, proporcione tiempos de ignición que sean comparables a los que reportan los experimentos a bajas temperaturas, donde se presenta la zona del coeficiente negativo de temperatura (NTC), que provoca que el tiempo de ignición se incremente, en lugar de decrecer, como se indica en la Figura 1.5 ( $1.0 < 1000/T < 1.4$ ), que corresponde a aproximadamente  $700 \text{ K} < T < 1000 \text{ K}$ .

Por otro lado, el isómero bio-butanol (1-butanol), mostrado en la figura 1-4; tiene una estructura química semejante al n-butano, y puede ser teórica y numéricamente estudiado, para comparar los resultados con datos de tiempos de ignición obtenidos experimentalmente.

## 1.7. Etapas generales para el desarrollo de la investigación

1. Revisión bibliográfica para analizar con detalle el tópico de ignición del butano a altas y bajas temperaturas, y obtener una parametrización del mismo.
2. Instalación del código computacional libre FLAMEMASTER. Este código ampliamente

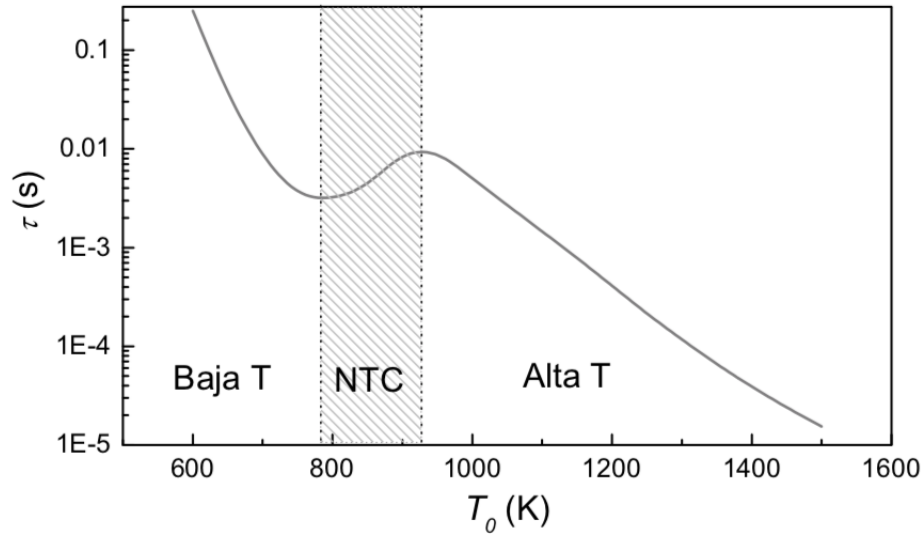


Figura 1-5: Tiempo de ignición en hidrocarburos, zona del NTC.

utilizado en la investigación de problemas de combustión.

3. Determinación de las posibles reacciones importantes para ignición del n-butano a bajas temperaturas.
4. Simulación numérica, utilizando FLAMEMASTER para obtener un mecanismo reducido a partir de las reacciones propuestas en la actividad 3.
5. Análisis de resultados para este rango de temperaturas y ajuste de las reacciones del n-butano.
6. Revisión bibliográfica para analizar con detalle, el tópico de ignición del n-butanol a bajas temperaturas, y obtener una parametrización del mismo.
7. Determinación de las posibles reacciones importantes del n-butanol a altas y bajas temperaturas.
8. Simulación numérica, utilizando FLAMEMASTER para obtener un mecanismo reducido a partir de las reacciones propuestas en la actividad 7.

9. Análisis de resultados y ajuste de las reacciones del bio-butanol.
10. Estudio analítico aplicando estado estacionario o equilibrio parcial.

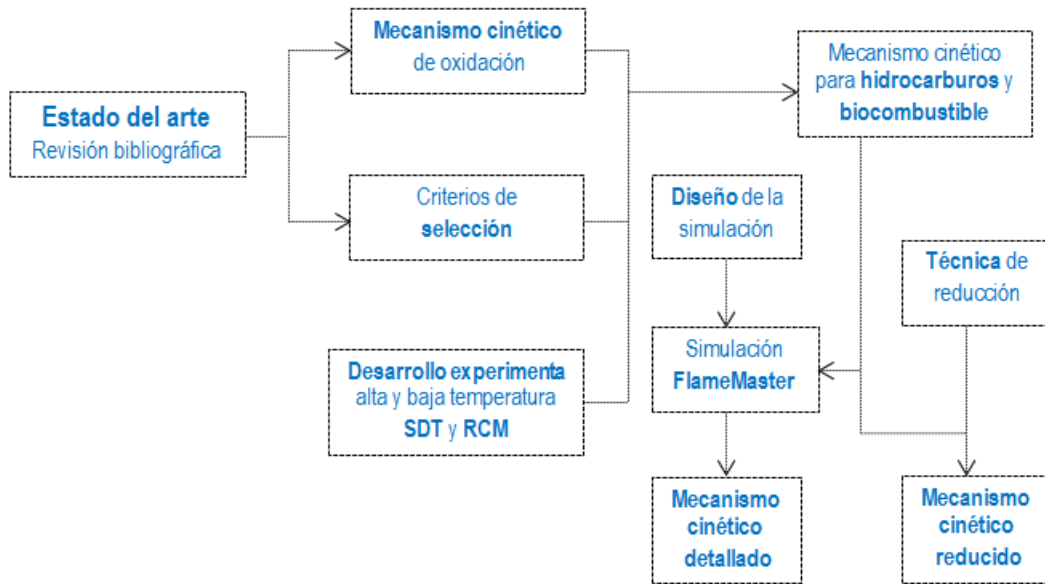


Figura 1-6: Metodología general, aplicada en el desarrollo de esta investigación.

## Capítulo 2

# ESTADO DEL ARTE

Para el análisis del fenómeno de combustión, grandes avances se han hecho de manera experimental, teórica y/o computacional (Williams [1985]; Law [2010]). Con relación al mecanismo de reacción del proceso de ignición, la cinética química de la oxidación de hidrocarburos es muy compleja, una mezcla de hidrocarburos 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 este fenómeno puede ser bien descrito. Mecanismos integrales y su desarrollo se han examinado por Battin-Leclerc (Battin-Leclerc [2008]), que comparó el tratamiento de muchos tipos de reacciones elementales, en los mecanismos integrales de los diferentes grupos. Esta revisión se concentra en la cinética fundamental de reacciones elementales clave, necesaria para los modelos de la química de ignición, en particular la región de baja temperatura ( $T < 900$  K) donde las reacciones de especies de radicales peroxi e hidroxiperoxi son importantes. Estos mecanismos de oxidación detallados de hidrocarburos y biocombustibles involucran cientos de especies químicas y miles de reacciones.

## 2.1. Proceso de ignición de alcanos a bajas temperaturas

La comprensión de las reacciones elementales que rigen la región de baja temperatura de combustión, se ha venido desarrollando a lo largo de décadas; principalmente por Pollard (Pollard [1977]), Robertson (Robertson *et al.* [1997]), y Walker (Walker y Morley [1997]), que dan descripciones exhaustivas de los conocimientos en la química de la oxidación de hidrocarburos a baja temperatura, hasta aproximadamente mediados de la década de 1990. Las primeras rutas de reacción a baja temperatura para la oxidación de alcanos fueron propuestos por Knox en 1967 (Knox [1967]) y por Fish en 1968 (Fish [1968]). La Figura 2.1 muestra un esquema simplificado de las principales reacciones, que hasta ahora están generalmente admitidos para modelar la oxidación de un alcano (RH); excepto a muy alta temperatura ( $T > 1200$  K).

El mecanismo de reacción, para la oxidación de los alcanos, (hidrocarburos saturados expresados de manera general por  $C_{2n}H_{2n+2}$ ) de cadena larga, se caracteriza por la coexistencia de dos clases de cinética distintas; siendo la importancia de cada una de ellas, dependiendo del rango de temperatura. Dentro de este rango, aparecen reacciones, donde se descompone la molécula del hidrocarburo, con la rápida formación de radicales de cadena más corta, hasta llegar al submecanismo del etano ( $C_2H_6$ ) y metano ( $CH_4$ ), representativas de altas temperaturas  $T > 900$  K; así como reacciones de reorganización, que dan lugar a una gran variedad de compuestos y suelen ser irreversibles, situación que caracteriza la región de baja temperatura  $T < 900$  K (Griffiths y Barnard [1995]).

Las reacciones de oxidación que forman el mecanismo a bajas temperaturas, empieza con la deshidrogenación del hidrocarburo con oxígeno molecular (o con algún otro radical), siendo la más importante la deshidrogenación con radical hidroxilo, etapa de iniciación en la Figura 2-1:



seguida de una adición de oxígeno molecular, (vía (1) Figura 2-1) de características exotérmicas con gran formación del radical peroxialquilo (ROO) a  $T < 850$  K (Westbrook [2000]; Faravelli

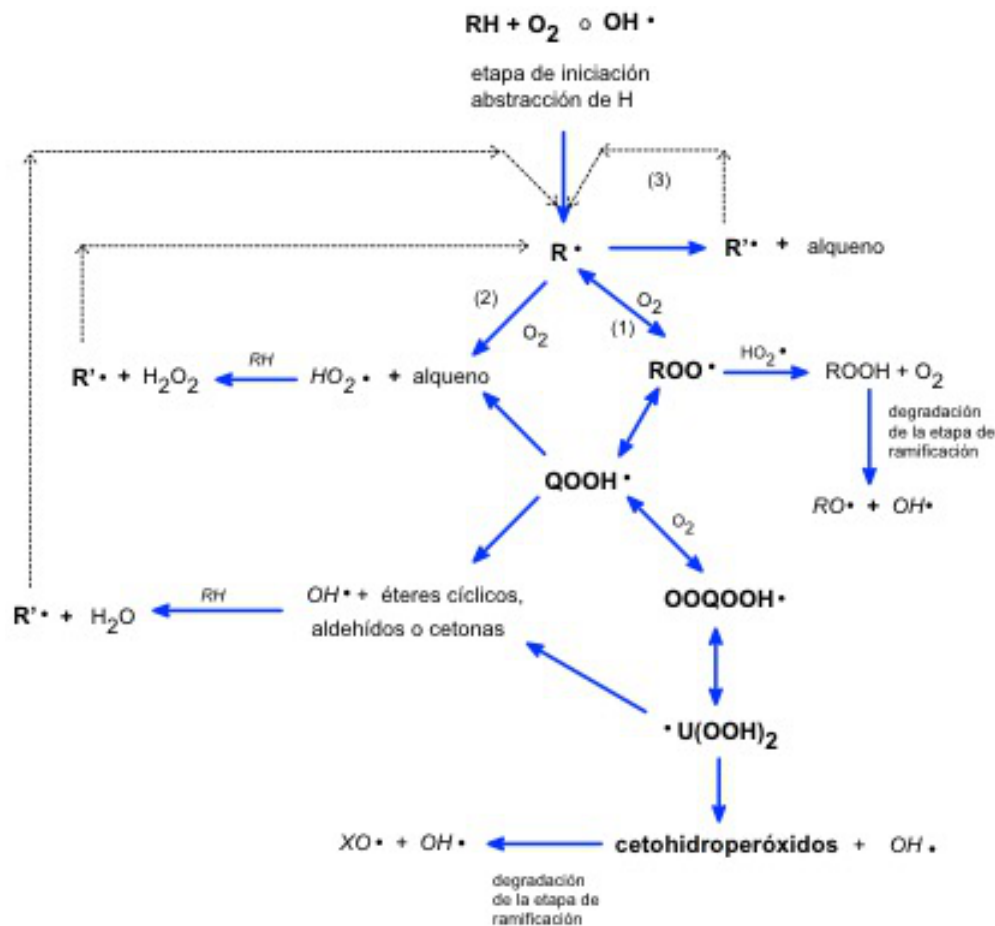


Figura 2-1: Oxidación de alcanos  $C_{2n}H_{2n+2}$ ; a bajas temperaturas (Battin-Leclerc [2008]).

*et al.* [1998]).



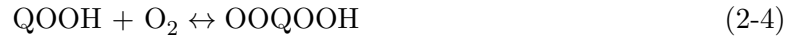
Posteriormente el radical peroxialquilo ROO, sufre un reacomodo dependiendo del carbono donde se extrae el hidrogeno; es decir una isomerización; la isomerización más favorable depende de la estructura del hidrocarburo, tal como lo reporta Curran *et al.* [1998].



Es poco probable que este tipo de reacción se produzca para alcanos menores del propano, por ello, su cinética difiere de la correspondiente a los alcanos de cadena larga. Las características de



la especie química hidroperoxialquilo (QOOH) de tener un carbono activo y el enlace (O-OH) del grupo funcional, es fundamental para la región de baja temperatura, lo cual permite formar radicales hidroxilo muy reactivos (Battin-Leclerc [2008]). Estos hidroperoxialquilos pueden participar en una reacción de adición o en reacciones de descomposición, predominando estas últimas si las condiciones de temperatura se encuentran en un rango de 700 a 900 K, tal como lo reporta Ranzi *et al.* [2001].



Los radicales peroxihidroperoxialquilos (OOQOOH) provenientes de la reacción de adición 2.4, se pueden isomerizar a su vez para formar radicales dihidroperoxialquilos, aunque teniendo en cuenta que éstos rápidamente se descomponen formando especies más pequeñas, se suelen considerar globalmente las reacciones de isomerización y de descomposición. Por ello, a partir de los radicales peroxihidroperoxialquilos, se considera la formación de cetonas (R'COR'') que se descomponen cuando se alcanzan temperaturas superiores a 800 K, punto donde la estructura del hidrocarburo se rompe formando radicales más pequeños con reacciones de ramificación, por lo que existe una acumulación de cetonas previa a la proliferación de reacciones de ramificación en el sistema. Considerando globalmente todas las reacciones a partir del hidroperoxialquilo se observa la formación de productos de descomposición. El conjunto de reacciones de oxidación a baja temperatura es globalmente exotérmico (Tanaka *et al.* [2003]), lo que conlleva una liberación de calor inicial conocida como “flamas frías” (“frías” porque se producen en la región de bajas temperaturas y “flamas” porque la liberación de calor va acompañada por la presencia de moléculas de formaldehído, que emiten una luminosidad azul (Just [1989])). La inicial liberación de calor de la etapa de baja temperatura no conduce a la ignición de la mezcla reactiva, sino

que el incremento de temperatura que provoca conlleva a un cambio de cinética. A partir de 850 K la reacción entre un radical alquilo R y el oxígeno molecular para producir un radical hidroperóxido y una olefina (reacciones 2.2, 2.3 y 2.5), reacción muy poco exotérmica, se ve favorecida mientras que, como se ha visto anteriormente, la reacción 2.2 se produce en sentido inverso (lo que anula los caminos de ramificación existentes en la zona de baja temperatura). Los radicales hidroperóxidos formados (poco reactivos) reaccionan entre ellos para producir peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) por medio de la reacción.



Este cambio de reactividad en función de la temperatura (pasando de una cinética de baja temperatura bastante reactiva a una región con temperatura intermedia, donde el proceso de oxidación se vuelve lento), se ve reflejado en el coeficiente de temperatura negativo que muestran los hidrocarburos de cadena larga. Si se observa la variación del tiempo de ignición, se comprueba que, en general, la relación entre ambas variables es inversa exceptuando una región de temperaturas intermedias donde la mezcla es menos reactiva (el tiempo de ignición es más lento) al aumentar la temperatura. En esta región la formación de olefinas y radicales hidroperóxidos está favorecida, es decir no existiendo ningún radical consecuencia de las reacciones de baja temperatura, por lo que la reactividad es aun menor que a bajas temperaturas; cuando se alcanza la región de altas temperaturas, con una cinética mucho más reactiva, la tendencia vuelve a cambiar. El peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) se acumula hasta que, como consecuencia del pequeño incremento de temperatura provocado por la reacción 2.8, junto con el incremento de concentración del mismo, éste se descompone unimolecularmente produciendo dos radicales hidroxilo (OH). La producción de radicales hace más reactiva y mas exotérmica la mezcla, conduciendo a la región de altas temperaturas. Si la temperatura crece por encima de 1000 K se favorecen las reacciones de descomposición, tanto con descomposiciones unimoleculares del alcano, como con descomposiciones  $\beta$  del radical alquilo, para formar un radical alquilo más pequeño junto con una olefina (en una descomposición  $\beta$  se rompe el enlace (C-C) que une

los carbonos  $\alpha$  y  $\beta$ , es decir, los dos carbonos contiguos a aquél al que se le ha extraído el hidrógeno). Además, a partir de 1200 K el hidrógeno atómico reacciona con oxígeno molecular para producir oxígeno atómico y un radical hidroxilo (a temperaturas menores tiende a formar un radical hidroperóxido), lo que contribuye aún más a aumentar la reactividad de la mezcla. Al combinarse la gran reactividad provocada por las reacciones de ramificación, con la gran exotermicidad causada en las etapas finales de reacción (principalmente la formación de monóxido de carbono y su posterior conversión en dióxido de carbono), se producen las condiciones necesarias que conducen la ignición. Aunque el esquema básico de reacción es común en todos los alcanos no cíclicos, el valor de las constantes cinéticas de las distintas reacciones difiere según la configuración de la molécula, siendo de especial relevancia el grado de ramificación. Existen tres tipos de átomos de carbono en un alcano en función del número de carbonos a los que está unido. Así, los carbonos terciarios están unidos a un hidrógeno y tres carbonos, un secundario a dos y dos, mientras que un carbono primario está unido a tres hidrógenos (correspondiendo, por lo tanto, a los extremos de la molécula). La energía de los enlaces C-H es diferente en función del tipo de carbono en un rango desde los 93.5 kcal/mol de un carbono terciario hasta 105 kcal/mol de un carbon primario (Benson [1996]), por lo que una mayor proporción de carbonos primarios dificulta la deshidrogenación inicial así como las reacciones de isomerización, ambas determinantes en los procesos de oxidación a baja temperatura. Por ello, los compuestos ramificados, con una mayor proporción de carbonos primarios, presentan una mayor resistencia a la ignición que los lineales, siendo los procesos de isomerización frecuentemente utilizados en la industria petrolera para aumentar la resistencia a la detonación de una gasolina. En la Tabla

Tabla 2-1: Reacciones de oxidación de alcanos a bajas temperaturas.

Nº	REACCIONES	ETAPAS DE LA CADENA
1.	$\text{RH} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{R} + \text{HO}_2$	INICIACIÓN
2.	$\text{R} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{RO}_2$	PROPAGACIÓN
3.	$\text{RO}_2 \rightleftharpoons \text{QOOH}$	PROPAGACIÓN
4.	$\text{QOOH} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2\text{QOOH}$	PROPAGACIÓN
5.	$\text{O}_2\text{QOOH} \rightarrow \text{OH} + \text{KETO}$	RAMIFICACIÓN
6.	$\text{KETO} \rightarrow \text{R}'\text{CO} + \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	TERMINACIÓN
7.	$\text{R}'\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{small olefins} + \text{CO} + \text{HO}_2$	TERMINACIÓN

2-1, se resumen las reacciones de oxidación de alcanos a bajas temperaturas descritas anteriormente; donde R denota un radical alquil (o alquiló) determinado por la estructura  $C_nH_{2n+1}$ . Q denota la estructura  $C_nH_{2n}$ ,  $RO_2$  representa al radical alquilperoxi (o peroxialquilo), QOOH se refiere al radical alquilhidroxiperoxi (o hidroxiperoxialquilo),  $O_2QOOH$  se refiere al radical peroxialquilhidroxiperoxi (o peroxihidroxiperoxialquilo) y la palabra KETO hace referencia a ketohidroxiperoxialquilo, y  $R'$  son radicales alquilo de cadena menor (Tanaka *et al.* [2003]).

## 2.2. Etapa de ramificación a baja temperatura

También conocida como "chain branching", última etapa del mecanismo mostrado en la Figura 2.1, posterior a la segunda adición de  $O_2$ . La producción de QOOH procede en gran medida a través de la ROO, y por lo tanto la formación de QOOH no es rápida hasta que la temperatura es más alta, donde la disociación y la isomerización reversible de QOOH son también rápida. La constante de equilibrio de la  $ROO \leftrightarrow QOOH$  favorece enormemente la especie ROO. En esta etapa la producción de QOOH directamente, se supone mediante la adición de  $HO_2$  a alquenos presentes. El mecanismo de esta etapa, y la química relacionada, es en la actualidad la pregunta sin respuesta más importante para la investigación de la química de ignición. La estrategia de los estudios de sub-mecanismo, podrá celebrar alguna promesa en esta área, ya que se han observado indicios indirectos de la ramificación de cadena por QOOH. La detección de ketohydroperoxide y productos intermedios especialmente por muestreo de haz molecular y fotoionización, puede dar una idea de las condiciones de reacción adecuadas para aislar los efectos de las especies QOOH (Zádor *et al.* [2011]).

## 2.3. Proceso de ignición de n-butano

La mayoría de los estudios para fenómenos de combustión, han sido confinados a la oxidación química a temperaturas por encima de los 900 K, con poca atención a modelos cinéticos que cubra también al importante régimen de bajas temperaturas ( $T < 900$  K). Un gran problema en la construcción de modelos cinéticos a bajas temperaturas es la gran cantidad de posibles

reacciones, reactantes y productos, que pueden existir en ese rango de temperatura y que carecen de importancia en fenómenos de combustión normalmente estudiados a temperaturas por encima de los 900 K. Resultados experimentales, como los de la Figura 2.2, muestran que el n-butano tiene dos regímenes de temperatura. La ignición a alta temperatura que ha sido extensamente estudiada ( $T > 900$  K) y la zona de procesos de ignición de baja temperatura ( $T < 900$  K) que es un tópico de investigación retador y poco analizado hasta el momento. En particular se ha demostrado que la adición de oxígeno al butyl y al hidroperoxy butyl es de gran importancia en esta zona de bajas temperaturas. Sin embargo los mecanismos propuestos hasta el momento han sido muy extensos, de alrededor de 1400 hasta 8000 reacciones Griffiths y Scott [1987], por lo que no queda muy claro qué reacciones y sus constantes cinéticas son las importantes en este régimen de temperaturas. El análisis de los principales parámetros que influyen en el proceso de ignición, es relativamente reciente; aunque en sus inicios, Semenov y Frank-Kamenteskii (Warnatz *et al.* [2006]) estudiaron el sistema más simple en el que puede ocurrir una combustión, que se corresponde con un recipiente cerrado que contiene una mezcla de combustible/aire, concluyendo que la combustión se produce cuando la temperatura del recipiente es suficientemente alta para que la generación de energía sea superior a las pérdidas, para cualquier temperatura de la mezcla. Si se consideran tan sólo estos efectos térmicos, la variación de temperatura en la mezcla es consecuencia de un balance entre la generación de energía por las reacciones de oxidación y las pérdidas de calor por las paredes. Estos modelos tan sencillos, que tan sólo consideran efectos térmicos, son capaces de predecir la aparición de ignición, pero son insuficientes para explicar otros fenómenos, como la existencia de un tiempo de retraso (espacio de tiempo que transcurre desde que la mezcla se encuentra en unas condiciones iniciales hasta que se produce la ignición) o la aparición de encendido en dos etapas, ambos observados experimentalmente (Griffiths y Scott [1987]).

Pitz *et al.* [1988], demuestran lo anterior al estudiar la oxidación de n-butano en un recipiente a volumen constante ( $V = 1.395$  cm<sup>3</sup>) bajo las siguientes condiciones experimentales: temperaturas que van desde 554 hasta 737 K, a presión de 73 kPa, la relación molar de mezclas de (n-butano/ $O_2$ / $N_2 = 1\%/2\%/20.33\%$ ), tiempos de residencia de hasta 500 s. Estas condi-

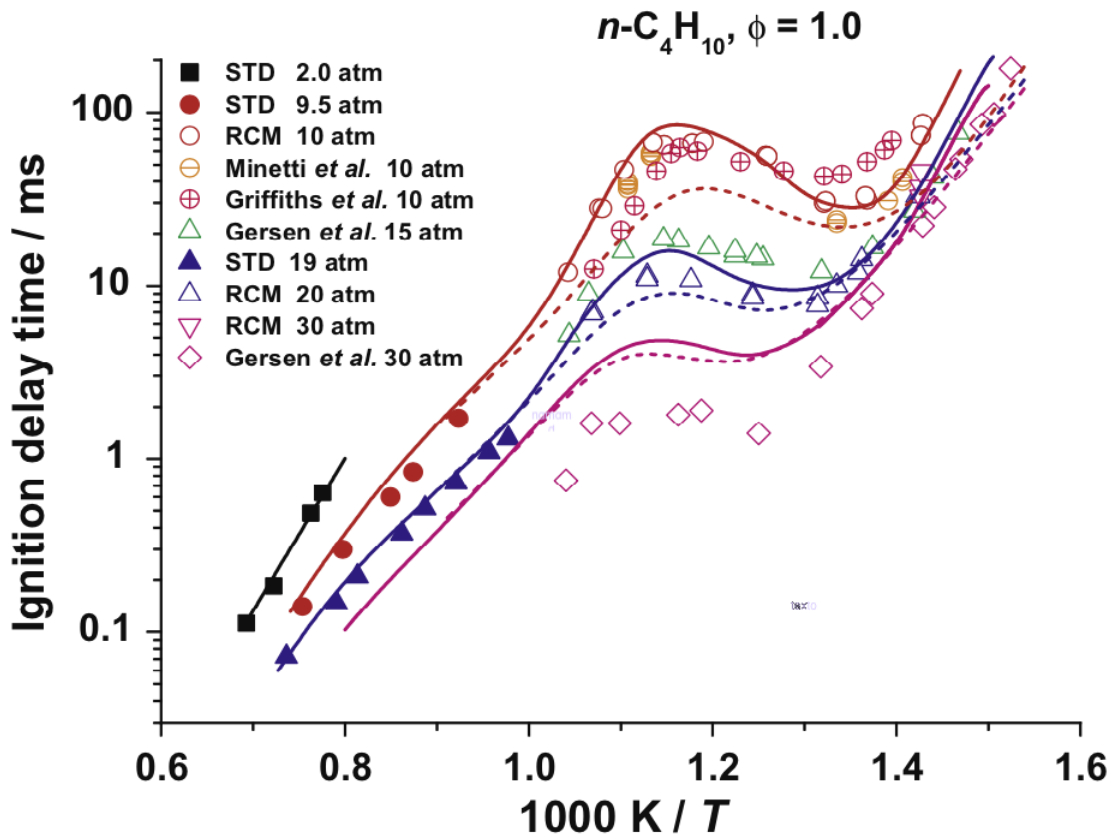


Figura 2-2: Tiempos de ignición medidos experimentalmente, para diferentes presiones y mezcla estequiométrica de n-butano en aire (Healy *et al.* [2010b]).

ciones experimentales son donde se presenta el coeficiente negativo de temperatura (NTC) tal como se muestra en Figura 2.2; que puede servir para dar una indicación aproximada de la tasa global de reacción. Posteriormente Warth *et al.* [1998] usando el software comercial CHEMKIN II (SENKIN), resuelve este sistema aplicando el modelo del reactor a volumen constante, obteniendo concordancia satisfactoria entre la simulación y el experimento; de manera particular, las temperaturas predichas, coincide bastante bien con los del inicio y el final de la región NTC. De acuerdo a lo anterior es necesario considerar que, además de los fenómenos térmicos consecuencia de la liberación de calor en las reacciones de combustión, existen efectos cinéticos, donde la producción de radicales, es capaz de aumentar la reactividad de una mezcla. Los efectos cinéticos vienen determinados en gran parte por la existencia de reacciones en cadena.

Gray y Yang [1965], desarrollaron un modelo que integra ambos efectos y muestran que dicho modelo, es capaz de simular comportamientos de encendido en dos etapas, detectado experimentalmente para algunos hidrocarburos (los alcanos lineales mayores que el propano). El modelo incluye una reacción de iniciación (creación de radicales a partir del combustible), ramificación (donde el número de radicales aumenta por reacciones de los mismos, reacción) y dos tipos diferentes de terminación (reacciones en las que los radicales, más reactivos, se convierten en productos de la combustión, reacciones). Sin embargo, este modelo falla al intentar predecir el encendido en varias etapas que aparece bajo determinadas condiciones, mientras que Griffiths [1995], añaden al esquema una nueva reacción de ramificación de uno de los productos del esquema de Gray y Yang. El ajuste de estos nuevos esquemas con datos obtenidos experimentalmente confirma la existencia de estos caminos de reacción en un sistema real, lo que sienta las bases del desarrollo de mecanismos cinéticos de hidrocarburos.

En base al comportamiento para bajas temperaturas, los sistemas RCM (Rapid Compression Machine) se han utilizado durante varios años (Walker y Morley [1997], Sundaram y Froment [1978]) y han proporcionado un desarrollo experimental confiable para el estudio de la oxidación de hidrocarburos. Este equipo consiste en una cámara de combustión con una única carrera del pistón, dejando los gases comprimidos a temperaturas desde 550 hasta 950 K, dependiendo de la relación de compresión de la máquina y los calores específicos de gases reactivos. Por otro lado, para ignición a altas temperaturas, el tubo de choque se ha desarrollado en los últimos 20 años como un excelente método para estudiar reacciones homogéneas en fase gaseosa a altas temperaturas, por arriba de 1000 K, básicamente consiste en una sección de conducción conteniendo el gas conductor, un diafragma, y un sector experimental para el gas sometido a investigación.

Resultados experimentales, como los de la Figura 2-2, muestran que el n-butano tiene dos regímenes de temperatura. La ignición a alta temperatura que ha sido extensamente estudiada ( $T > 900K$ ) y la zona de procesos de ignición de baja temperatura ( $T < 900 K$ ) que es un tópico de investigación retador y poco analizado hasta el momento. En particular se ha demostrado que la adición de oxígeno al radical butyl y al hidropoxybutyl es de gran importancia en esta

zona de bajas temperaturas. Sin embargo los mecanismos propuestos hasta el momento han sido muy extensos, de alrededor de 1400 hasta 8000 reacciones (Healy *et al.* [2010b]), por lo que no queda muy claro qué reacciones y sus constantes cinéticas son las importantes en este régimen de temperaturas.

Con relación a los trabajos publicados en el contexto de la importancia del mecanismo químico cinético que describe la ignición del n-butano, para altas y bajas temperaturas, Marinov *et al.* [1998], muestran la secuencia de reacción importante que conducen a la formación de compuestos aromáticos, usando desarrollo experimental y modelado. El método de cálculo utilizado y la información termoquímica en este estudio son tomados de CHEMKIN (Cole *et al.* [1984]; Harris *et al.* [1988a]; Edwards y Goix [1996]; Liss *et al.* [1992]; Bockhorn *et al.* [1983]) y las propiedades de transporte se obtuvieron de la base de datos de transporte Sandia CHEMKIN (Harris *et al.* [1988b]) tal como se encuentra en el archivo TRANDAT del programa Sandia TRANFIT, y aquellas que no se localizaron en la base de datos se obtuvieron usando los métodos descritos por Wang y Frenklach [1997]. El modelo cinético utilizado (Westmoreland *et al.* [1989]), con 680 reacciones y 156 especies químicas. El n-butano ( $\text{NC}_4\text{H}_{10}$ ) fue consumido principalmente en la reacción de descomposición monomolecular de  $\text{NC}_4\text{H}_{10}$  en  $\text{C}_3\text{H}_7+\text{CH}_3$  (aproximadamente 35%), y en la atracción del hidrógeno atómico, en  $\text{NC}_4\text{H}_{10}+\text{H}$  para dar  $\text{SC}_4\text{H}_9+\text{H}_2$  (aproximadamente 30%). La fracción restante de n-butano fue consumida por la descomposición de  $\text{NC}_4\text{H}_{10}$  en  $\text{C}_2\text{H}_5+\text{C}_2\text{H}_5$  (aproximadamente 20%) y  $\text{NC}_4\text{H}_{10}+\text{H}$  en  $\text{PC}_4\text{H}_9+\text{H}_2$  (aproximadamente 15%). En este estudio se utilizan las constantes de velocidad para las dos reacciones de descomposición monomolecular de  $\text{NC}_4\text{H}_{10}$  reportadas para n-butano por Allara y Shaw [1980], mientras que las constantes de velocidad de  $\text{NC}_4\text{H}_{10}+\text{H}$  que da productos, se obtenido mediante el ajuste de los datos de velocidad reportados por Baldwin y Walker [1964], Azatyan [1967], Yampol'skii y Nametkin [1975].

John M. Simmie [2003], revisa el estado de los modelos cinéticos químicos detallados, para la ignición de hidrocarburos a altas temperaturas, junto con los experimentos que los validan, incluyendo toda clase de hidrocarburos, desde los alcanos, alquenos, alquinos, así como compuestos aromáticos. Con relación al n-butano menciona que el grupo Nancy (Warth *et al.*



[1998]) presenta un mecanismo de oxidación de 778 reacciones que implican 164 especies, validado mediante el modelado de la oxidación de butano normal a baja temperatura entre 554 y 737 K, en la región de NTC, y a una temperatura mayor de 937 K, el sistema produjo un ajuste satisfactorio entre la simulación y los valores experimentales.

A. El Bakali *et al.* [2004], realizan estudio experimental y modelado de la oxidación del gas natural; en este estudio se valida el mecanismo detallado para la oxidación del gas natural ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{NC}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{IC}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{NC}_5\text{H}_{12}$ ,  $\text{IC}_5\text{H}_{12}$ ,  $\text{NC}_6\text{H}_{14}$ ,  $\text{O}_2$ , Ar), teniendo en cuenta desde el menor hasta el mayor de los alcanos presentes. Los cálculos se realizaron con CHEMKIN II y PREMIX Kee *et al.* [1985], con propiedades termodinámicas y de transporte tomadas de la referencia Tan *et al.* [1994], Burcat y McBride [1993]-Kee *et al.* [1991], Brauner y Schmidt-Lainé [2012]. El mecanismo cinético empleado para  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ , se basa en un modelo integral para la reducción de NO, al cual se le añadieron mecanismos individuales para cada especie presente, que respondía al modelo. Este mecanismo consta de 671 reacciones, de las cuales 31 son para el  $\text{NC}_4\text{H}_{10}$  y 23 para el  $\text{IC}_4\text{H}_{10}$ ; el mecanismo propuesto para el  $\text{NC}_4\text{H}_{10}$  se obtuvo de acuerdo a los trabajos de Pitz *et al.* [1985] y Chakir *et al.* [1992].

S. Gersen *et al.* [2010], determinan de manera experimental mediante RCM el tiempo de ignición del n-butano e iso-butano, para presiones entre 14-36 bar, y valores de  $\phi = 1.0$  y  $\phi = 0.5$  en un rango de temperatura de 660 a 1010 K; demostrando que ambos isómeros presentan la región del coeficiente negativo de temperatura NTC a  $T < 900$  K. Para la comparación entre las mediciones experimentales y simulación numérica, utilizan un mecanismo de reacción integral compuesto de 1580 reacciones y 289 especies químicas referido a G. Bourque y col. Bourque *et al.* [2010]. Los resultados de la simulación, de los datos calculados a lo largo de la isoterma de 900 K para mezclas de n-butano estequiométricas presentan muy buena aproximación sobre el rango de presión medida (14 - 36 bar); a 15 bar, los tiempos de retardo de encendido totales calculadas para mezclas de n-butano pobres en combustible se encuentran dentro de 20 % alejadas de las mediciones experimental, a 30 bar los cálculos de la n-butano están dentro 15 % de las mediciones a temperaturas por encima de 950 K. Para el caso del iso-butano, el modelo predice dos etapas de encendido en la región de temperatura de 680 a 770 K para las mezclas de iso-butano a

presión de 30 bar, pero no lo hace entre 780 K y 810 K, y esto fenómeno tampoco se prevé en absoluto al presión de 15 bar, en contraste con los resultados experimentales; de manera general Gersen, menciona que los resultados presentados en este estudio, muestran que el mecanismo utilizado Bourque *et al.* [2010] no es capaz de predecir las observaciones experimentales de iso-butano y así demostrar la necesidad de una mayor investigación de la oxidación de este isómero a temperaturas más bajas y presiones moderadas.

Strelkova *et al.* [2010], propone mecanismo de reacción para la ignición del butano a baja temperatura (500 - 800 K) y presiones entre 1-15 atm; este mecanismo consta de 94 reacciones con 54 especies químicas. El mecanismo de reacción propuesto surgió considerando un análisis de sensibilidad, tomando en cuenta la reactividad de los grupos funcionales; las velocidades de las reacciones elementales y los parámetros cinéticos de reacciones a baja temperatura. Este mecanismos muestra el tiempo de ignición para tres intervalos de temperatura;  $T < 675$  K,  $675$  K  $< T < 750$  K, y  $T > 750$  K. Los resultados de la simulación, de los tiempos de ignición de la mezcla estequiométrica n-butano/aire, fueron validados contra los datos experimentales, obtenidos mediante RCM por Minetti y col. Minetti *et al.* [1994], revelando buena aproximación. El análisis de este mecanismo reveló las principales características del régimen de baja temperatura; la isomerización de reacción ( $C_4H_9OO \leftrightarrow C_4H_8OOH$ ) y la reacción directa de eliminación  $HO_2$  ( $C_4H_9OO \leftrightarrow C_4H_8 + HO_2$ ), son dominantes y compiten (ramificación vs terminación) en su contribución a la química de baja temperatura. La isomerización es crítica a baja temperatura porque conduce a ramificación, mientras que el  $HO_2$  de eliminación es más importante para la region NTC, debido a que esta actuando, en contra de la ramificación de cadena.

Healy *et al.* [2010b], presentan un desarrollo experimental para determinar el tiempo de ignición de n-butano en aire, mediante RCM y ST, para valores de  $\phi$  igual a 0.3, 0.5, 1.0 y 2.0 respectivamente, a presiones de 1, 10, 20, 30 y 45 atm, con rango de temperatura entre 690 a 1430 K. Este desarrollo experimental se comparó utilizando un mecanismo de reacción detallado de 1328 reacciones que incluyen 230 especies químicas. El mecanismo se basa en el trabajo de Curran *et al.* [1998], Curran *et al.* [2002], Bourque *et al.* [2010]. Debido a la extensa gama de desarrollos experimental estudiados, y los disponibles en la literatura, en general,

hay muy buena concordancia entre el modelo y los experimentos. Se encontró que una de las reacciones más importantes es la inhibición de la reactividad es la reacción de eliminación P-,  $S-C_4H_9O_2 \leftrightarrow 1-, 2-C_4H_8+HO_2$ .

Healy *et al.* [2010a], presentan un desarrollo experimental, para determinar el tiempo de ignición de iso-butano en aire, mediante RCM y ST para valores de  $\phi$  igual a 0.3, 0.5, 1.0 y 2.0 respectivamente, a presiones de 1, 10, 20, 30 y 45 atm, con rango de temperatura entre 590 a 1567 K. Este desarrollo experimental se comparó utilizando un mecanismo de reacción detallado de 1328 reacciones que incluyen 230 especies químicas. El mecanismo se basa en el trabajo de Healy *et al.* [2010b]. Para los experimentos de RCM, se prepararon mezclas de ensayo isobutano/oxígeno/argón, isobutano/oxígeno/nitrogeno, y isobutano/aire en una relación volumétrica de 3.76; todas las mezclas en los experimentos de tubos de choque también se prepararon manométricamente en tanques de mezcla que utilizan turbulencia inducida para asegurar mezcla adecuada (Petersen *et al.* [2005], Hannemann y Seiler [2009]).

## 2.4. Proceso de ignición de n-butanol

Por otro lado, los biocombustibles están atrayendo gran interés como combustibles para el transporte, ya que son renovables, pueden ser producidos localmente, y generan menos contaminantes, son biodegradables y pueden reducir los gases con efecto invernadero (GEI) (Demirbas [2007]). Actualmente el uso de etanol como combustible representa más del 90% de todos los biocombustibles usados en el mundo International. Recientemente, BP (BP plc, anteriormente British Petroleum) y DuPont anunciaron que iban a empezar a vender n-butanol, que ellos llaman el biobutanol, como una mezcla de gasolina (componente ya usado en el Reino Unido) (Hess [2006]).

El biocombustible n-butanol (bio-butanol) se produce usando un proceso de fermentación (Jones y Woods [1986]), y sus materias primas podrían incluir la remolacha de azúcar, el azúcar caña, maíz, trigo, y la biomasa lignocelulósica potencialmente. Los defensores (DuPont [2006]) del uso de n-butanol como combustible, afirman que la estructura química de n-butanol pro-



como combustible o como un agente de mezcla con la gasolina y el diésel (Miller *et al.* [1981]; Bhattacharya *et al.* [2004]). Sin embargo, modelos cinéticos químicos detallados y experimentos de combustión en ambientes bien definidos son necesarios para predecir mejor las características de rendimiento de combustión y de emisión de n-butanol. La pirólisis de n-butanol se estudiado por Barnard [1957], usando un reactor estático. El autor sugiere que la pirólisis es iniciada por la fisión en el enlace  $C_3H_7-CH_2-OH$  a producir el radical n-propilo y radical hidroximetil; el cual se descompone en formaldehído y en hidrógeno, mientras que el n-propilo se descompone en etileno y un radical metilo. En otro estudio, Roberts [1959] midió las velocidades de quema de n-butanol, los resultados indican que la máxima velocidad de combustión de n-butanol es similar a la de n-propanol e isopropanol.

Recientemente, Dagaut *et al.* [2009], informaron nuevos datos experimentales obtenidos en un reactor de inyección agitado (JSR) para la oxidación de n-butanol a 10 atm, y relaciones de equivalencia que abarcan 0.5 a 2.0 y el rango de temperatura de 800 a 1150 K. Los autores también presentan un mecanismo cinética que proporciona buen ajuste general con los datos experimentales. El mecanismo validado indica que las reacciones de abstracción de H son la principal vía el consumo de n-butanol en el JSR a 10 atm. Dagaut y Togbé [2008] estudiaron la oxidación de mezclas butanol-gasolina (85-15 % en volumen) en un JSR a 10 atm y relaciones de equivalencia que abarcan 0.3 a 2.0 a temperaturas que van desde 770 a 1270 K. La mezcla de sustitución se compone de iso-octano, tolueno, 1-hexeno y n-butanol. Un nuevo mecanismo de reacción cinético se obtuvo, utilizando mecanismos para cada componente puro en la mezcla de sustitución butanol-gasolina, y se demostró que proporcionaban buen ajuste con los datos experimentales. De manera similar al estudio antes mencionado de JSR el mecanismo indica que las reacciones de abstracción de H son el consumo principal para el combustible sustituto butanol-gasolina. El mecanismo de oxidación de n-butanol usado por Dagaut (Dagaut y Togbé [2008]) era construido sobre un mecanismo de hidrocarburos de  $C_1-C_4$  propuesto anteriormente (Battin-Leclerc *et al.* [2004]; Le Cong y Dagaut [2007]); consta de 884 reacciones que implican 117 especies. Desde el mecanismo de  $C_1-C_4$ , Dagaut añadió 136 reacciones para representar la oxidación de n-butanol y las diversas especies formadas durante su descom-

posición. Debido a la ausencia de estudios cinéticos fundamentales en n-butanol, los autores asignaron constantes de velocidad de reacción en base a datos publicados para hidrocarburos estructuralmente similares para la descomposición molecular y las reacciones de abstracción; esta consideración proporcionó un mejor ajuste con los datos de JSR a 10 atm. Por otro lado, el bio-butanol, mostrado en la Figura 2.3, tiene una estructura química semejante al n-butano y puede ser teórica y numéricamente estudiado.

Veloo *et al.* [2010], muestran un estudio de velocidades de flama laminar premezclada de metanol, etanol, y n-butanol de manera experimental a presión atmosférica. De manera adicional se determinaron las velocidades de flama de sus homólogos n-alcano/aire, es decir, metano, etano, y n-butano con el fin de comparar el efecto de las estructuras moleculares alcano y alcohol sobre la cinética de alta temperatura de flama. La comprensión de la cinética de oxidación de alta temperatura de n-butanol, se proporciona a través de las simulaciones numéricas de n-butanol-aire, con análisis de sensibilidad y camino de reacción, usando el modelo Westbrook y Pitz (Westbrook *et al.* [2009]) con 266 especies y 1639 reacciones.

Grana *et al.* [2010], desarrollan un modelo cinético basado en un enfoque jerárquico para describir la combustión de isómeros de butanol, n-butanol ( $\text{NC}_4\text{H}_9\text{OH}$ ), secbutanol ( $\text{SC}_4\text{H}_9\text{OH}$ ), iso-butanol ( $\text{IC}_4\text{H}_9\text{OH}$ ), y ter-butanol ( $\text{TC}_4\text{H}_9\text{OH}$ ). Este enfoque se encontró previamente útil para el desarrollo detallado y semidetallado de mecanismo de la oxidación de diversos combustibles de hidrocarburos. Este enfoque se inicia tomando en cuenta especies de una familia de compuestos de bajo peso molecular, hasta llegar a compuestos de peso molecular más alto, utilizando similitud y reglas de analogía. El mecanismo cinético desarrollado se compone de más de 7000 reacciones entre 300 especies. Este mecanismo cinético es análogo y alineado con los alcoholes inferiores; dando un paso más hacia la confirmación de las diferentes clases de reacciones propuestas y de sus constantes de velocidad, con una especial atención a la abstracción de hidrogeno y reacciones de deshidratación molecular. El modelo cinético descrito anteriormente, se validó mediante la comparación de los resultados de simulaciones numéricas, con datos experimentales obtenidos empleando ST, reactor por lotes, JSR, reactor de flujo en contracorriente, y flamas no premezclados.

Black *et al.* [2010], presentan un modelo de cinética química detallado que consta de 1399 reacciones, involucrando 234 especies, probado para tiempos de ignición medidos experimentalmente y para las predicciones del reactor JSR, con resultados ajustados bastante alentadores; las mediciones del tiempo de ignición espontánea se realizaron a relaciones de equivalencia de 0.5, 1.0 y 2.0 para 1-butanol reflejado en presiones de choque de 1, 2, 6 y 8 atm a temperaturas entre 1100 – 1800 K (Black *et al.* [2010]). Este modelo cinético es generado a partir de la química del butano, con un submecanismo para el n-butanol, basado en la descomposición monomolecular (fisión simple y compleja), la abstracción hidrógeno por parte del radical hidroxilo (OH), la isomerización debido a la posición del grupo funcional y la descomposición radical que resulta generando la formación de un número diversos alcoholes insaturados. Para el caso de la descomposición molecular, donde la molécula presenta el enlace más débil dado por  $C_{\alpha}-C_{\beta}$ , debida a su aproximada extracción de electrones del grupo hidroxilo. Esto es consistente con los hallazgos experimentales de Barnard [1957], que propone la vía de descomposición primaria sobre la base de que el formaldehído es el producto de pirólisis predominante observado, mientras otros aldehídos y alcoholes inferiores están ausentes.

Vranckx *et al.* [2011], investigan la oxidación de n-butanol en el aire a presiones cercanas a 80 bar, para conocer la cinética de ignición de baja temperatura, para sus aplicaciones en motores avanzados. Para el desarrollo experimental, los tiempo de ignición se midieron en tubos de choque de alta presión para el régimen de temperatura de 795 – 1200 K a presiones de 61 a 92 bars. El modelo cinético detallado usado por Vranckx *et al.* [2011] para el n-butanol se ha desarrollado sobre la base de refinar mecanismo cinéticos de reacción existente para alta temperatura y la introducción de un nuevo esquema de reacción para la ignición de baja temperatura pertinente a la química peroxi (para las reacciones de iniciación elementales de la formación de peroxi e isomerización para la oxidación de n-butanol). Este esquema completo muestra un buen ajuste para tiempos de ignición en el desarrollo experimental mostrado y a trabajos publicados en la literatura (Vranckx *et al.* [2011]). Los resultados experimentales se modelaron usando un mecanismo cinético químico que incluye un sub-mecanismo simplificado de 11 reacciones para la baja temperatura para la formación peroxi-butyl con y reacciones de

isomerización actualmente consideradas por otros autores de forma incompleta en los modelos cinéticos de n-butanol. Los coeficientes cinéticos de reacción se basan en la analogía con las reacciones de la química de peróxido de etanol (Zádor *et al.* [2009]; Fernandes *et al.* [2009]) y esquemas de oxidación de alcanos.

Con el fin de mejorar entender la química de la combustión de alcoholes lineales y ramificados, Sarathy *et al.* [2012], presentan estudio de modelo cinético químico para todos los cuatro isómeros de butanol (por ejemplo, 1-, 2-, iso- y ter-, butanol). El modelo incluye mecanismos de reacciones de alta y baja temperatura para describir las características únicas de la oxidación de alcoholes lineales y ramificados. La validación para el modelo incluyen desarrollo experimental utilizando espectrometría de masas de haz molecular (MBMS), máquina de compresión rápida, tubo de choque y reactor de inyección agitado. Este modelo de cinética química se utiliza para elucidar los caminos de reacción dominantes en las diversas presiones y temperaturas estudiadas. En condiciones de baja temperatura, la reacción de 1-hidroxibutil con O<sub>2</sub> era importante en el control de la reactividad del sistema, y para predecir correctamente los perfiles de aldehído C<sub>4</sub>, en baja presión de flamas premezcladas y reactores de inyección agitada. Dentro de reacciones de isomerización ceto-enol asistidos se encontraron radicales y ácido fórmico para ser importante en la conversión de enoles a aldehídos y cetonas bajo ciertas condiciones. El mecanismo cinético químico detallado utilizado por estos investigadores, se basa en la naturaleza jerárquica de los mecanismos de combustión. El sub-mecanismo H<sub>2</sub>/CO/O<sub>2</sub> se basa en el trabajo de ÓConaire *et al.* [2004], con varias actualizaciones significativas basadas en recientes experimentos y datos cinéticos. Los cambios se describen están parcialmente por Kéromnes *et al.* [2011] y se detallan por el grupo NUI Galway (Miller *et al.* [1981]). Los sub-mecanismos C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> se basan en trabajos anteriores (Lowry *et al.* [2011]), con las más recientes refinamientos descritos por Metcalfe *et al.* [2011]. El alcano C<sub>4</sub> y el submecanismo del alqueno se toma del trabajo desarrollado por Healy *et al.* [2010b].

Weber *et al.* [2011], muestran desarrollo experimental de la ignición de n-butanol usando una máquina de compresión rápida a presiones de compresión de 15 y 30 bar, en el rango de temperatura de 675 a 925 K, y para relaciones de equivalencia de 0.5, 1.0 y 2.0. Para el análisis



numérico se aplicaron dos tipos diferentes de simulaciones se realizaron utilizando CHEMKIN-PRO (CHEMKIN-PRO [2008]) y SENKIN (Lutz *et al.* [1988]) junto con CHEMKIN-III (Kee *et al.* [1996]), sin haber diferencias sustanciales en los resultados obtenidos a partir de estos programas. El primer tipo de simulación, es un volumen constante simulación adiabática; el segundo tipo incluye, tanto la carrera de compresión, y el evento posterior a la compresión, ajustando el volumen del reactor simulado, como función del tiempo (Mittal y Sung [2007, 2009]). Los mecanismos de reacción usados en estas simulaciones se han tomado de: Grana *et al.* [2010]; Moss *et al.* [2008]; Black *et al.* [2010]; Harper *et al.* [2011]. Weber W. Bryan, para determinar la fuente de los errores en los mecanismos de reacción, el mecanismo de propuesto se analiza mediante dos métodos. El primero, es un análisis de sensibilidad que demuestra, que algunas reacciones son mucho más importantes que el resto a bajas temperaturas; esta reacción es la abstracción de hidrógeno a partir de n-butanol por HO<sub>2</sub> para formar el radical de hidroxibutilo. En segundo lugar, se realiza un análisis de la ruta de reacción para revelar las vías por las que el combustible se descompone; mostrando claramente la más sensible reacción  $\text{NC}_4\text{H}_9\text{OH} + \text{HO}_2 \leftrightarrow \text{C}_4\text{H}_8\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ ; que es abstracción de H desde el carbono  $\alpha$  de n-butanol, que resulto ser la misma reacción muy sensible reportada por Heufer *et al.* [2011].

## Capítulo 3

# DESCRIPCIÓN DEL FENÓMENO

Cuando se dispone de un sistema reactivo, la mecánica de fluidos, la termoquímica y la cinética química, están vinculadas; de modo que la solución del problema pasa por el acoplamiento del aspecto térmico-químico, con las ecuaciones de conservación del campo fluido. Este acoplamiento es necesario para poder conocer con detalle la evolución de las diferentes propiedades y magnitudes desde el estado inicial al final. La solución del conjunto de ecuaciones que resulten de dicho acoplamiento puede ser muy difícil de conseguir, requiriendo siempre el uso de herramientas computacionales, que resuelva este tipo de ecuaciones diferenciales. Sin embargo, existen un tipo de sistemas en el que, por las condiciones en que se desarrolla el proceso de combustión, se pueden realizar una serie de simplificaciones que reducen la complejidad del sistema de ecuaciones a resolver. En estos sistemas se puede admitir que la composición de la mezcla y la temperatura en el interior del sistema son homogéneos. Esto ocurre en sistemas en los que el proceso de mezclado en su interior es lo suficientemente intenso como para garantizar que la composición y la temperatura en un instante de tiempo determinado son uniformes independientemente de la posición. Estos sistemas se denominan sistemas homogéneos; es decir donde, se cumple la homogeneidad en la temperatura y en la composición; salvo en pequeñas regiones de las zonas de entrada y salida del sistema y en las capas límites junto a las paredes.

Entre los sistemas que pueden ser tratados como sistemas homogéneos en función de las condiciones de operación se pueden citar: los silos de almacenamiento de combustible que es-

tudiados como sistemas homogéneos cerrados y a volumen constante, permiten explicar los procesos de ignición espontánea; las cámaras de combustión de las turbinas de gas que estudiadas como sistemas homogéneos abiertos adiabáticos y estacionarios, permiten explicar el proceso de ignición y de apagado de llama; los motores de combustión interna alternativos que estudiados como sistemas homogéneos cerrados adiabáticos y con volumen variable conocido, permiten explicar el proceso de detonación que se produce durante su funcionamiento y que se quiere evitar en cualesquiera que sean las condiciones de operación del motor.

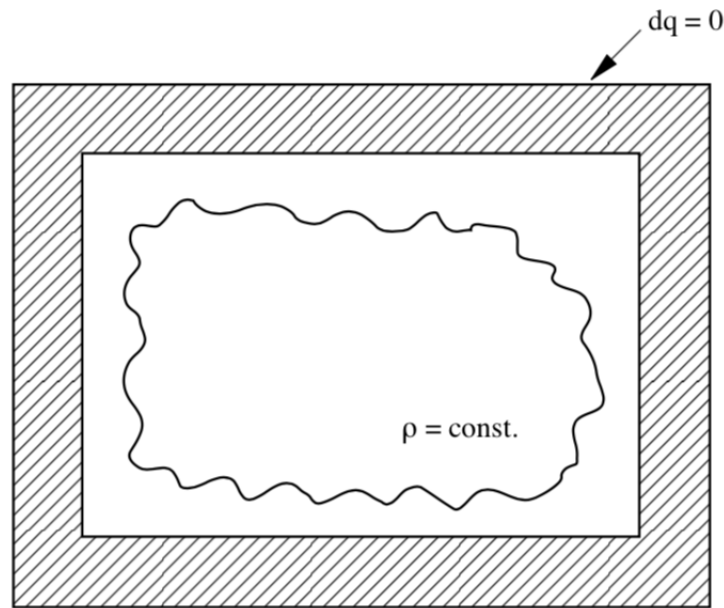


Figura 3-1: Sistema adiabático, en mezcla homogénea (Peters [1992]).

### 3.1. Ecuaciones de conservación

Las ecuaciones para sistemas de reacción multicomponentes, que se tiene que plantear y resolver, para el estudio de los procesos de combustión, son las ecuaciones generales de conservación, debido a que los procesos de combustión se desarrollan en el seno de un campo fluido en movimiento, en el que existe equilibrio termodinámico local y temporal. El modelo físico de estudio en esta investigación, es el mostrado en la Figura 3.1; el cual se describe a continua-

ción: Una mezcla confinada de aire-combustible, susceptible de reaccionar, donde se activa, en algún instante el proceso de ignición. Las ecuaciones de gobierno para el proceso de ignición, aire-combustible en el seno de un sistema son las siguientes:

$$\begin{aligned}
\rho c_p \left( \frac{\partial T}{\partial t} + v_x \frac{\partial T}{\partial x} + v_y \frac{\partial T}{\partial y} + v_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) - \left( \frac{\partial P}{\partial t} + v_x \frac{\partial P}{\partial x} + v_y \frac{\partial P}{\partial y} + v_z \frac{\partial P}{\partial z} \right) \\
= \lambda \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) - \sum_{i=1}^N \dot{\omega}_i h_i M_i - \\
\left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( \rho T \sum_{i=1}^N c_{pi} Y_i V_{ix} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \rho T \sum_{i=1}^N c_{pi} Y_i V_{iy} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \rho T \sum_{i=1}^N c_{pi} Y_i V_{iz} \right) \right] \\
+ \Phi + \rho \sum_{i=1}^N Y_i (f_{ix} V_{ix} + f_{iy} V_{iy} + f_{iz} V_{iz}) \quad (3-1)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\rho \left( \frac{\partial Y_i}{\partial t} + v_x \frac{\partial Y_i}{\partial x} + v_y \frac{\partial Y_i}{\partial y} + v_z \frac{\partial Y_i}{\partial z} \right) + \\
\frac{\partial}{\partial x} (\rho Y_i V_{ix}) + \frac{\partial}{\partial y} (\rho Y_i V_{iy}) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho Y_i V_{iz}) = \dot{\omega}_i \quad (3-2)
\end{aligned}$$

que son las ecuaciones de energía, y de las especies respectivamente; donde  $i$  se refiere a cada especie química presente en el sistema,  $\rho$  representa la densidad,  $c_p$  capacidad calorífica a presión constante,  $Y$  fracción másica,  $f$  fuerzas de cuerpo,  $V$  velocidad de difusión y la función de disipación  $\Phi$ . La solución del modelo físico descrito anteriormente, para cualquier conjunto de etapas elementales propuesto (mecanismo de reacción), asociadas a la reacción global:



está representado por el tiempo de ignición  $t_i$ , determinado por el instante, donde la temperatura del sistema alcanza su valor máximo; aspecto conocido como "thermal runaway" tal como se muestra en la Figura 3-2.

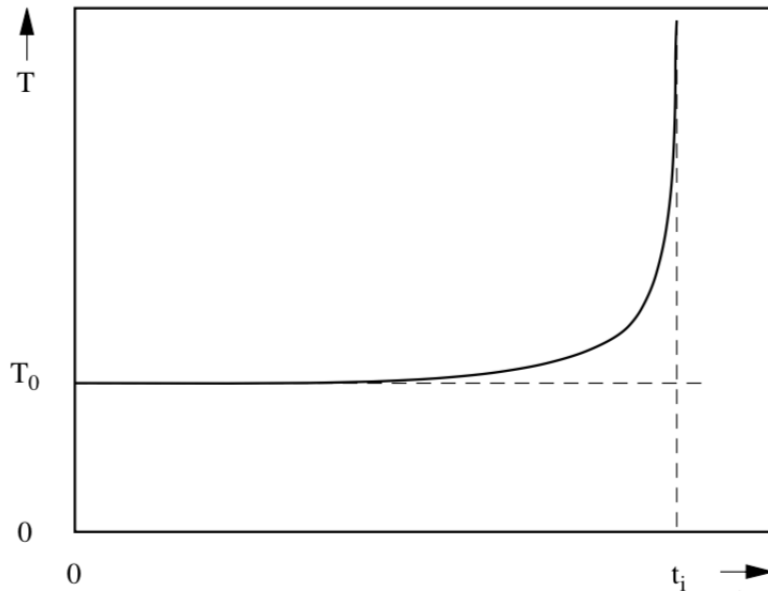


Figura 3-2: Efecto del proceso de ignición "thermal runaway" (Peters [1992]).

### 3.2. Ecuaciones de conservación de dimensión cero

En general, los procesos de combustión reales que se producen en las diversas máquinas que se utilizan para ello, no se desarrollan de forma homogénea; sin embargo, en algunos sistemas bajo determinadas condiciones de operación; la condición de mezclado perfecto en su interior es lo suficientemente efectivo, como para que el proceso de combustión se puede estudiar como si fuera homogéneo. El estudio del proceso de combustión en sistemas homogéneos particulares (combustión en un sistema cerrado a presión constante, a volumen constante, combustión en cámara adiabática de volumen  $v(t)$  conocido, reactor adiabático con mezcla perfecta, etc.), impone una serie de condiciones que reducen las ecuaciones generales de conservación 3-1 y 3-2, que permite simplificar el problema, pudiendo conocer ciertos aspectos del fenómeno de combustión: como el proceso de ignición; que de otro modo sería extraordinariamente complejo. Aunque se parte de un sistema homogéneo que facilita el análisis de diferentes aspectos del fenómeno, la explicación cualitativa de los mismos, corresponde con lo que ocurre en los procesos reales.

Las ecuaciones de conservación de dimensión cero (0D), para sistemas de reacción multi-componentes, en mezcla homogénea aire-combustible, en un reactor adiabático, mostrado por la Figura 3-1, están dadas por:

$$\rho c_p \frac{dT}{dt} - \frac{dP}{dt} + \sum_{i=1}^N \dot{\omega}_i h_i M_i = 0 \quad (3-4)$$

$$\rho \frac{\partial Y_i}{\partial t} = \frac{dC_i}{dt} = \dot{C}_i = \dot{\omega}_i \quad (3-5)$$

donde  $\rho$  corresponde a la densidad de la mezcla asumida como constante;  $c_p$  es el calor específico a presión constante;  $T$  es la temperatura de la mezcla;  $t$  corresponde al tiempo;  $P$  es la presión;  $C_i$  corresponde a la concentración molar de la especie  $i$ ;  $h_i$  es la entalpía específica de la especie  $i$ ;  $M_i$  es la masa molecular de la especie  $i$ .  $N$  corresponde al número total de especies que participan en el proceso de ignición. Donde la entalpía de una especie  $i$  de la mezcla reactiva se calcula del siguiente modo:

$$h_i = h_{f,i}(T_{ref}) + [h_i(T) - h_i(T_{ref})] = h_{f,i}(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^T c_{p,i} dT \quad (3-6)$$

siendo  $h_{f,i}$  la entalpía de formación de la especie  $i$  a la temperatura de referencia, que suele ser 0 K ó 298.15 K. La densidad de la mezcla está relacionada con la concentración molar de las especies por:

$$\rho = \sum_{i=1}^N C_i M_i \quad (3-7)$$

suponiendo una mezcla de gas ideal, la ecuación de estado se da como:

$$P = RT \sum_{i=1}^N C_i \quad (3-8)$$

donde  $R$  es la constante universal de los gases,  $R = 8.314 \frac{\text{KJ}}{\text{mol K}}$ . De las ecuaciones 3.6 y 3.7, la

ecuación de la energía 0D 3.3 se transforma en:

$$\rho c_v \frac{dT}{dt} + \sum_{i=1}^N \dot{C}_i (h_i M_i - RT) = 0 \quad (3-9)$$

donde  $c_v$  corresponde al calor específico a volumen constante. La velocidad de producción de las especies,  $\dot{C}_i$  esta dada por:

$$\dot{C}_i = \sum_{j=1}^M k_j(T) \nu'_{ij} \prod_{k=1}^N C_k^{\nu_{kj}} \quad (3-10)$$

$$k_j(T) = A_j T^{n_j} \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right)$$

aquí  $M$  corresponde al número total de reacciones químicas elementales;  $\nu'_{ij}$  y  $\nu_{kj}$  corresponden a las coeficientes estequiométricos de la especie  $i$  en la reacción química  $j$ , como producto y como reactivo respectivamente. Las constantes  $A_j$ ,  $n_j$  y  $E_j$  son tomadas de las reacciones químicas que forman el mecanismo cinético propuesto.

La solución de las ecuaciones de conservación 3-5 y 3-9 acopladas con las correspondientes condiciones iniciales:

$$T = T_0 \quad C_i = C_{i0} \quad t = 0 \quad (3-11)$$

se obtiene usando códigos convencionales para sistemas de ecuaciones diferenciales. El criterio de ignición utilizado corresponde al tiempo de agotamiento del combustible principal y al aumento máximo de temperatura, caracterizado por el instante en que la fracción molar del hidrocarburo o biocombustible cae por debajo de  $10^{-8}$  y  $T'(t) \rightarrow \max$ . Para la simulación numérica de un reactor isocórico se utilizó el código computacional FlameMaster.

### 3.3. FlameMaster

FlameMaster es una herramienta computacional, desarrollado por Dr. Heinz Pitsch Pitsch [1998] en la universidad de Stanford, que trabaja bajo el sistema operativo Linux y requiere de las aplicaciones GNU C++, y Fortran 77. Es un software, que a diferencia del paquete de pro-

gramas comercial CHEMKIN PRO, es libre y se aplica, en la modelación numérica del proceso de combustión, donde se pueden utilizar mecanismos cinéticos complejos. Esta aplicación admite el trabajo con reactores homogéneos a volumen y presión constantes, condiciones de flujo pistón y flujo potencial, fracciones de mezcla; también aplica para modelar sistemas de radiación, difusión térmica, mezclado complejo y análisis de sensibilidad. Este software consiste en dos programas principales, ScanMan y FlameMaster, con sus códigos fuente escritos en C++ y algunas bibliotecas implementadas escritas en Fortran 77. ScanMan es un programa para preprocesamiento de mecanismos de cinética química, que funciona utilizando los datos termodinámicos necesarios y comprobando relaciones de coherencia entre las reacciones químicas y sus especies. FlameMaster es el programa principal que formula las ecuaciones de conservación de la configuración seleccionada y resuelve usando algoritmos de resolución apropiados; utiliza el programa adicional CreateBinFile como herramienta para procesar los archivos de datos termodinámicos suministrados. Para leer y analizar los archivos de entrada, se utilizan dos programas “Flex” y “Bison” desarrollados por la fundación de software libre Free Software Foundation (FSF). Para el manejo del código computacional FlameMaster se pueden considerar los siguientes pasos:

1. Dado los datos termodinámicos y las propiedades de transporte tiene que ser convertidos a un archivo binario utilizando CreateBinFile.
2. El mecanismo de reacción cinético tiene que ser compilado usando ScanMan.
3. Ejecutar FlameMaster utilizando un archivo de entrada que contiene todos los parámetros necesarios para la configuración específica de cada aplicación.

En algunos casos se necesitan condiciones iniciales, que pueden ser el resultado de una ejecución previa. Los archivos utilizados para la ejecución de esta herramienta contienen toda la información necesaria para su manipulación. La ejecución de FlameMaster, está dada por el conjunto de pasos mencionados anteriormente, que deben ser escritos sobre la ventana de comandos de Linux (terminal), de forma ordenada y secuencial, cada vez que se hace algún cambio en los



Tabla 3-1: Script para ejecutar FlameMaster, sobre la shell **bash** de Linux.

---

```
1. #!/bin/sh
2. #
3. cd ~/FlameMaster/FlameManTools/CK2FMReinh
4. rm a.* linkfile
5. ./ckintrp3seiser
6. ./mechi2tex.perl a.i 1 2
7. ./modmech.perl -t dter.txt -r dtrasd.txt -o nc4h10.mech a.mech
8. CreateBinFile -i newthermofile -o nc4h10.bin
9. mv nc4h10.bin ~/FlameMaster/FlameManData
10. mv nc4h10.mech ~/FlameMaster/ScanManRun/NC4H10
11. cd ~/FlameMaster/ScanManRun/NC4H10
12. ScanMan -i nc4h10.mech -t nc4h10.bin -S >! nc4h10.out
13. mv nc4h10.pre ~/FlameMaster/FlameManData
14. cd ~/FlameMaster/FlameManRun/Prem/0D/NC4H10
15. FlameMaster -i FlameMaster.input -r ~/FlameMaster/FlameManData/nc4h10.pre
```

---

archivos de entrada. Para reducir el tiempo y evitar errores de ejecución, en esta investigación se crea un script mostrado en la Tabla 3-1, sobre la shell bash para procesar estos comandos.

## Capítulo 4

# ANÁLISIS DE RESULTADOS

En el presente trabajo se obtuvo un mecanismo cinético de reacción reducido para la ignición de n-butano en aire, a temperaturas entre 500 y 900 K, que se ajustó a los desarrollos experimentales reportados en la literatura: maquina de compresión rapida (RCM), tubo de choque (ST), reactor de inyección agitado (JSR); aplicando la química detallada de baja temperatura, y un análisis numérico usando la herramienta computacional FlameMaster (Pitsch [1998]). El esquema resultante de 18 reacciones corresponde a un mecanismo en cadena ramificada, generada por los radicales *s*-butyl y *p*-butyl. El mecanismo reportó que el *s*-butil es el precursor de la ramificación del hidroxilo, necesario para la ignición. Con relación al n-butanol, el esquema resultante de 14 reacciones corresponde a un mecanismo en cadena ramificada, activada por el radical  $\alpha$ -hydroxybutyl ( $C_4H_8OH-1$ ). El mecanismo reportó que este radical hydroxybutyl, genera reacciones de competencia entre la región de alta y baja temperatura, siendo esta característica, el camino más adecuado para obtener un mecanismo cinético reducido para la ignición en este rango de temperatura. El mecanismo reporta comportamiento para temperaturas  $T > 900$  K, lo que permite simular fenómenos de altas temperaturas reportados por otros autores, aplicando mecanismos cinéticos detallados.

## 4.1. Mecanismo de reacción cinético de n-butano para bajas temperatura

Tabla 4-1: Mecanismo de n-butano a baja temperatura,  $T < 900$  K.

N°	REACCIÓN	A	n	E
R1	$\text{NC}_4\text{H}_{10} (+\text{M}) \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5(+\text{M})$	2.720E+15	0.000	75610
R2	$\text{NC}_4\text{H}_{10} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{SC}_4\text{H}_9 + \text{HO}_2$	4.000E+13	0.000	49800
R3	$\text{NC}_4\text{H}_{10} + \text{HO}_2 \leftrightarrow \text{SC}_4\text{H}_9 + \text{H}_2\text{O}_2$	1.264E+02	3.370	13720
R4	$\text{NC}_4\text{H}_{10} + \text{OH} \leftrightarrow \text{PC}_4\text{H}_9 + \text{H}_2\text{O}$	1.054E+10	0.970	1586
R5	$\text{NC}_4\text{H}_{10} + \text{OH} \leftrightarrow \text{SC}_4\text{H}_9 + \text{H}_2\text{O}$	9.340E+07	1.610	-35
R6	$\text{PC}_4\text{H}_9 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_4$	3.504E+12	0.463	29470
R7	$\text{SC}_4\text{H}_9 \leftrightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_3$	4.803E+10	1.044	30350
R8	$\text{SC}_4\text{H}_9 + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{SC}_4\text{H}_9\text{O}_2$	7.540E+12	0.000	0.000
R9	$\text{PC}_4\text{H}_9 + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{PC}_4\text{H}_9\text{O}_2$	4.520E+12	0.000	0.000
R10	$\text{SC}_4\text{H}_9\text{O}_2 \leftrightarrow \text{C}_4\text{H}_8\text{-2} + \text{HO}_2$	5.044E+38	-8.110	40490
R11	$\text{SC}_4\text{H}_9\text{O}_2 \leftrightarrow \text{C}_4\text{H}_8\text{OOH2-4}$	3.750E+10	0.000	24400
R12	$\text{PC}_4\text{H}_9\text{O}_2 \leftrightarrow \text{C}_4\text{H}_8\text{OOH1-3}$	2.500E+10	0.000	20850
R13	$\text{C}_4\text{H}_8\text{OOH1-3} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{C}_4\text{H}_8\text{OOH1-3O}_2$	7.540E+12	0.000	0.000
R14	$\text{C}_4\text{H}_8\text{OOH2-4} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{C}_4\text{H}_8\text{OOH2-4O}_2$	4.520E+12	0.000	0.000
R15	$\text{C}_4\text{H}_8\text{OOH1-3O}_2 \leftrightarrow \text{NC}_4\text{KET13} + \text{OH}$	2.500E+10	0.000	21400
R16	$\text{C}_4\text{H}_8\text{OOH2-4O}_2 \leftrightarrow \text{NC}_4\text{KET24} + \text{OH}$	1.250E+10	0.000	17850
R17	$\text{C}_4\text{H}_8\text{OOH2-4} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH}$	1.945E+18	-1.630	26790
R18	$\text{NC}_4\text{KET13} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{CH}_2\text{CHO} + \text{OH}$	1.050E+16	0.000	41600

Con unidades correspondientes A [mol-cm-s-K], E [cal/mol].

El mecanismo cinético propuesto se muestra en la Tabla 4-1, con 18 etapas elementales de reacción; se obtuvo, aplicando la química detallada para baja temperatura, mostrada en la Figura 2-1 y el arreglo correspondiente a cadena ramificada mostrada por la Tabla 2-1; los parámetros cinéticos se obtuvieron del trabajo reportado por Curran *et al.* [1998, 2002]. La cadena del mecanismo, presenta dos reacciones en ambas etapas, ramificación y terminación, dónde el radical OH propaga la cadena. El mecanismo inicia con la deshidrogenación del  $\text{NC}_4\text{H}_{10}$  con oxígeno molecular  $\text{O}_2$ , generando la formación del radical secbutil (2-butil)  $\text{SC}_4\text{H}_9$  mediante la reacción  $\text{NC}_4\text{H}_{10} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SC}_4\text{H}_9 + \text{HO}_2$ , debido a la incisión  $\beta$ ; seguida de una adición de oxígeno molecular para formar el radical secperoxibutil (2-butilperoxi)  $\text{SC}_4\text{H}_9\text{O}_2$ , primera oxidación dada por la reacción  $\text{SC}_4\text{H}_9 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SC}_4\text{H}_9\text{O}_2$ , posteriormente el radical secperoxibutil, se isomeriza para convertirse en sechidroperoxibutil (3-hidroxiperoxi-1-butil)  $\text{C}_4\text{H}_8\text{OOH2-4}$

por la reacción  $\text{SC}_4\text{H}_9\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_8\text{OOH2-4}$ ; esta isomerización sufre dos cambios, una oxidación y una descomposición dadas por las reacciones  $\text{C}_4\text{H}_8\text{OOH2-4} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_8\text{OOH2-4O}_2$  y  $\text{C}_4\text{H}_8\text{OOH2-4} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH}$  respectivamente; ambas reacciones generan los primeros dos radicales OH presentes en la cadena uno en la etapa de ramificación y otro en la etapa de terminación. La constante generación de radicales  $\text{SC}_4\text{H}_9$  producidos por las reacciones R2 y R3, saturan de OH la cadena necesarios para las reacciones R4 y R5, las cuales los consumen. Es decir, en un inicio solo un radical  $\text{SC}_4\text{H}_9$  produce dos radicales OH, una y otra vez, de manera sucesiva hasta aumentar la concentración de OH en la cadena, para posteriormente reaccionar con el  $\text{NC}_4\text{H}_{10}$  y generar radicales  $\text{PC}_4\text{H}_9$  y otros nuevos  $\text{SC}_4\text{H}_9$  (reacciones R4 y R5). Los compuestos químicos estables presentes en el mecanismo, son comparables con los detectados experimentalmente por Eskola *et al.* [2015] y con relación a los radicales, Battin-Leclerc *et al.* [2011] han detectado experimentalmente ketohidroperóxidos incluso en condiciones cercanas a la ignición durante la oxidación de n-butano.

#### 4.1.1. Comparación con los desarrollos experimentales

La simulación numérica del mecanismo cinético propuesto, se llevó a cabo a partir del software libre FlameMaster (Pitsch [1998]). Para la validación de la simulación los resultados son comparados, con el desarrollo experimental reportado por Healy *et al.* [2010b], Gersen *et al.* [2010], Griffiths *et al.* [1993] y Minetti *et al.* [1994], para determinar el tiempo de ignición de  $\text{NC}_4\text{H}_{10}$  en aire, mediante RCM (Rapid Compression Machine) y STD (Shock Tube) para valores de  $\phi$  igual a 0.3, 0.5, 1.0, y 2.0 respectivamente, a presiones de 10, 15, 20 y 30 atm, con temperatura entre 550 a 1500 K. La Figura 4-1, muestra los resultados para una mezcla de  $\text{NC}_4\text{H}_{10}$  en aire a  $\phi = 0.3$  y presiones de 10, 20 y 30 atm; el mecanismo presenta ignición a 10 atm para  $T < 1000$  K, incluso describiendo comportamiento NTC sobre el rango de temperatura de 770 – 870 K; contrario a los experimentos que reportan no ignición para la baja temperatura. Para la mezcla pobre de  $\phi = 0.5$ , la Figura 4-2 muestra el ajuste para el tiempo de ignición a presiones de 10, 20 y 30 atm, extendiendo la validación a los desarrollos experimentales de Gersen *et al.* [2010], para 15 y 30 atm; a 10 atm la simulación presenta tiempos

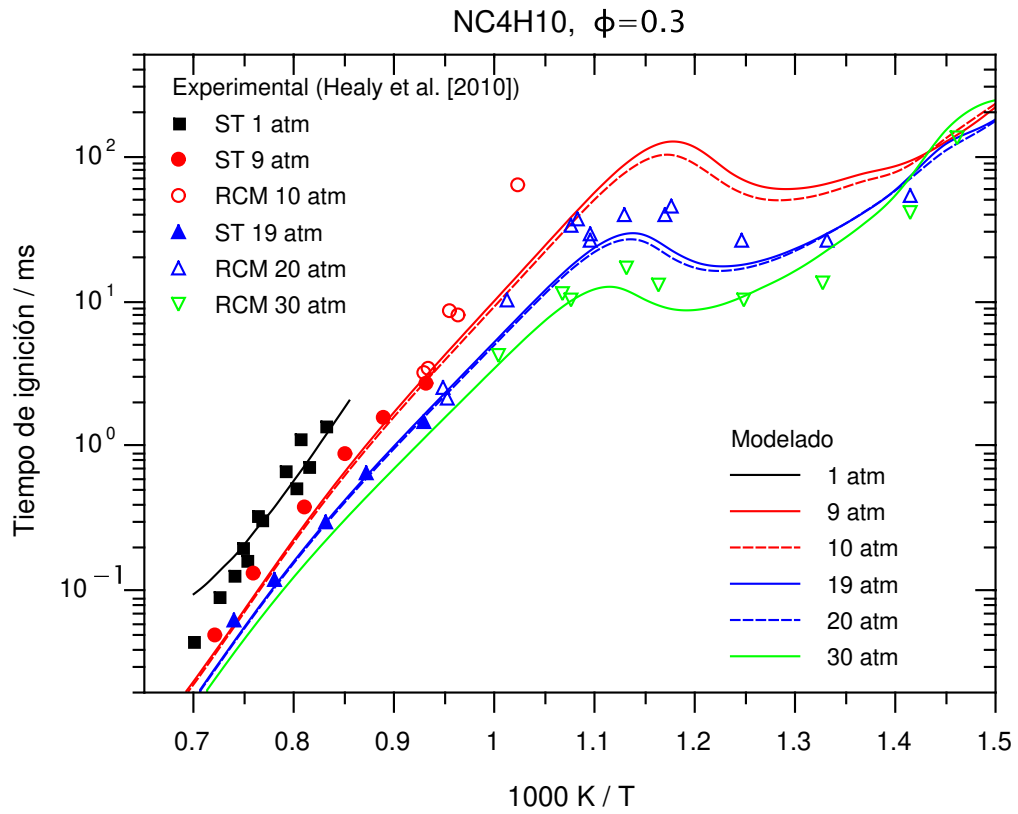


Figura 4-1: Tiempo de ignición de NC<sub>4</sub>H<sub>10</sub> en aire, para  $\phi = 0.3$ , a diferentes presiones.

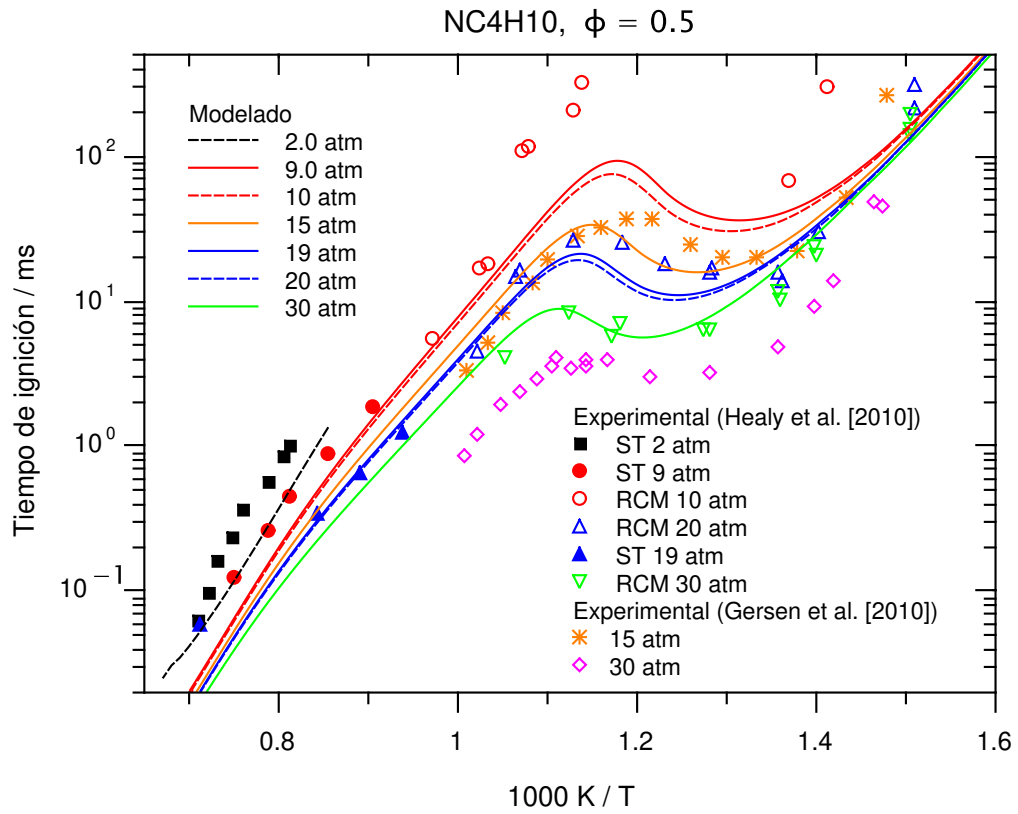


Figura 4-2: Tiempo de ignición de NC<sub>4</sub>H<sub>10</sub> en aire, para  $\phi = 0.5$ , a diferentes presiones.

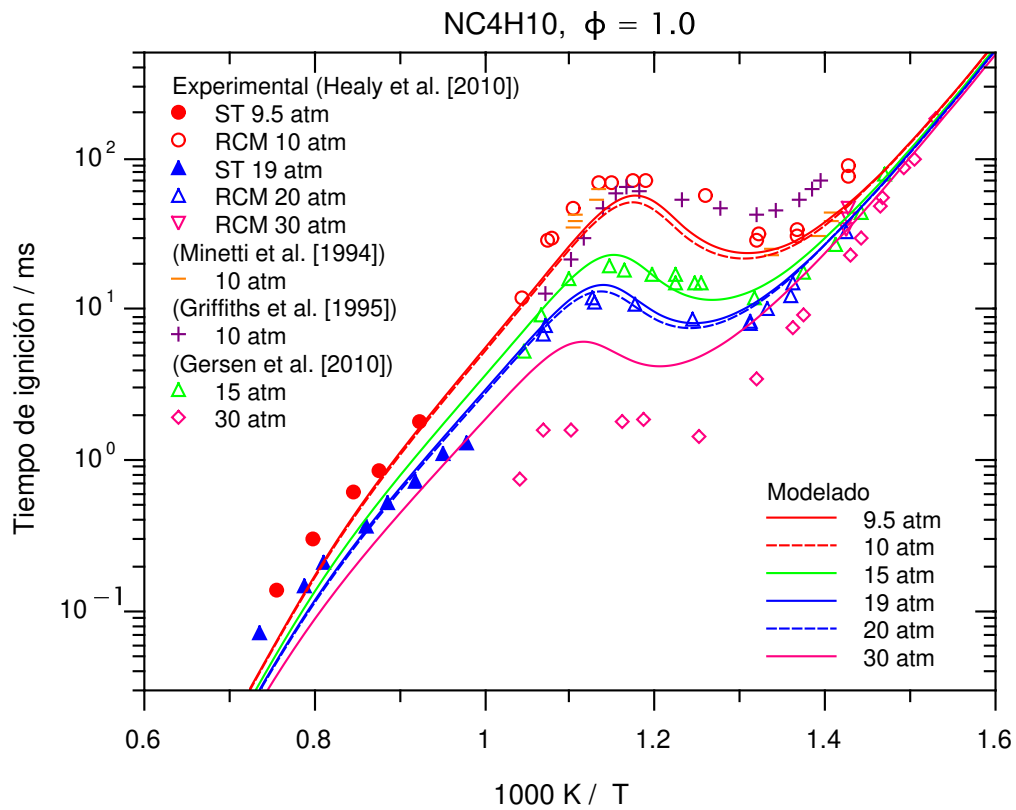


Figura 4-3: Tiempo de ignición de NC<sub>4</sub>H<sub>10</sub> en aire, para  $\phi = 1.0$ , a diferentes presiones.

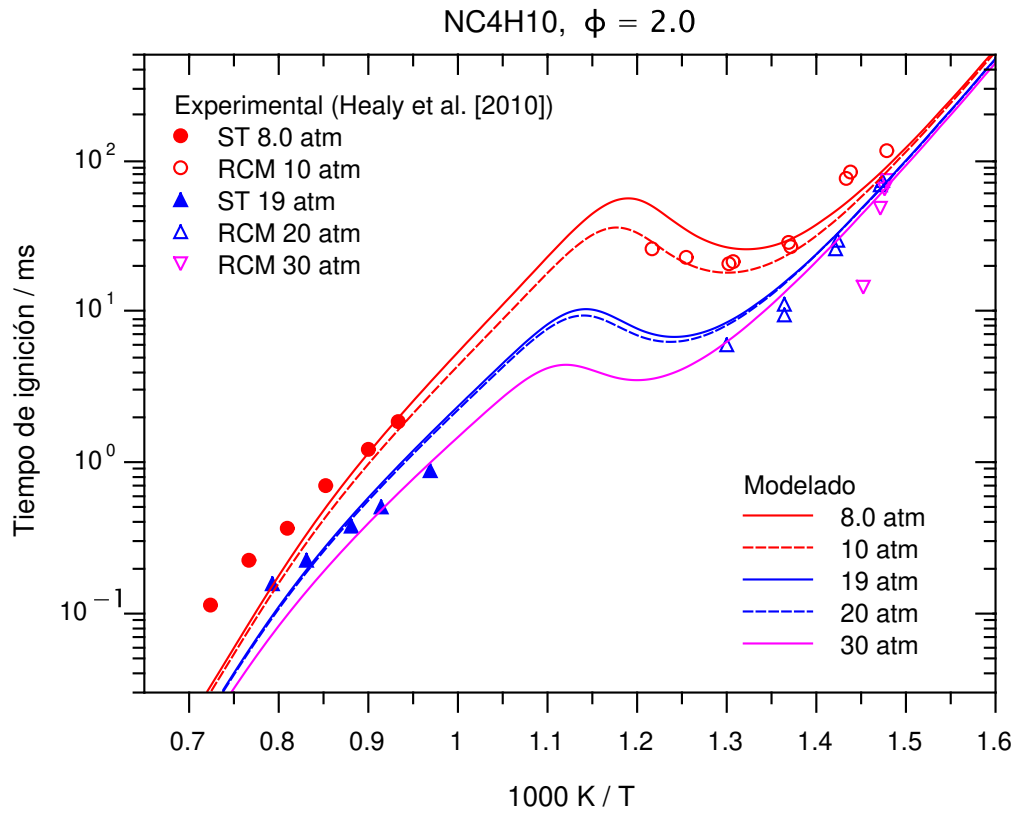


Figura 4-4: Tiempo de ignición de NC<sub>4</sub>H<sub>10</sub> en aire, para  $\phi = 2.0$ , a diferentes presiones.



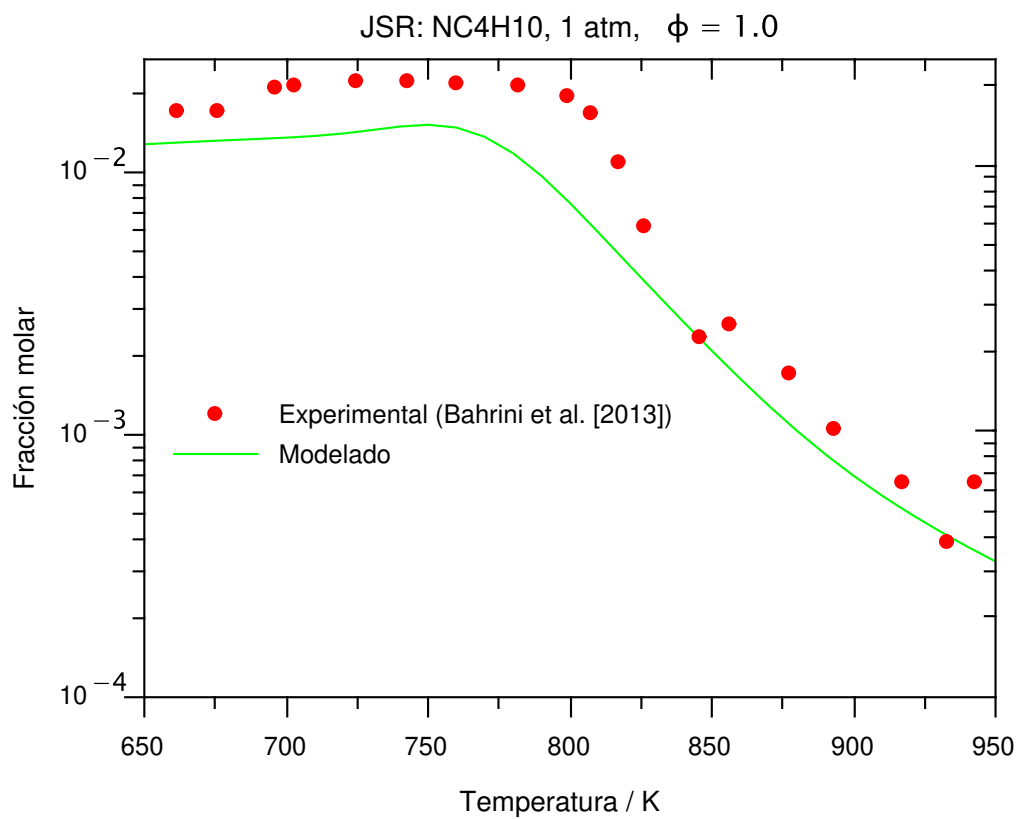


Figura 4-5: Concentración de NC<sub>4</sub>H<sub>10</sub> a 1.0 atm, como función de la temperatura en el JSR, para  $\phi = 1.0$ .

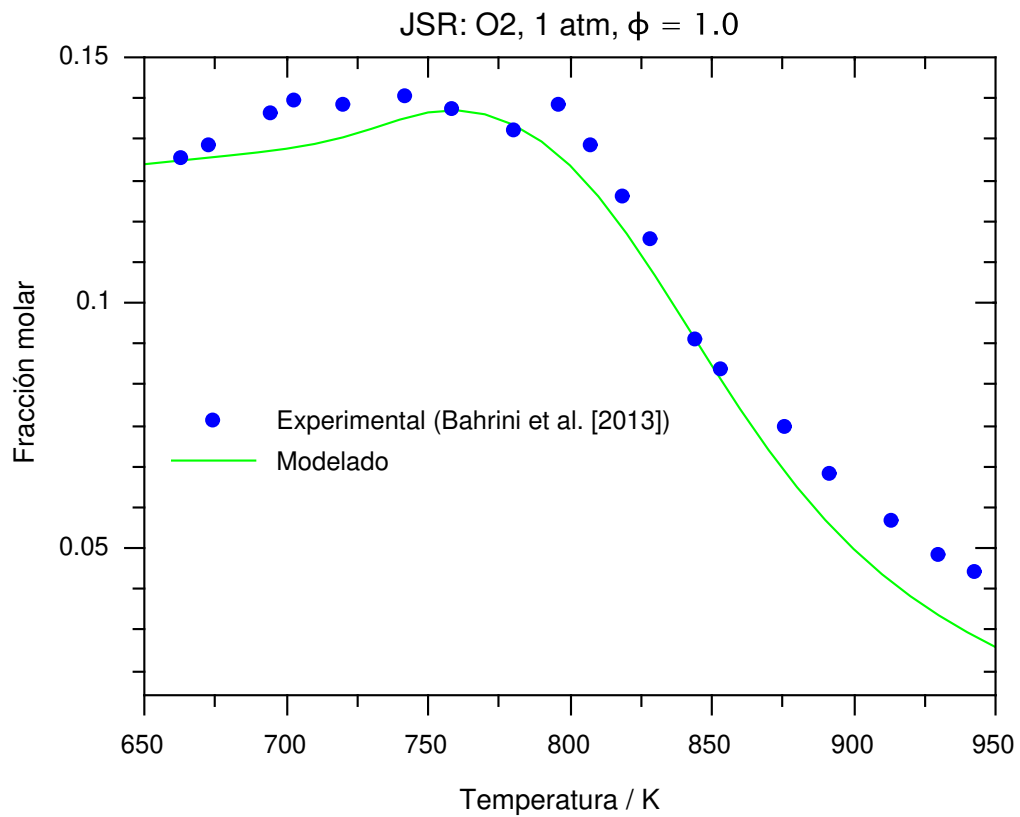


Figura 4-6: Concentración de O<sub>2</sub> a 1.0 atm, como función de la temperatura en el JSR, para  $\phi = 1.0$ .

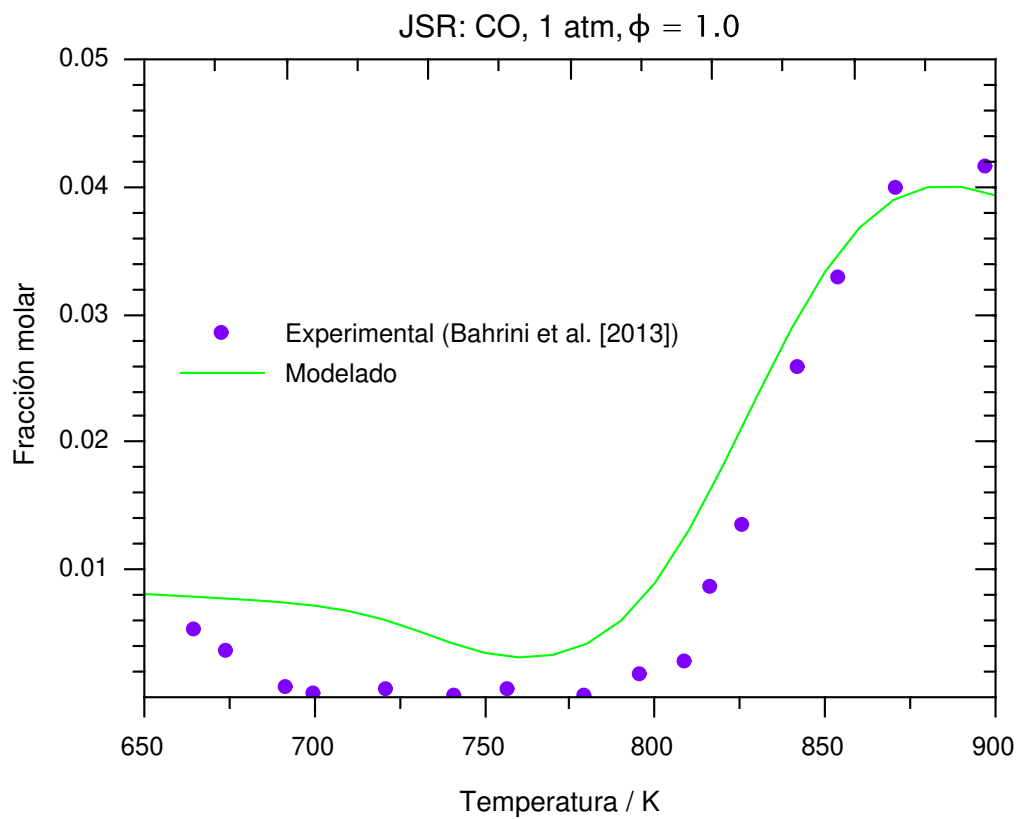


Figura 4-7: Concentración de CO a 1.0 atm, como función de la temperatura en el JSR, para  $\phi = 1.0$ .

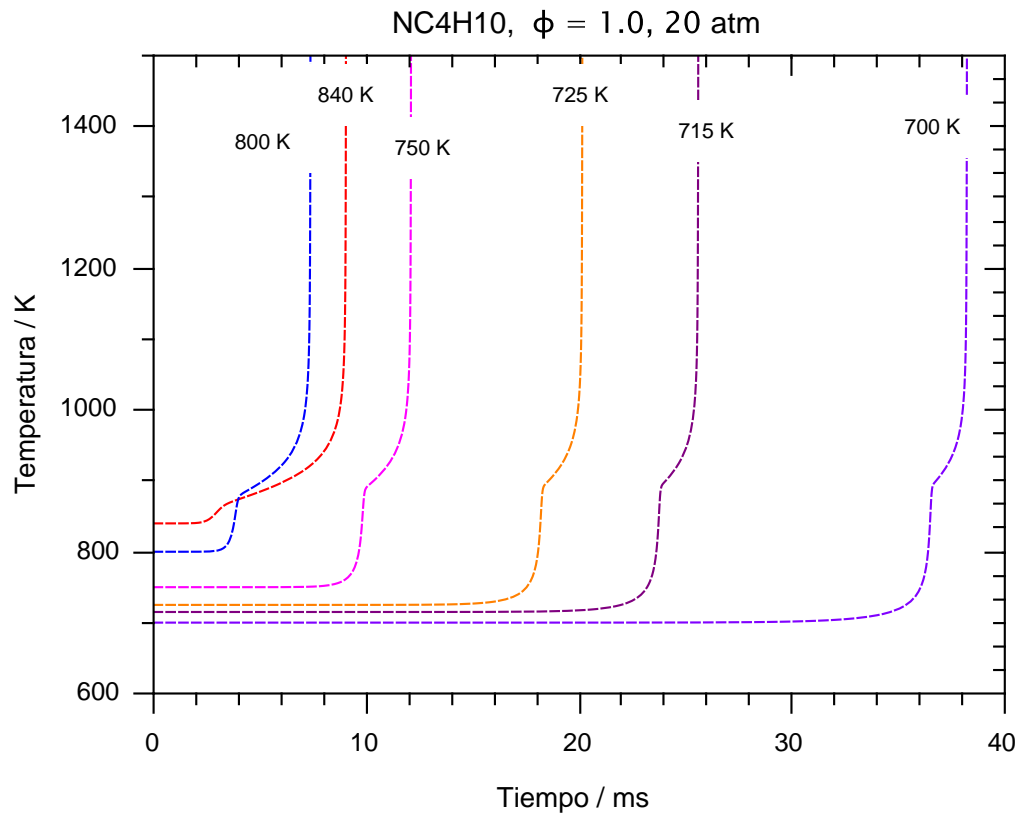


Figura 4-8: Límite inferior de la segunda etapa de ignición en la oxidación de NC<sub>4</sub>H<sub>10</sub> en aire, para  $\phi = 1.0$  y  $P = 20$  atm.

de ignición menores que los reportados experimentalmente, con NTC entre 760 – 830 K; a 20 atm, el mecanismo presenta tiempos de ignición menores que los reportados experimentalmente en la zona NTC; para 30 atm, el mecanismo presenta buen ajuste a los experimentos. En la validación del mecanismo para  $\phi = 1.0$ , mostrado en la Figura 4-3 adicionalmente, se toman los desarrollos experimentales de Minetti *et al.* [1994], Griffiths *et al.* [1993] y Gersen; presentando buen ajuste a presiones de 10, 15, 20 y 30 atm. Para el desarrollo experimental de Griffiths a 10 atm el mecanismo reporta valores del tiempo de ignición por debajo de la medición. El comportamiento del mecanismo para la mezcla rica,  $\phi = 2.0$ , se aprecia en la Figura 4-4, con un buen ajuste a los resultados experimentales; para cada presión el mecanismo muestra la zona del coeficiente negativo de temperatura NTC. Debido a la importancia de la herramienta experimental JSR (Jet-Stirred Reactor), fundamental para la comprensión de la reactividad a baja y alta temperatura; el mecanismo cinético propuesto se probó frente a los datos del JSR de Bahrini *et al.* [2013], usando una mezcla estequiométrica de 0.023 n-butano y 0.15 de O<sub>2</sub>, a presión total de 1.0 atm y dentro del rango de temperatura de 550 – 950 K, y el tiempo de residencia simulado fue de 6.0 s. Las predicciones del modelo en comparación con los datos experimentales para n-butano se muestran en las Figuras 4-5, 4-6 y 4-7, presentando un buen ajuste para la región de baja temperatura  $T < 950$  K. El mecanismo cinético propuesto, predice que hay un rápido aumento en la temperatura a partir de aproximadamente 900 K; conduciendo así a la segunda etapa de ignición, tal como se muestra en la Figura 4-8.

#### 4.1.2. Análisis de sensibilidad n-butano

El objetivo del análisis de sensibilidad presentado, es evaluar la contribución de la cinética de cada reacción  $j$ , al tiempo de ignición  $t_{ig}$ , como función de la temperatura; esta relación se cuantifica con el coeficiente de sensibilidad adimensionalizado  $s_j$ , definido por la expresión:

$$s_j = \frac{A_j^0}{\tau^0} \frac{\tau - \tau^0}{A_j - A_j^0} \quad (4-1)$$

Aquí el superíndice 0 indica los valores reales correctos. Cada vez, el factor preexponen-

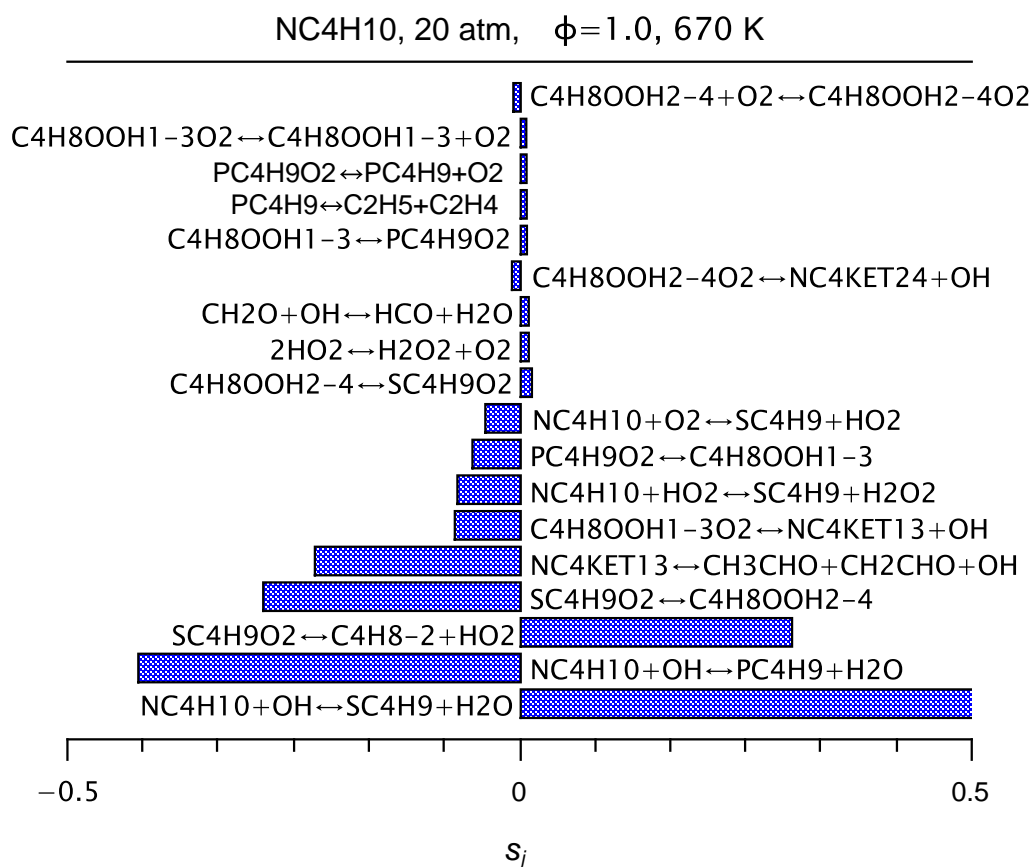


Figura 4-9: Coeficiente de sensibilidad  $s_j$  a 670 K, sobre el tiempo de ignición de n-butano,  $\phi = 1.0$  y  $P = 20$  atm.

cial de cada reacción se multiplica por un factor de dos y se calcula el tiempo de ignición  $\tau$ . Un valor del coeficiente de sensibilidad negativo, indica una alta reactividad; contrariamente, una baja reactividad está indicada por un valor de  $s_j$  positivo. La Figura 4-9 representa el coeficiente de sensibilidad para una mezcla estequiométrica de n-butano/aire a 670 K y a una presión 20 atm. La reacción con el menor coeficiente de sensibilidad, está dada por el ataque al n-butano por el radical OH,  $NC_4H_{10}+OH \leftrightarrow PC_4H_9+H_2O$ , seguido de la isomerización del radical secperoxibutil,  $SC_4H_9O_2 \leftrightarrow C_4H_8OOH_{2-4}$ , y la reacción de terminación  $NC_4KET_{13} \leftrightarrow CH_3CHO+CH_2CHO+OH$ ; estas reacciones, generan abundantes radicales OH, aumentando la reactividad del sistema, ocasionando una disminución sobre el tiempo

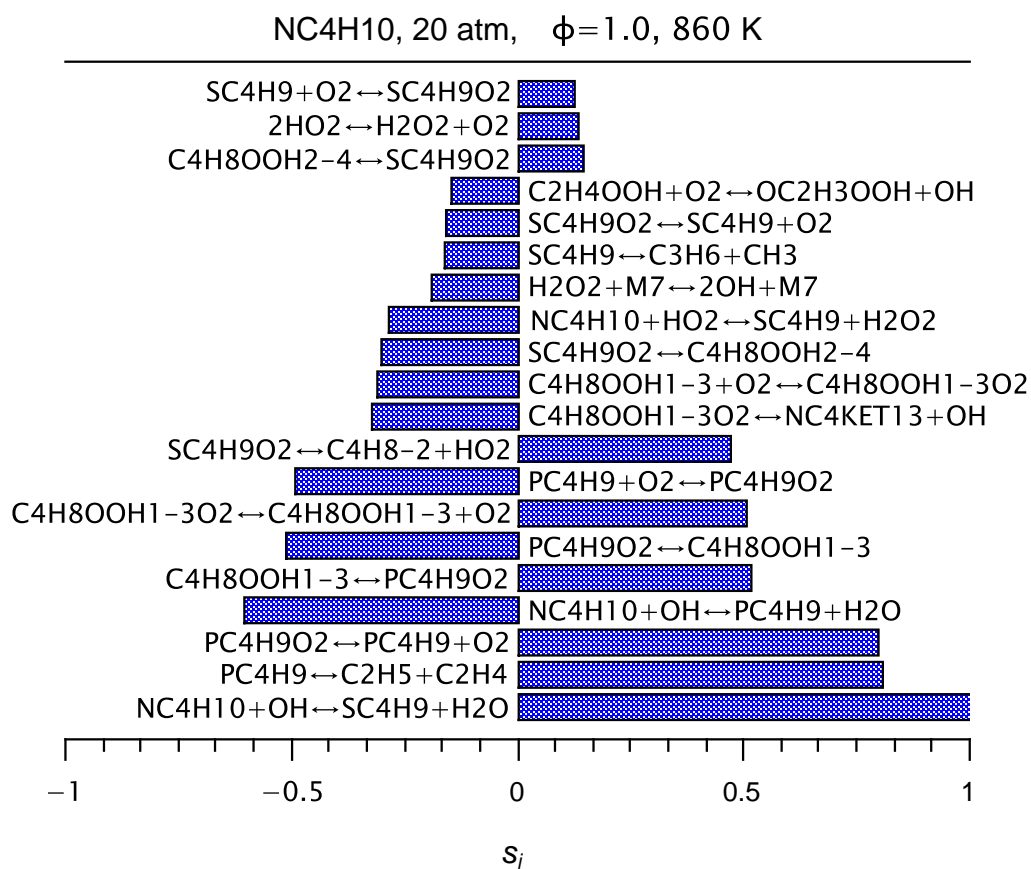


Figura 4-10: Coeficiente de sensibilidad  $s_j$  a 860 K, sobre el tiempo de ignición de n-butano,  $\phi = 1.0$  y  $P = 20$  atm.

de ignición. La baja reactividad del sistema se manifiesta, por las reacciones  $\text{NC}_4\text{H}_{10} + \text{OH} \leftrightarrow \text{SC}_4\text{H}_9 + \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{SC}_4\text{H}_9\text{O}_2 \leftrightarrow \text{C}_4\text{H}_8-2 + \text{HO}_2$ , consumiendo y evitando la producción de radicales OH, debido a la descomposición del secerpoxibutil que domina sobre la isomerización.

La Figura 4-10 representa el coeficiente de sensibilidad para una mezcla estequiométrica de n-butano/aire a 860 K y a una presión 20 atm. Los radicales OH generados antes de la ignición, son consumidos por el n-butano, para obtener el radical  $\text{PC}_4\text{H}_9$  debido a la alta reactividad de la reacción  $\text{NC}_4\text{H}_{10} + \text{OH} \leftrightarrow \text{PC}_4\text{H}_9 + \text{H}_2\text{O}$ , reportado por el coeficiente de sensibilidad; lo que implica que solo el radical *p*-butil genere la ramificación de cadena. Por otro lado, la baja reactividad de la reacción  $\text{NC}_4\text{H}_{10} + \text{OH} \leftrightarrow \text{SC}_4\text{H}_9 + \text{H}_2\text{O}$  evita la ramificación por parte del radical

secbutil. La baja concentración de radicales OH, debido al consumo por el n-butano y por la falta de ramificación del radical  $SC_4H_9$ , disminuyen la reactividad del sistema, generando un aumento en el tiempo de ignición, lo que explica el comportamiento NTC (coeficiente negativo de temperatura).

## 4.2. Mecanismo de reacción cinético de n-butanol a baja y alta temperatura

La Tabla 4-2 muestra las principales reacciones elementales consideradas en la oxidación de n-butanol a baja temperatura, que forman parte de las etapas del mecanismo general de reacción en cadena ramificada (iniciación, propagación, ramificación y terminación). Dentro de las etapas de ramificación y terminación, las reacciones de isomerización del radical  $O_2QOOH$  y la descomposición del radical KETO generan la formación del radical OH como continuador de la cadena, siendo esto fundamental en la química de baja temperatura.

Tabla 4-2: Cadena ramificada en la oxidación a bajas temperaturas.

N°	REACCIONES	ETAPAS
1.	$RH + O_2 \leftrightarrow R + HO_2$	Iniciación
2.	$R + O_2 \leftrightarrow RO_2$	Propagación
3.	$RO_2 \leftrightarrow QOOH$	Propagación
4.	$QOOH \leftrightarrow ENOL + HO_2$ (radical site $\beta$ to OOH group)	Terminación
5.	$QOOH \leftrightarrow ALKENE / ENOL + CARBONYL + OH$ (radical site $\gamma$ to OOH group)	Terminación
6.	$QOOH + O_2 \leftrightarrow O_2QOOH$	Propagación
7.	$O_2QOOH \rightarrow OH + KETO$	Ramificación
8.	$KETO \rightarrow R'CO + CH_2O + OH$	Terminación
9.	$R'CO + O_2 \rightarrow SMALL\ OLEFINS + CO + HO_2$	Terminación

El mecanismo cinético propuesto para n-butanol se muestra en la Tabla 4-3, con 14 reacciones de reacción elementales y 6 especies ( $NC_4H_9OH$ ,  $C_4H_8OH-1$ ,  $C_4H_8OH-1O_2$ ,  $C_4H_7OH-1OOH-4$ ,  $C_4H_7OH-1OOH-4O_2$  y  $C_4OHKET1-4$ ) agregado al mecanismo base. Solo se conservaron las reacciones que afectan el tiempo de ignición y la velocidad de combustión laminar en el intervalo de condiciones de interés, sujetas a la coherencia con las mediciones de concentración



mencionadas anteriormente en reactores de chorro agitado. Al desarrollar el sub-mecanismo reducido de n-butanol, se consultaron diferentes mecanismos detallados: Dagaut y Togbé [2008]; Sarathy *et al.* [2009]; Grana *et al.* [2010]; Vranckx *et al.* [2011]; Sarathy *et al.* [2012], con opciones específicas que se indican a continuación. En aras de la coherencia, siempre que fue posible, las tasas de reacciones y los datos termodinámicos se basaron en un modelo químico detallado reciente y ampliamente utilizado (Sarathy *et al.* [2012]). El mecanismo en la Tabla 4-3 se puede resumir de la siguiente manera: Las primeras seis reacciones en la tabla son todas necesarias para describir adecuadamente la descomposición inicial de n-butanol en toda la gama de condiciones de interés. El radical  $\alpha$ -hidroxibutilo ( $C_4H_8OH-1$ ), producido por la abstracción H, puede descomponerse para formar acetaldehído y un radical etilo (reacción R7), o puede reaccionar con oxígeno, ya sea para generar un hidroperoxilo, etano y ceteno (reacción R8) o la adición a la forma  $C_4H_8OH-1O_2$  (reacción R9), que comienza la química a baja temperatura (reacciones R10-R14). Al igual que con la combustión a baja temperatura (LTC) de los alcanos normales (Prince *et al.* [2017]), un carbonilo que no es un radical pero que tampoco es muy estable inicia la ruta de ramificación a baja temperatura, que para el caso de la presente investigación sobre n-butanol mejora los cálculos de ignición a baja temperatura, aunque el comportamiento de NTC no está bien establecido (Zhu *et al.* [2014]).

Además, se sabe que la descomposición uni-molecular que se muestra en la reacción R1 es importante para el encendido a alta temperatura y para velocidades de flama laminares. La reacción R2 es la reacción de iniciación de cadena esencial; mientras que las abstracciones del átomo de H a través de los ataques  $HO_2$ , O, OH y H (reacciones R3-R6), para la formación del radical  $\alpha$ -hidroxibutilo ( $C_4H_8OH-1$ ), son muy importantes para el tiempo de ignición para alta temperatura y del reactor de flujo, así como para las flamas laminares. Si se quieren obtener buenos resultados para la química a baja temperatura, debe incluirse la abstracción del átomo de H por  $HO_2$ , ya que se encuentra que es significativa para aumentar apropiadamente la reactividad del sistema a temperaturas superiores a 700 K. Al intentar mejorar las predicciones de los tiempos de ignición tanto a baja como a alta temperatura, debe incluirse la descomposición del radical  $\alpha$ -hidroxibutilo (R7). El paso elemental 8 corresponde a la ruta de

reacción de  $O_2$  con el radical  $\alpha$ -hidroxibutilo formando directamente butanal +  $HO_2$ , siendo el  $\alpha$ -hidroxibutilo la ruta más favorecida para producir este aldehído y el radical hidroperoxilo. Si bien esta vía de reacción domina la descomposición de  $\alpha$ -R, el rendimiento de butanal es un indicador directo del rendimiento de  $\alpha$ -R a partir de la extracción de H a partir del n-butanol (Welz *et al.* [2013]). De acuerdo con Sarathy *et al.* [2012], este camino de reacción inhibe esencialmente el comportamiento de ignición a baja temperatura del n-butanol, y por lo tanto lo considera como un tipo de reacción a alta temperatura para todos los alcoholes. En aras del mecanismo reducido, se aplica una aproximación en estado estacionario para la descomposición uni-molecular de butanal para formar  $CH_2CO + C_2H_6$  (Grana *et al.* [2010]) que aparece en la reacción R8. Los parámetros de velocidad para la adición inicial de  $O_2$  para formar  $\alpha$ - $RO_2$ , reacción R9, se encuentran en el rango de valores empleados en la literatura para el mismo tipo de reacción para alcanos. Teniendo en cuenta que el radical  $\alpha$ -hidroxibutilo tiene el mismo canal  $\alpha b/\beta a$  como el radical  $\beta$ -hidroxibutilo (no incluido en el presente mecanismo), se propone la formación de propanal y formaldehído (reacción R10) como el único canal de eliminación de  $\alpha$ - $RO_2$ . Welz y col. Welz *et al.* [2013], demuestran experimentalmente que los productos más estables del canal  $\beta a$  para la descomposición de la reacción  $\beta$ - $RO_2$  son propanal y formaldehído a través del mecanismo de Waddington (Figura 4-11); la tasa resultante se encuentra entre los trabajos reportados por Vranckx *et al.* [2011] y Sarathy *et al.* [2012]. En vista del mecanismo simplificado aquí propuesto, se utiliza un procedimiento de agrupamiento para reemplazar el propanal por su correspondiente especie de descomposición ( $CO + C_2H_6$ ) sin detrimento de las predicciones numéricas. El radical hidroperoxialquilo  $C_4H_8OH-1O_2$  se isomeriza para formar la especie  $C_4H_7OH-1OOH-4$  (QOOH), reacción R11, esencial para el régimen de baja temperatura, que compite directamente con la reacción R10. La segunda adición de oxígeno viene dada por la reacción R12, que forma los radicales peroxi-hidroxi-alquilo  $C_4H_7OH-1OOH-4O_2$ . La reacción R13 corresponde a la ramificación de la cadena, mientras que la descomposición del radical  $C_4OHKET1-4$  se muestra en la reacción R14.

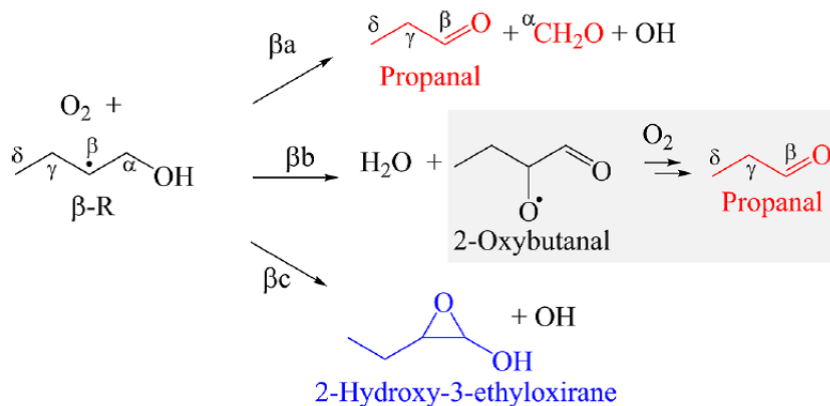


Figura 4-11: Productos de los canales  $\beta a$ ,  $\beta c$  para la reacción  $\beta\text{-R} + \text{O}_2$  (Welz *et al.* [2013]).

#### 4.2.1. Comparación con los desarrollos experimentales

Para la validación del mecanismo cinético reducido, se usaron el reactor perfectamente agitado (PSR) y los modelos de reactor isocórico homogéneo del programa informático FlameMaster (Pitsch [1998]) para modelar los datos experimentales de la velocidad de llama laminar y el tiempo de ignición, así como el chorro agitado medidas del reactor, respectivamente. La prueba convencional para cualquier mecanismo de combustión químico cinético es la predicción de las velocidades de combustión laminar. Para que cualquier mecanismo tenga éxito, al menos debe proporcionar un acuerdo razonable con las velocidades de llama laminares medidas, dentro de las incertidumbres experimentales. Los datos experimentales mostrados para la validación se informaron en Veloo *et al.* [2010], Liu *et al.* [2011], Beeckmann *et al.* [2014] y los cálculos de velocidad de llama laminar se realizaron con el código FlameMaster (Pitsch [1998]), sin difusión térmica y utilizando 240 puntos de cuadrícula. Los experimentos mostrados en la Figura 4-12, para comparaciones de velocidad de flama, se realizaron a presión atmosférica y una temperatura de mezcla de 343 K. Las velocidades de flama laminar están bien reproducidas por la química presente, incluida su dependencia de la relación de equivalencia, dentro de las incertidumbres experimentales, que son más grandes en condiciones de combustible rico. Hay pequeñas tendencias hacia la sobre-predicción en mezclas ricas. Además, el modelo captura la dependencia de la presión de la velocidad de la flama laminar, particularmente en condiciones estequiométricas,

Tabla 4-3: Mecanismo cinético reducido de n-butanol.

N°	REACCIONES	A	n	E
R1	$\text{NC}_4\text{H}_9\text{OH}(+M) \leftrightarrow \text{NC}_3\text{H}_7 + \text{CH}_2\text{OH}(+M)$	3.020E+23	-1.880	85710
R2	$\text{NC}_4\text{H}_9\text{OH} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{C}_4\text{H}_8\text{OH-1} + \text{HO}_2$	2.000E+13	0.000	46800
R3	$\text{NC}_4\text{H}_9\text{OH} + \text{HO}_2 \leftrightarrow \text{C}_4\text{H}_8\text{OH-1} + \text{H}_2\text{O}_2$	6.000E+12	0.000	16000
R4	$\text{NC}_4\text{H}_9\text{OH} + \text{O} \leftrightarrow \text{C}_4\text{H}_8\text{OH-1} + \text{OH}$	1.450E+05	2.470	876
R5	$\text{NC}_4\text{H}_9\text{OH} + \text{OH} \leftrightarrow \text{C}_4\text{H}_8\text{OH-1} + \text{H}_2\text{O}$	5.560E+10	0.500	-380
R6	$\text{NC}_4\text{H}_9\text{OH} + \text{H} \leftrightarrow \text{C}_4\text{H}_8\text{OH-1} + \text{H}_2$	1.790E+05	2.530	3420
R7	$\text{C}_4\text{H}_8\text{OH-1} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{C}_2\text{H}_5$	3.000E+11	0.000	31000
R8	$\text{C}_4\text{H}_8\text{OH-1} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{HO}_2$	4.400E+11	0.000	5000
R9	$\text{C}_4\text{H}_8\text{OH-1} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{C}_4\text{H}_8\text{OH-1O}_2$	1.000E+12	0.000	0.000
R10	$\text{C}_4\text{H}_8\text{OH-1O}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	2.500E+11	0.000	25000
R11	$\text{C}_4\text{H}_8\text{OH-1O}_2 \leftrightarrow \text{C}_4\text{H}_7\text{OH-1OOH-4}$	4.688E+09	0.000	21950
R12	$\text{C}_4\text{H}_7\text{OH-1OOH-4} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{C}_4\text{H}_7\text{OH-1OOH-4O}_2$	4.520E+12	0.000	0.000
R13	$\text{C}_4\text{H}_7\text{OH-1OOH-4O}_2 \leftrightarrow \text{C}_4\text{OHKET1-4} + \text{OH}$	1.560E+09	0.000	13650
R14	$\text{C}_4\text{OHKET1-4} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} + \text{CO}_2 + \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	1.000E+16	0.000	39000

Con unidades correspondientes A [mol-cm-s-K], E [cal/mol].

mientras que la predicción del modelo para mezclas pobres y ricas está bajo la incertidumbre de las mediciones. Bajo las condiciones probadas, se encontró que el sub-mecanismo de n-butanol desarrollado en el presente trabajo, exhibe buen ajustes con experimentos sobre velocidades de flama, que son comparables con otros mecanismos publicados (Grana *et al.* [2010]; Sarathy *et al.* [2012]; Veloo *et al.* [2010]).

Las Figura 4-13 y 4-14 muestra las predicciones del mecanismo cinético propuesto para los datos del tiempo de ignición del tubo de choque a temperaturas iniciales superiores a 1000 K, de una mezcla estequiométrica de n-butanol con 4% de oxígeno en Ar, a baja presión  $P = 1.13$  atm (0.98 – 1.3 bar) Moss *et al.* [2008] y  $P = 1.54$  atm (1.36 – 1.73 atm) Stranic *et al.* [2012], y alta presión  $P = 42$  atm (39 – 46 atm) Stranic *et al.* [2012]. Las validaciones se realizaron empleando el código FlameMaster Pitsch [1998], para un sistema de reactor isocórico homogéneo. El criterio utilizado para determinar el tiempo de retardo de encendido corresponde al instante de la elevación máxima de la temperatura ( $\max \frac{dT}{dt}$ ). Como se puede observar, el modelo cinético propuesto está en excelente acuerdo con los experimentos a presiones bajas y altas. La Figura 4-15 muestra las predicciones del modelo cinético propuesto, con los datos experimentales de la demora de ignición del tubo de choque, en el rango de temperatura de 770

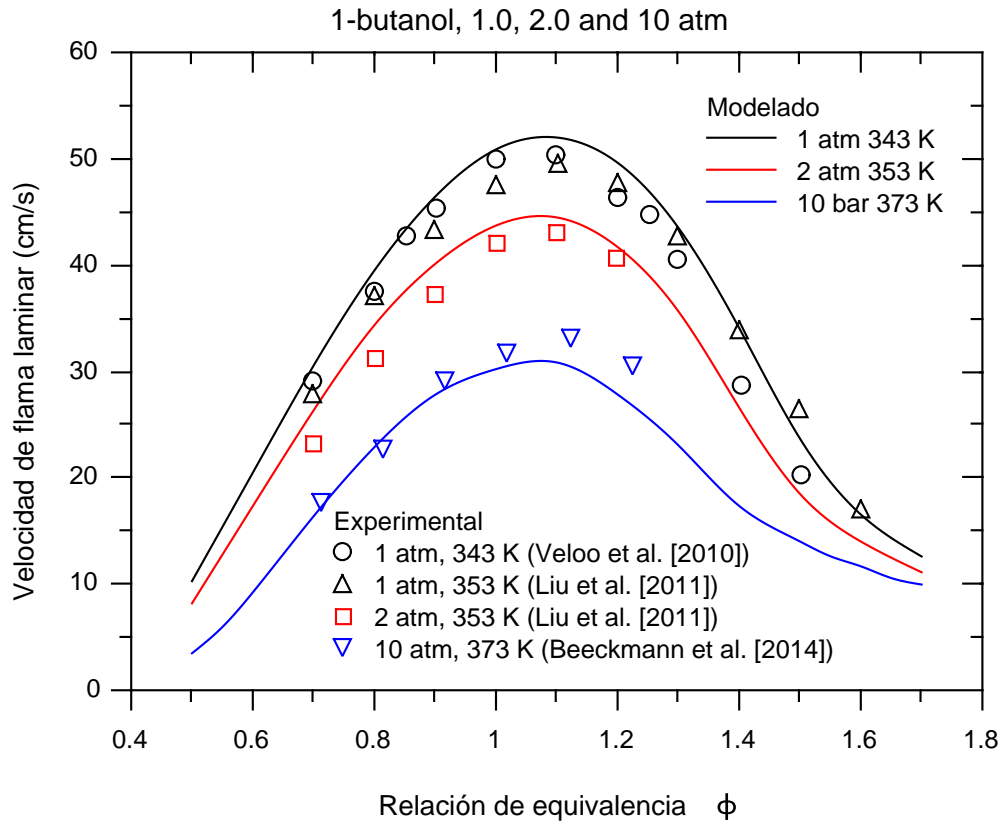


Figura 4-12: Velocidades de flama laminar de mezclas de n-butanol/aire a diferentes presiones.

K a 1250 K de n-butanol en aire,  $\phi = 1.0$ , para presiones entre 10 – 80 atm (Vranckx *et al.* [2011]; Heufer *et al.* [2011]; Zhu *et al.* [2014]). Las simulaciones numéricas se llevaron a cabo en un sistema de reactor isocórico homogéneo, utilizando el código FlameMaster (Pitsch [1998]). El modelo propuesto predice bien los datos experimentales, a todas las presiones y en el rango de temperatura de 870 – 1250 K. La disminución observada experimentalmente de los tiempos de retardo de ignición con presión también es bien reproducida por el modelo cinético.

Para validar el mecanismo cinético propuesto en relación con la reactividad a baja temperatura, las predicciones se comparan con los resultados experimentales obtenidos bajo las condiciones bien controladas de la máquina de compresión rápida (RCM). Las Figuras 4-16a y 4-16b muestran la dependencia predicha del tiempo de ignición con los datos experimentales informados por Vranckx *et al.* [2011], Moss *et al.* [2008] y Heufer *et al.* [2011], para una mezcla

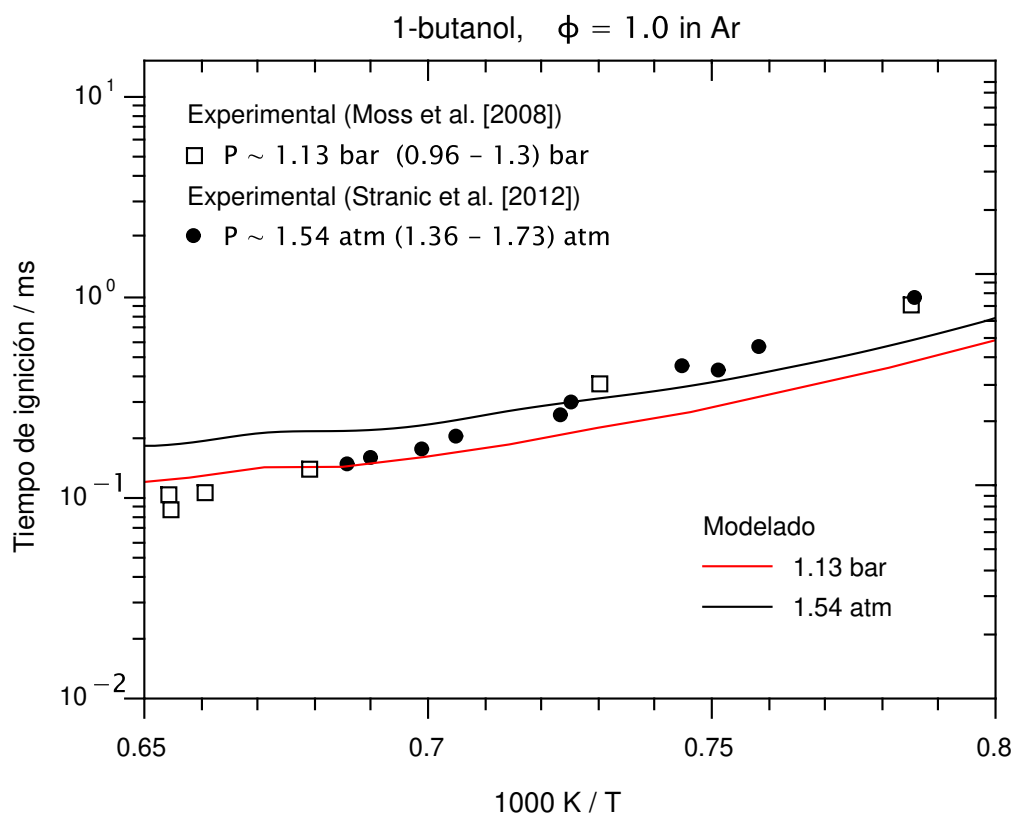


Figura 4-13: Tiempo de ignición para alta temperatura, y baja presión.

estequiométrica de n-butanol y aire a diferentes presiones. Los resultados del mecanismo cinético reducido para tiempos de ignición para mezclas estequiométricas ( $\phi = 1$ ) a presiones de 20, 40 y 80 bares, a temperaturas iniciales por debajo de 1000 K, concuerdan con los experimentos de ignición a baja temperatura. Figuras 4-16c y 4-16d muestran las comparaciones del tiempo de retardo de encendido para presiones de 15 y 20 atm, respectivamente, contra los datos experimentales reportados por Weber *et al.* [2011] y el método recientemente CRV (volumen de reacción restringido) para los datos de ignición informados por Zhu *et al.* [2014]; se consideran tres fracciones de mezcla diferentes, donde los valores y tendencias presentan buen ajuste.

El reactor JSR es una herramienta experimental fundamental para comprender la reactividad a baja y alta temperatura. Es un tipo ideal de reactor de tanque con agitación continua, que es muy adecuado para estudios cinéticos en fase gaseosa, que se ha utilizado para estudiar

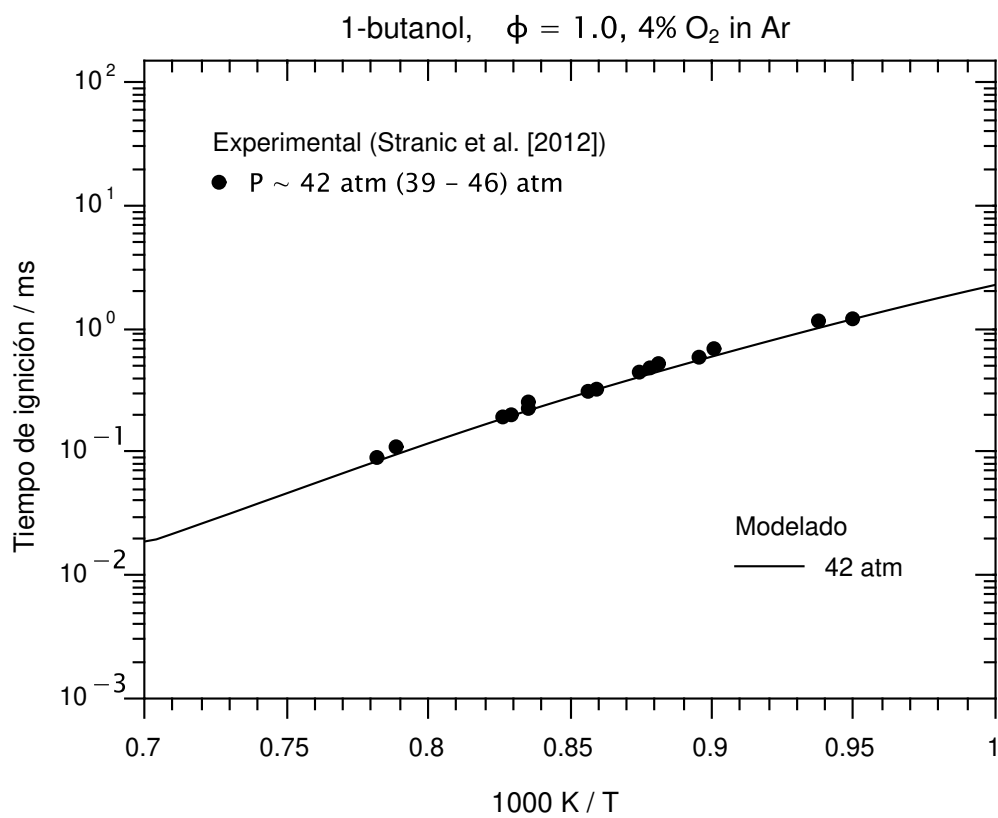


Figura 4-14: Tiempo de ignición para alta temperatura, y alta presión.

la oxidación y la descomposición térmica de los combustibles. El mecanismo cinético propuesto fue validado contra los datos experimentales JSR de Sarathy *et al.* [2009] y Dagaut *et al.* [2009] para 1.0 y 10 atm, respectivamente. Las simulaciones se realizaron con el modelo PSR de FlameMaster (Pitsch [1998]). La Figura 4-17 muestra los resultados experimentales (Sarathy *et al.* [2009]) y de modelado para JSR a 1 atm, con una fracción molar inicial de n-butanol de 0.1 %, para diferentes relaciones de equivalencia, con un tiempo de residencia de 0.07 s.

Para el caso JSR de 10 atm (Fig. 4-18), solo se utilizó la mezcla estequiométrica y con un tiempo de residencia de 0.07 s. Se modelaron varias concentraciones de especies. Las predicciones del modelo en comparación con los datos experimentales están en buen ajuste. La concentración de combustible está bien reproducida para toda la región de temperatura. Las tendencias de las principales concentraciones de especies con la temperatura están bien reproducidas y los

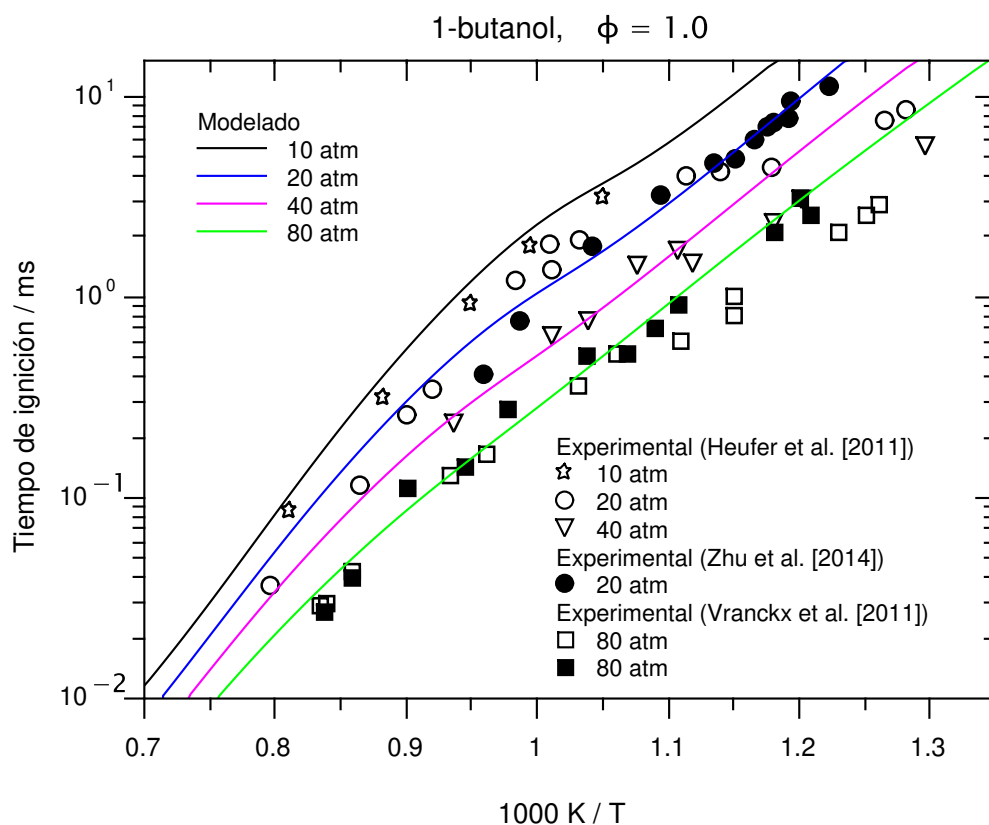


Figura 4-15: Tiempo de ignición de n-butanol en aire,  $\phi = 1.0$  a diferentes presiones.

valores muestran discrepancias que son consistentes con las incertidumbres experimentales.

#### 4.2.2. Análisis de sensibilidad n-butanol

El objetivo del análisis de sensibilidad es evaluar, en función de la temperatura, la contribución de la cinética de cada reacción al tiempo de ignición. Los análisis de sensibilidad se realizaron a una presión de 20 bar a diferentes temperaturas iniciales. La Figura 4-19 muestra el coeficiente de sensibilidad para una mezcla estequiométrica de n-butanol y aire a 800 K. La ruta de reacción más activa está dada por la competencia directa entre las reacciones R11 y R10. La reacción R11 conduce al proceso de ramificación de la cadena a baja temperatura, que compete con la eliminación directa del radical  $C_4H_8OH-1O_2$  por la reacción R10. El combustible se consume principalmente por las reacciones R5 y R3, con los radicales OH y  $HO_2$ , respectivamente.



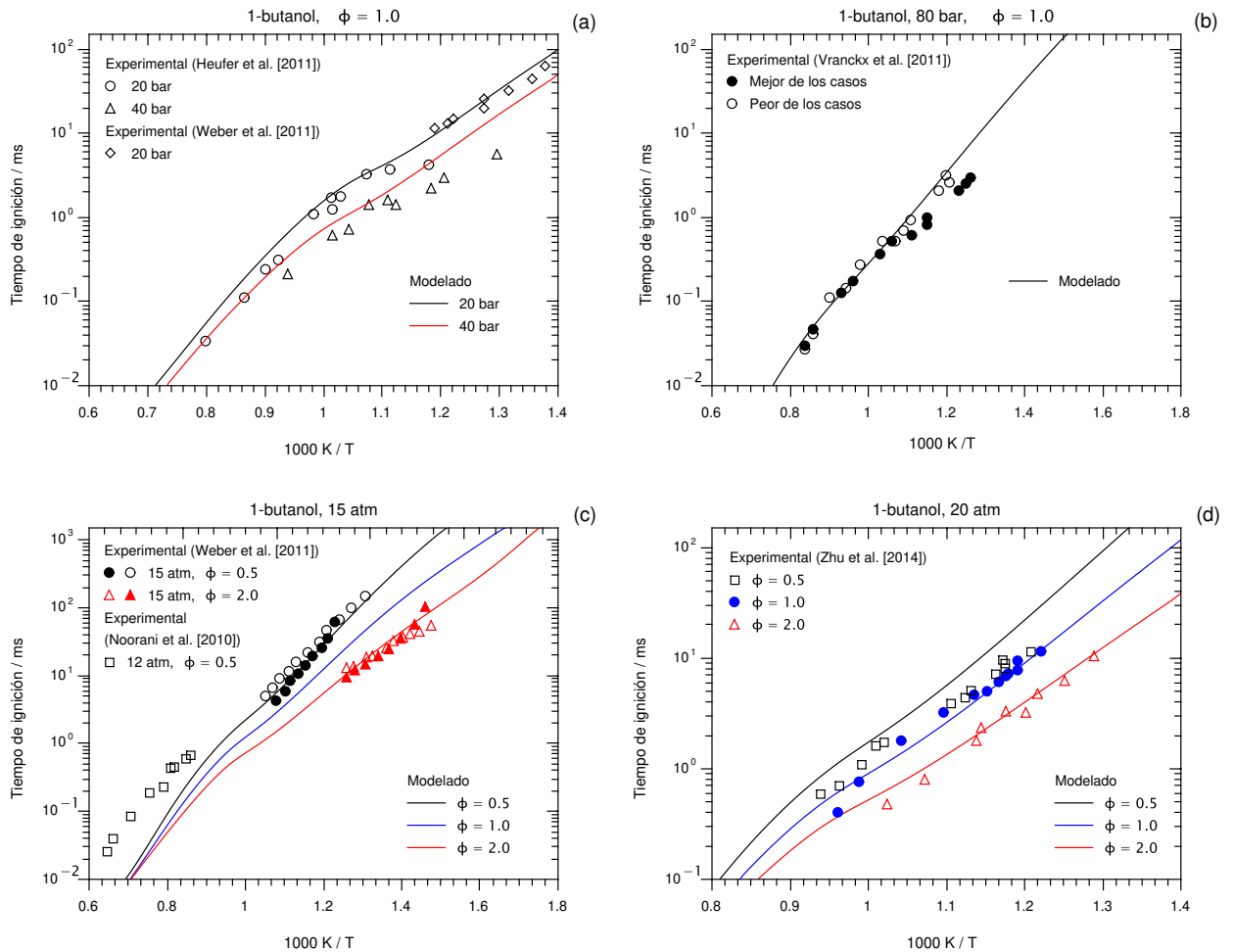


Figura 4-16: Tiempo de ignición en las relaciones de equivalencia  $\phi$  de 0.5, 1.0 y 2.0, a diferentes presiones.

La sensibilidad relativamente baja de la reacción de producción de calor R9 se debe a que no es una reacción limitante de la velocidad (puede suponerse que el radical  $C_4H_8OH-1$  está en estado estacionario). Las reacciones típicas del régimen de alta temperatura están presentes en la figura 10a, que muestra que a pesar de una presión inicial de la cinética de baja temperatura, es la cinética de alta temperatura la que finalmente conduce a la ignición en un retardo de tiempo relativamente largo. La Figura 4-20 muestra el coeficiente de sensibilidad para la misma mezcla estequiométrica de n-butanol en aire a 875 K. La principal diferencia con el gráfico anterior es el ataque principal de combustible con radical hidroperoxi  $HO_2$  en lugar de radical

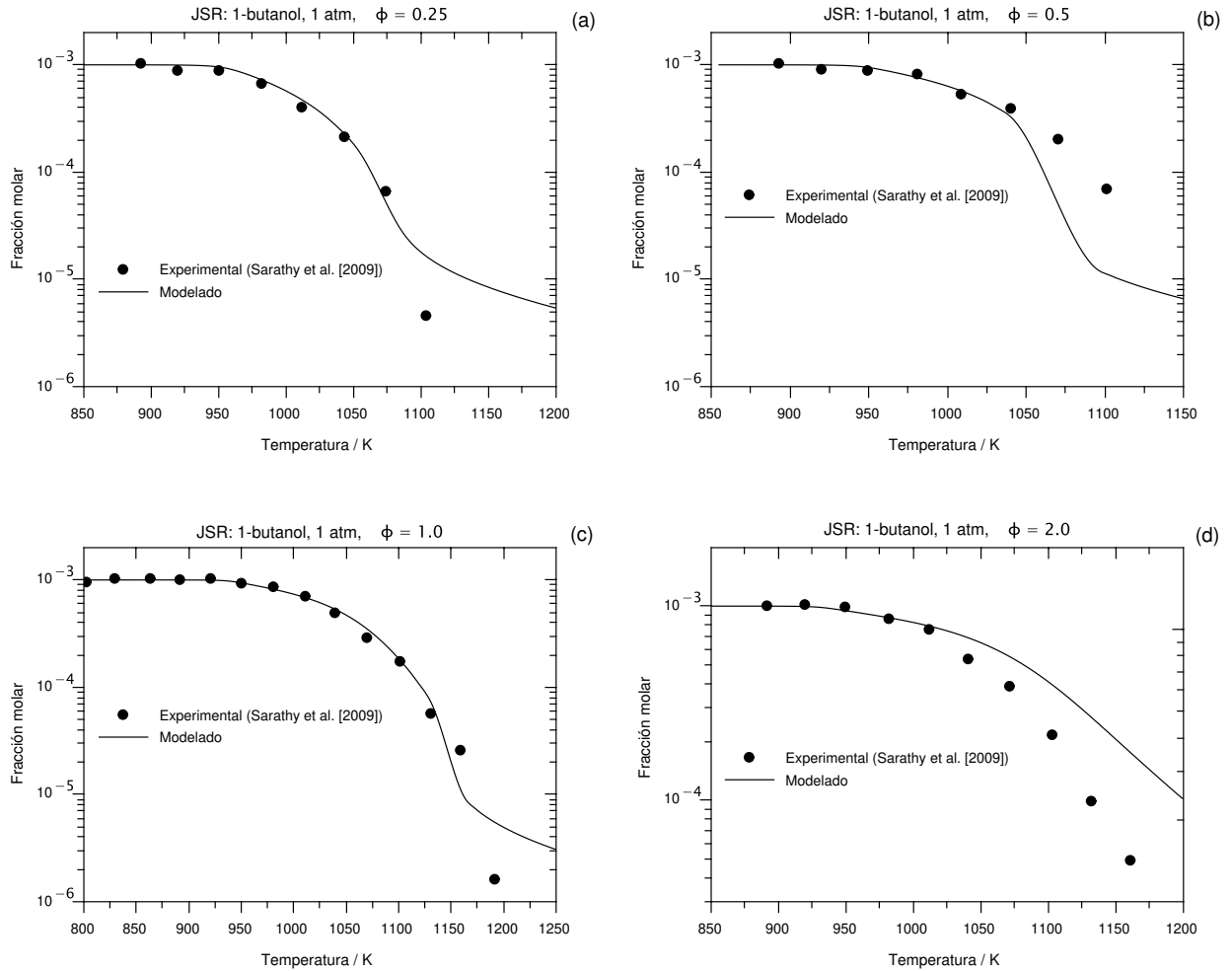


Figura 4-17: Concentración de n-butanol a 1 atm, en función de la temperatura y la relación de equivalencia en un reactor JSR.

OH, lo que muestra la importancia relativa de la alta temperatura cinética. Básicamente, la misma tendencia que las rutas más reactivas están dadas por el ataque del combustible, para obtener el radical  $\alpha$ -hidroxibutilo, es decir,  $\text{NC}_4\text{H}_9\text{OH} + \text{HO}_2 \leftrightarrow \text{C}_4\text{H}_8\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ , seguido de la etapa de isomerización de  $\text{ROO} \leftrightarrow \text{QOOH}$ ; ambas reacciones muestran pequeñas diferencias entre la reactividad de los procesos de baja y alta temperatura, es decir, generan una competencia con una sensibilidad más ligera de la reacción de abstracción H. La Figura 4-21 muestra el coeficiente de sensibilidad para una mezcla estequiométrica de n-butanol y aire a 950 K. La reacción con el coeficiente de sensibilidad negativo más alto viene dada por el ataque del radical

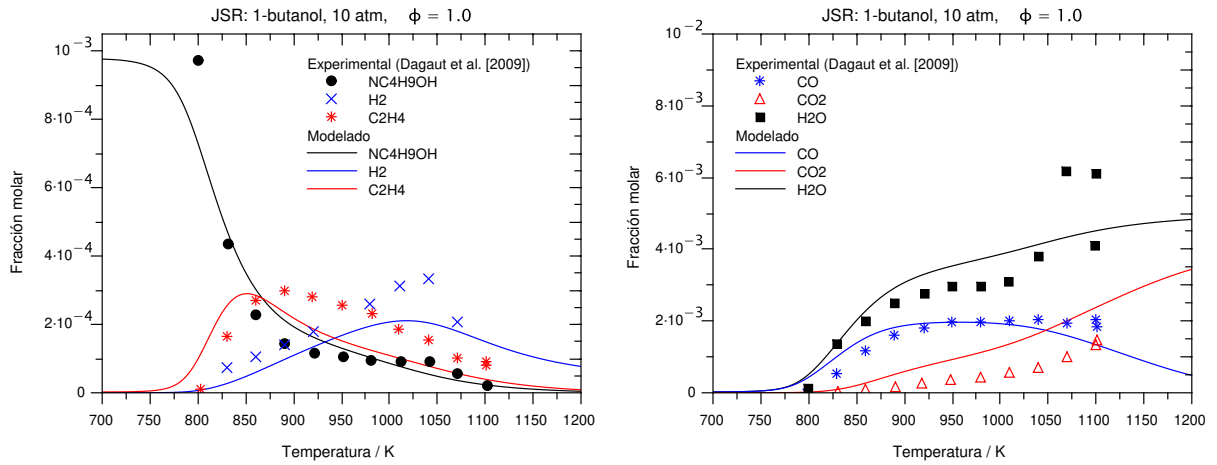


Figura 4-18: Productos de oxidación de n-butanol en un reactor JSR a 10 atm.

$\text{HO}_2$  al combustible, seguido por la reacción de isomerización de  $\text{ROO} \leftrightarrow \text{QOOH}$ , y comenzando el predominio de la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , característica de la química a alta temperatura  $T > 900$  K.

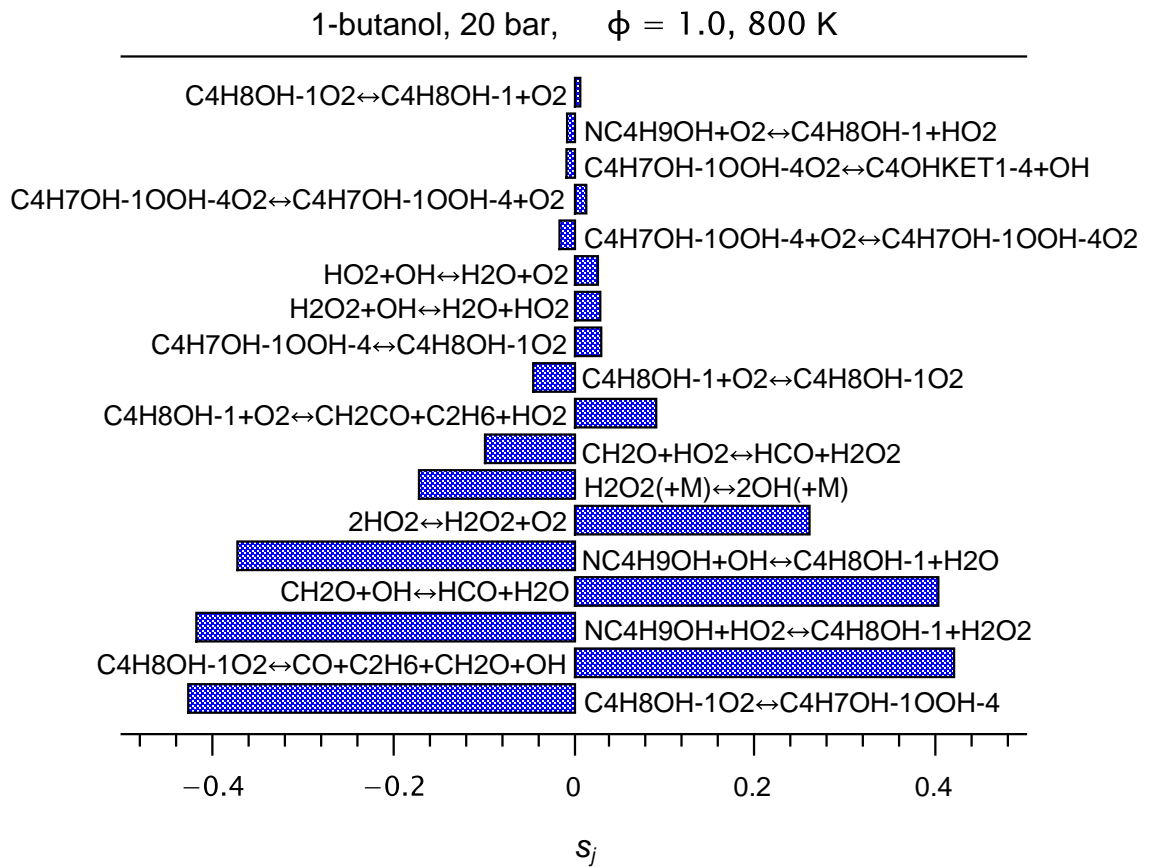


Figura 4-19: Coeficiente de sensibilidad  $s_j$ , en el tiempo de ignición, de una mezcla estequiométrica n-butanol aire, a 800 K.

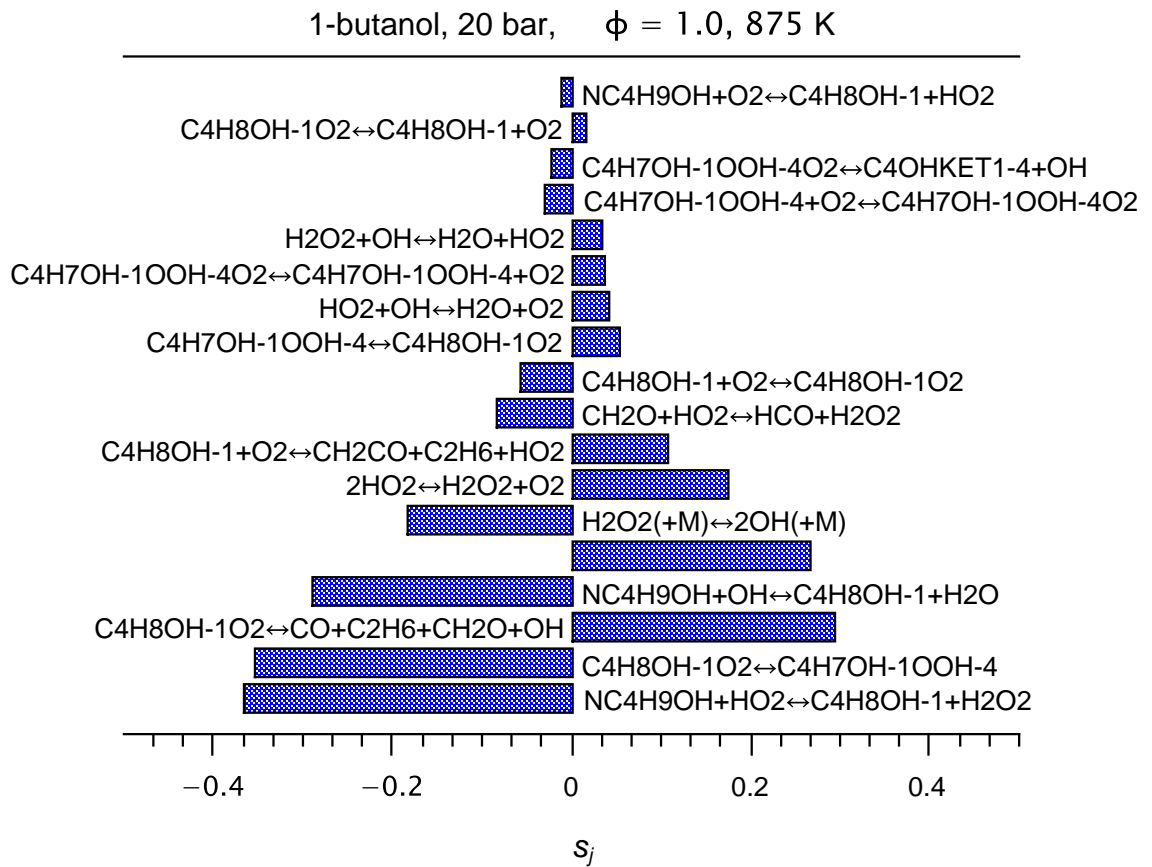


Figura 4-20: Coeficiente de sensibilidad  $s_j$ , en el tiempo de ignición, de una mezcla estequiométrica n-butanol aire, a 875 K.

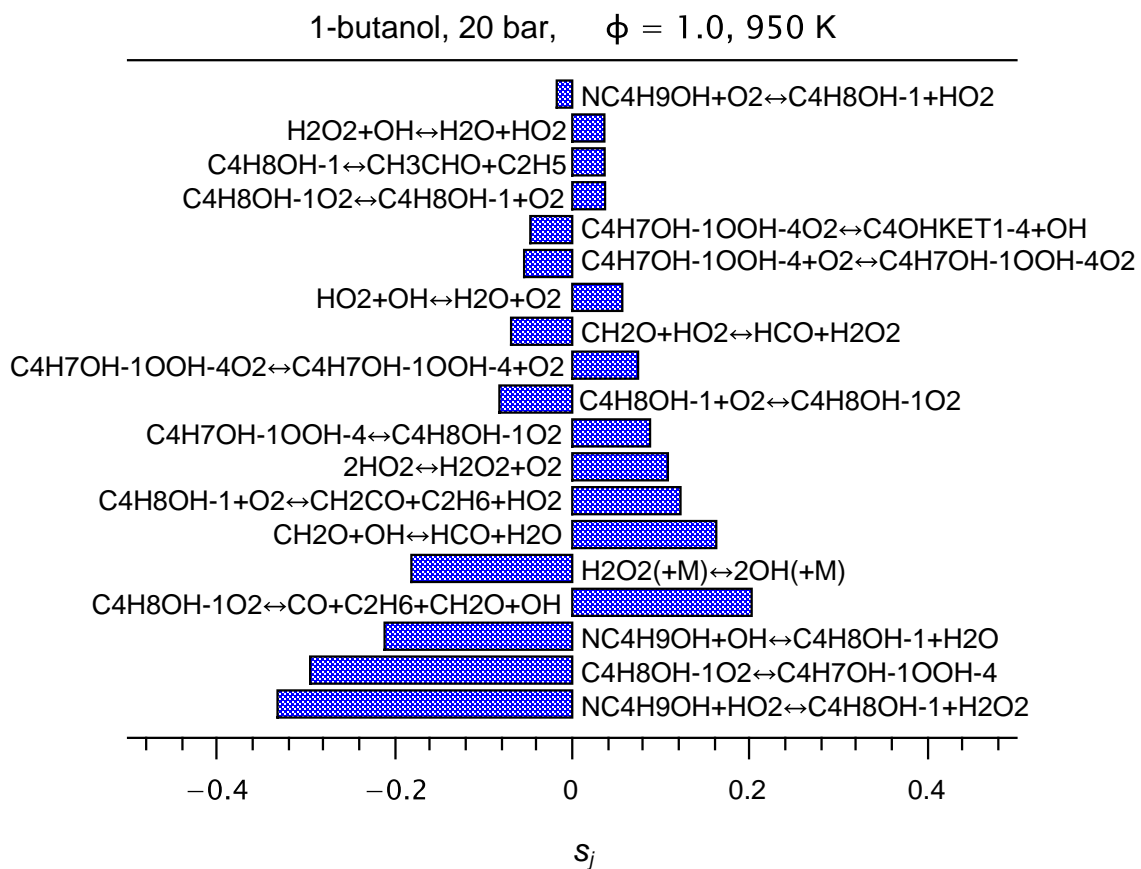


Figura 4-21: Coeficiente de sensibilidad  $s_j$ , en el tiempo de ignición, de una mezcla estequiométrica n-butanol aire, a 950 K.

## Capítulo 5

# LIBERACIÓN DE CALOR A BAJA TEMPERATURA

Hasta el momento, todos los estudios relacionados con los procesos de ignición de hidrocarburos (alcanos) y biocombustibles (alcoholes), se han ocupado principalmente de las partículas implicadas, es decir átomos y moléculas de las especies presentes y de los cambios que sufren en estos sistemas. Sin embargo, en los procesos de ignición a baja temperatura es también importante considerar los cambios energéticos involucrados, puestos que estos, son los que determinan en gran medida su comportamiento cinético y, de hecho, si se presenta o no, el proceso de ignición. Uno de estos cambios energéticos, esta dado por la energía cinética de las partículas en movimiento, representada en lo que se llama energía de activación  $E_a$ , la cual se refiere a la energía mínima que debe proveer una colisión efectiva de las partículas en movimiento para que produzca reacción. El otro cambio energético, se refiere al contenido calórico (entalpía  $H$ ) de las propias moléculas (especies), presentes en una reacción, y en consecuencia al cambio del contenido calórico  $\Delta H$  dado entre los productos y reactivos; el cual se trata en esta investigación.

## 5.1. Liberación de calor en la ignición a baja temperatura

De acuerdo con lo descrito anteriormente, para el n-butanol, una de las características clave en la química a baja temperatura es la liberación total de calor, producida principalmente por el mecanismo cinético que se muestra en la Tabla 4-3; hay una fuente de energía térmica limitada disponible en el régimen de baja temperatura. En esta sección, se aplica lo descrito con anterioridad a cada una de las etapas elementales de reacción, que forman el mecanismo cinético reducido de n-butanol, y se determina las reacciones que liberan mayor cantidad de calor, en función del avance de la temperatura inicial del sistema.

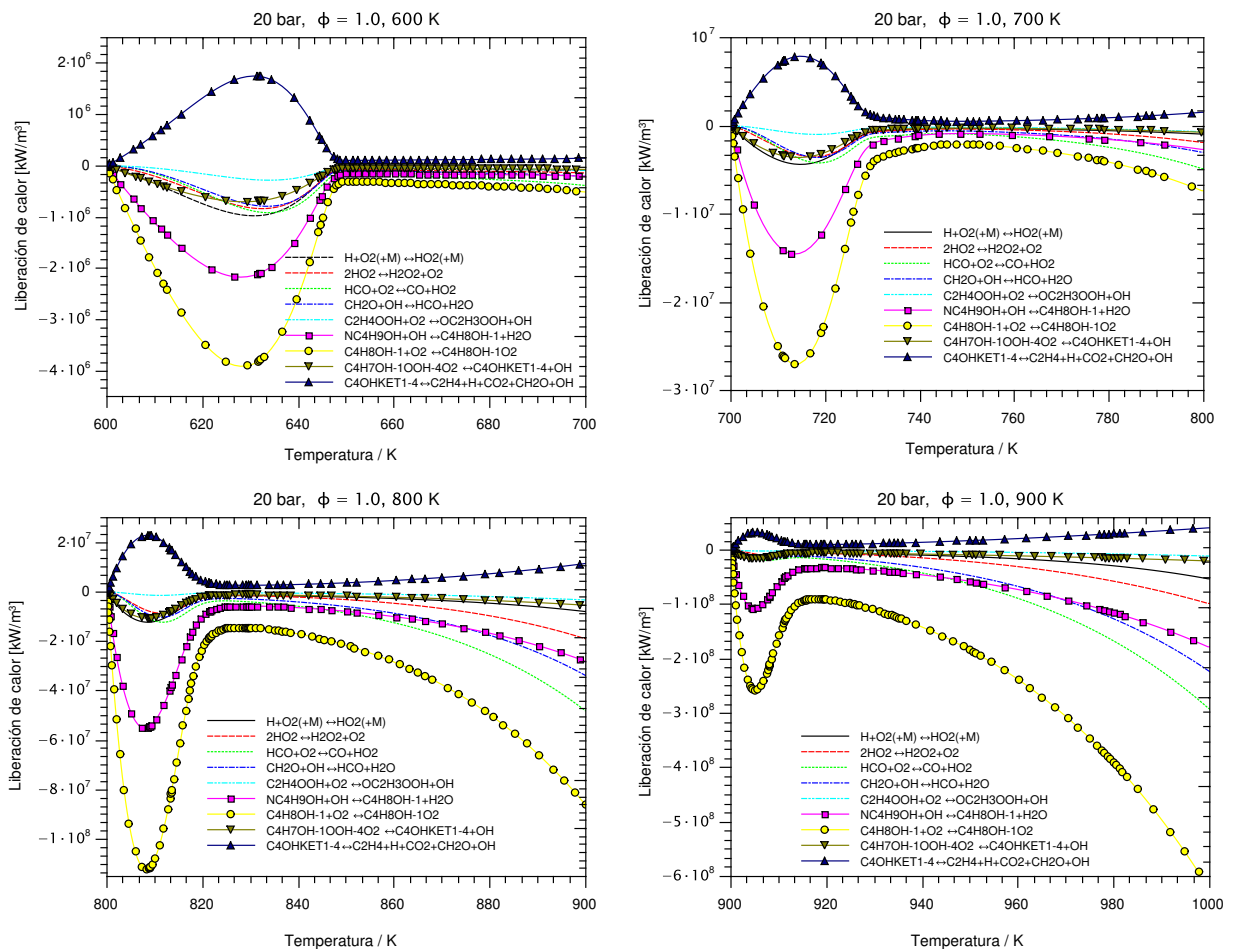


Figura 5-1: Liberación de calor a bajas temperaturas para diferentes temperaturas iniciales y una presión de 20 bar, para una mezcla estequiométrica de n-butanol y aire.



La Figura 5-1 muestra la tasa de liberación de energía térmica de las reacciones importantes tomadas de la Tabla 4-3, en función de la temperatura, para una mezcla estequiométrica de n-butanol para diferentes temperaturas iniciales y una presión de 20 bar. Los valores negativos representan reacciones exotérmicas. En cada una de las condiciones iniciales de temperatura, la principal fuente de calor se debe a la reacción general R9 ( $C_4H_8OH-1+O_2 \leftrightarrow C_4H_8OH-1O_2$ ) primera adición de oxígeno. A medida que avanza la reacción, la liberación de calor primero aumenta y luego disminuye, alcanzando un mínimo después de un aumento de temperatura limitado. Una mayor liberación de calor se logra principalmente mediante la química de alta temperatura ( $HO_2 \rightarrow H_2O_2 \rightarrow OH$ ). Hay otras contribuciones menores a la liberación de calor. La reacción exotérmica R5 casi cancela la reacción endotérmica R14. La liberación de calor total disponible, definida como la diferencia de temperatura entre la obtenida en el punto de liberación de energía mínima y la temperatura inicial,  $T_f - T_0$ , se traza en la Figura 4.2, en función de la temperatura inicial  $T_0$ . Esta figura muestra que la liberación de calor disponible es casi uniforme, alrededor de 50 K, disminuyendo ligeramente con la temperatura. Como se muestra en la Figura 5.2, la cinética de n-butanol es incapaz de elevar la temperatura de la mezcla a valores altos para cambiar rápidamente con la cinética de alta temperatura. Lo contrario ocurre por ejemplo con el n-butano para una presión relativamente alta (Prince *et al.* [2017]) (mostrado también en la misma figura), donde la liberación de calor es suficiente para aumentar la temperatura de la mezcla cerca de 900 K, incluso a temperaturas iniciales muy bajas. Por lo tanto, se puede concluir que el n-butanol, no puede mostrar comportamiento NTC.

## 5.2. El mecanismo de reacción de n-butanol a baja temperatura

Las reacciones más importantes que influyen en el tiempo de ignición en la región de baja temperatura, se muestran en la Tabla 5-1 (Díaz-González *et al.* [2018]), con una notación simple de las especies involucradas. F es el combustible ( $NC_4H_9OH$ ), R es el radical  $\alpha$ -hidroxibutilo ( $C_4H_8OH-1$ ), producido por la abstracción H. Radical más oxígeno para producir  $RO_2$  ( $C_4H_8OH-1O_2$ ). Las dos reacciones competitivas de descomposición son producidas

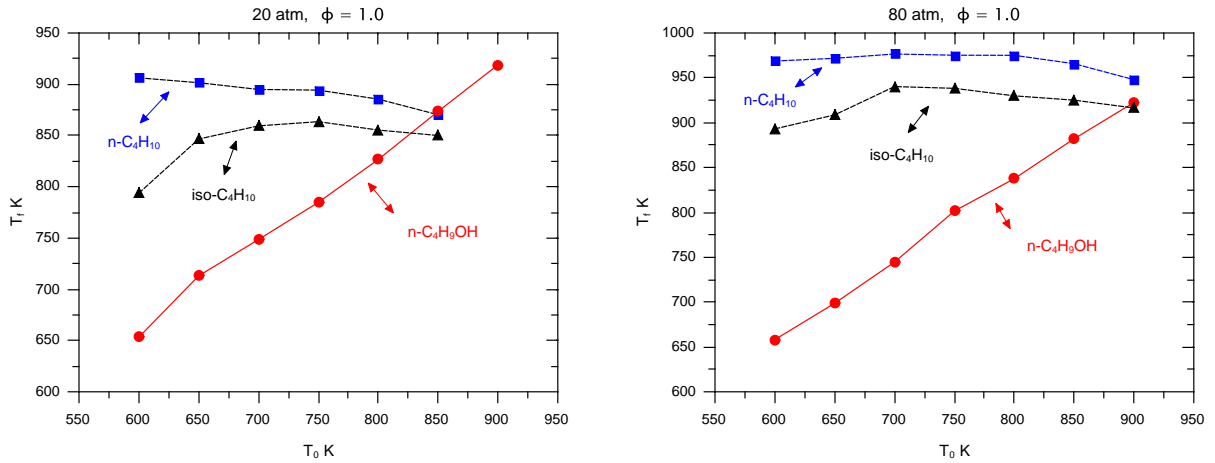


Figura 5-2: Liberación de calor disponible en función de la temperatura inicial para n-butano, iso-butano y n-butanol.

por (R5) formaldehído ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) y radical hidroxilo ( $\text{OH}$ ) o por (R6)  $\text{RO}_2'$  ( $\text{C}_4\text{H}_7\text{OH-1OOH-4}$ ). Esta última reacción conduce a la ramificación de la cadena a baja temperatura produciendo dos radicales hidroxilo (reacciones R7 a R9). Las especies  $\text{P}_1$  y  $\text{P}_2$  son especies poco reactivas o combustibles secundarios que se supone son inertes en el proceso de ignición debido a concentraciones extremadamente bajas. La reacción (R13) que implica  $\text{CH}_2\text{O}$  y  $\text{OH}$  representa la reacción de terminación de cadena en el régimen de baja temperatura ( $T < 900$  K). De hecho, esta reacción es la principal causa que impide un comportamiento de NTC del n-butanol.

La reacción R1 es la reacción de iniciación esencial. Las dos abstracciones de átomos H (R2 y R3) son las reacciones de consumo de combustible más importantes atacadas por los radicales  $\text{OH}$  y  $\text{HO}_2$ . La Figura 5.3 muestra los resultados numéricos de las reacciones de consumo de combustible más importantes para una temperatura inicial de  $T_0 = 700$  K. Una vez que se forman trazas de radicales, la reacción R3 consume combustible alcanzando un máximo a una temperatura cercana a  $T \approx 715$  K, disminuyendo nuevamente a valores muy bajos después de alcanzar una temperatura cercana a  $T \approx 725$  K. Esta primera etapa se debe a la baja temperatura cinética a través de las reacciones R6 a R9. Por lo tanto, la liberación de calor disponible de la cinética de baja temperatura es incapaz de llevar la temperatura de la mezcla a valores altos, donde la reacción R10 se transforma en la ramificación de cadena

Tabla 5-1: Reacciones importantes en la ignición a baja temperatura de n-butanol.

N°	REACCIONES	A	n	E
R1	$F+O_2 \rightarrow R+HO_2$	2.000E+13	0.00	46800
R2	$F+HO_2 \rightarrow R+H_2O_2$	6.000E+12	0.00	16000
R3	$F+OH \rightarrow R+H_2O$	5.560E+10	0.50	-340
R4	$R+O_2 \rightarrow RO_2$	1.000E+12	0.00	0.00
R5	$RO_2 \rightarrow P_1+CH_2O+OH$	2.500E+11	0.00	25000
R6	$RO_2 \rightarrow RO'_2$	4.688E+09	0.00	21950
R7	$RO'_2+O_2 \rightarrow RO_4$	4.520E+12	0.00	0.00
R8	$RO_4 \rightarrow KET+OH$	1.560E+09	0.00	13650
R9	$KET \rightarrow P_2+CH_2O+OH$	1.000E+16	0.00	39000
R10	$H_2O_2+M \rightarrow 2OH+M$	2.000E+12	0.90	48753
R11	$2HO_2 \rightarrow H_2O_2+O_2$	1.940E+11	0.00	-1409
R12	$HCO+O_2 \rightarrow CO+HO_2$	7.580E+12	0.00	410
R13	$CH_2O+OH \rightarrow HCO+H_2O$	3.900E+10	0.89	406
R14	$CH_2O+HO_2 \rightarrow HCO+H_2O_2$	4.110E+04	2.50	10210

Con unidades correspondientes A [mol-cm-s-K], E [cal/mol].

más eficiente. La Figura 5.4 muestra la producción-consumo de radical R en función de la temperatura. El radical R es producido por las reacciones R2 y R3 y consumido principalmente por la reacción R4 en todo el proceso de ignición. Se puede asumir que radical R siempre está en estado estacionario. La Figura 5.5 muestra la producción y el consumo del radical  $RO_2$ . Hay un desequilibrio importante al menos en esta primera etapa; no se puede asumir que  $RO_2$  está en estado estable, y la reacción R5 es más importante que R6. Las tasas de reacciones finales importantes en la ramificación de la cadena de baja temperatura (R6 a R9) se muestran en la Fig. 5.6, donde todas las velocidades de reacción son casi iguales. Entonces las especies  $RO'_2$ ,  $RO_4$  y KET están siempre en estado estable. La energía disponible a baja temperatura (liberación de calor) se muestra en la Fig. 5.7. Los valores negativos corresponden a la exotermicidad. Las reacciones de liberación de calor más importantes son R4 y R3. Hay tres reacciones endotérmicas principales, R6, R9 y R10, que están más o menos equilibradas con varias reacciones como se ve en la misma figura. La Fig. 5.8 muestra la liberación de calor total (ahora representada como positiva) y los dos principales contribuyentes  $q_3 + q_4 = (\omega_3 Q_3 + \omega_4 Q_4)$ , en función del tiempo. La suposición de que la liberación total de calor proviene de ambas reacciones está plenamente justificada incluso hasta el evento de ignición final. Esta figura también muestra la existencia de

dos tiempos característicos muy diferentes. Para  $T_0 = 700$  K,  $t_{ig}$  es el tiempo de ignición final, cercano a 296 ms y  $t_m$  como el tiempo en el que se produce el primer máximo de radical OH, cerca de 20 ms. La Fig. 4.9 muestra una buena correlación entre la tasa de liberación de calor global y la concentración de OH radical. La Figura 4.10 muestra las velocidades de reacción que producen o consumen radicales OH en función del tiempo. En la primera etapa (producción de radicales a través de la cinética de ramificación de cadena de baja temperatura), el radical OH se produce por las reacciones R5, R8 y R9 y se consume principalmente a través de las reacciones R3 y R13. Esta última reacción de ruptura de cadena entra mientras el radical de formaldehído ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) alcance valores relativamente altos. La concentración del radical OH y la liberación de calor disminuyen rápidamente y solo aumenta a medida que se activa la reacción de ramificación de la cadena R10.

### 5.3. Análisis del calor disponible a baja temperatura

De acuerdo con el mecanismo mostrado en la Tabla 5-1, las ecuaciones de evolución para los radicales importantes y la liberación total de calor son las siguientes:

$$\frac{dC_R}{dt} = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3 - \omega_4 = 0$$

$$\frac{dC_{OH}}{dt} = -\omega_3 + \omega_5 + \omega_8 + \omega_9 - \omega_{13} \quad (1)$$

$$\frac{dC_{\text{CH}_2\text{O}}}{dt} = \omega_5 + \omega_9 - \omega_{13} \quad (2)$$

$$\frac{dC_{\text{HO}_2}}{dt} = \omega_1 - \omega_2 - 2\omega_{11} + \omega_{12} - \omega_{14} \quad (3)$$

$$\frac{dC_{\text{RO}_2}}{dt} = \omega_4 - \omega_5 - \omega_6 \quad (4)$$

$$\frac{dC_{\text{RO}'_2}}{dt} = \omega_6 - \omega_7 = 0$$

$$\frac{dC_{\text{RO}_4}}{dt} = \omega_7 - \omega_8 = 0$$

$$\begin{aligned}
\frac{dC_{KET}}{dt} &= \omega_8 - \omega_9 = 0 \\
\frac{dC_{HCO}}{dt} &= -\omega_{12} + \omega_{13} + \omega_{14} = 0 \\
\rho c_p \frac{dT}{dt} &= Q_3 \omega_3 + Q_4 \omega_4,
\end{aligned} \tag{5}$$

donde  $C_i$  es la concentración molar de la especie  $i$ ,  $\omega_j$  es la velocidad de reacción de la reacción  $j$ ,  $T$  es la temperatura,  $t$  es el tiempo,  $\rho$  es la densidad, y  $c_p$  el calor específico a presión constante para la mezcla de gases. Utilizando el estado estable para las especies R,  $RO'_2$ ,  $RO_4$ , KET y HCO, Eqs. 1 a 5 toman la forma

$$\begin{aligned}
\frac{dC_{OH}}{dt} &= -\omega_3 + \omega_5 + 2\omega_6 - \omega_{13} \\
\frac{dC_{OH}}{dt} &= -\omega_3 + \left(1 + 2\frac{\omega_6}{\omega_5}\right) \omega_5 - \omega_{13} \\
\frac{dC_{OH}}{dt} &= -\omega_3 + \left(1 + 2\frac{k_6 C_{RO_2}}{k_5 C_{RO_2}}\right) \omega_5 - \omega_{13} \\
\frac{dC_{OH}}{dt} &= -\omega_3 + (1 + 2\alpha) \omega_5 - \omega_{13}
\end{aligned} \tag{6}$$

$$\begin{aligned}
\frac{dC_{CH_2O}}{dt} &= \omega_5 + \omega_6 - \omega_{13} \\
\frac{dC_{CH_2O}}{dt} &= \left(1 + \frac{\omega_6}{\omega_5}\right) \omega_5 - \omega_{13} \\
\frac{dC_{CH_2O}}{dt} &= (1 + \alpha) \omega_5 - \omega_{13}
\end{aligned} \tag{7}$$

$$\begin{aligned}
\frac{dC_{HO_2}}{dt} &= \omega_1 - \omega_2 - 2\omega_{11} + \omega_{12} - \omega_{12} + \omega_{13} \\
\frac{dC_{HO_2}}{dt} &= \omega_1 - \omega_2 - 2\omega_{11} + \omega_{13}
\end{aligned} \tag{8}$$

$$\begin{aligned}
\frac{dC_{RO_2}}{dt} &= \omega_1 + \omega_2 + \omega_3 - \left(1 + \frac{\omega_6}{\omega_5}\right) \omega_5 \\
\frac{dC_{RO_2}}{dt} &= \omega_1 + \omega_2 + \omega_3 - (1 + \alpha) \omega_5
\end{aligned} \tag{9}$$

$$\rho c_p \frac{dT}{dt} = Q_3 \omega_3 + Q_4 (\omega_1 + \omega_2 + \omega_3), \quad (10)$$

donde  $\alpha = \frac{k_6}{k_5}$ . En forma adimensional, estas ecuaciones se transforman en

$$\begin{aligned} \frac{1}{C_{F_0}} \left( \frac{dC_{OH}}{dt} \right) &= -\frac{\omega_3}{C_{F_0}} + (1 + 2\alpha) \frac{\omega_5}{C_{F_0}} - \frac{\omega_{13}}{C_{F_0}} \\ \frac{1}{C_{F_0}} \left( \frac{dC_{OH}}{dt} \right) &= -\frac{k_3 C_{F_0} C_{OH}}{C_{F_0}} + (1 + 2\alpha) \frac{k_5 C_{RO_2}}{C_{F_0}} - \frac{k_{13} C_{CH_2O} C_{OH}}{C_{F_0}} \\ \frac{dx}{dt} &= -k_3 C_{F_0} x + z (1 + 2\alpha) k_5 - k_{13} x C_{CH_2O} \\ \frac{dx}{k_3 C_{F_0} dt} &= -x + \frac{z (1 + 2\alpha) k_5}{k_3 C_{F_0}} - \frac{k_{13} x C_{CH_2O}}{k_3 C_{F_0}} \\ \frac{dx}{d\tau} &= \gamma_5 z (1 + 2\alpha) - x - \gamma_{13} xy \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{C_{F_0}} \left( \frac{dC_{CH_2O}}{dt} \right) &= \frac{(1 + \alpha) \omega_5}{C_{F_0}} - \frac{\omega_{13}}{C_{F_0}} \\ \frac{dy}{dt} &= \frac{(1 + \alpha) k_5 C_{RO_2}}{C_{F_0}} - \frac{k_{13} C_{CH_2O} C_{OH}}{C_{F_0}} \\ \frac{dy}{k_3 C_{F_0} dt} &= \frac{z (1 + \alpha) k_5}{k_3 C_{F_0}} - \frac{x k_{13} C_{CH_2O}}{k_3 C_{F_0}} \end{aligned}$$

$$\frac{dy}{d\tau} = \gamma_5 z (1 + \alpha) - \gamma_{13} xy \quad (12)$$

$$\frac{du}{d\tau} = \varepsilon - \gamma_2 u - 2\gamma_{11} u^2 + \gamma_{13} xy \quad (13)$$

$$\frac{dz}{d\tau} = \varepsilon + \gamma_2 u + x - \gamma_5 z (1 + \alpha) \quad (14)$$

$$\frac{d\theta}{d\tau} = (1 + q) x + q (\varepsilon + \gamma_2 u), \quad (15)$$

donde  $x = C_{OH}/C_{F_0}$ ,  $y = C_{CH_2O}/C_{F_0}$ ,  $u = C_{HO_2}/C_{F_0}$ ,  $z = C_{RO_2}/C_{F_0}$ ,  $\tau = k_3 C_{F_0} t$ ,  $\gamma_2 = k_2/k_3$ ,  $\gamma_5 = k_5/(k_3 C_{F_0})$ ,  $\gamma_{11} = k_{11}/k_3$ ,  $\gamma_{13} = k_{13}/k_3$ ,  $\varepsilon = k_1 C_{O_2}/(k_3 C_{F_0})$ ,  $q = Q_4/Q_3$ ,  $\theta = \rho c_p (T - T_0)/(Q_3 C_{F_0})$ . La Fig. 5.11 muestra los valores de los parámetros  $\alpha$ ,  $\gamma_2$ ,  $\gamma_{11}$  y  $\gamma_{13}$  en función de la temperatura. Los valores de  $\alpha$ ,  $\gamma_{11}$ ,  $\gamma_{13}$  son de orden de unidad y no cambian apreciablemente con la temperatura. Los valores de  $\gamma_2$  y  $\gamma_5$  son extremadamente bajos. La

Reacción R2 no contribuye al primer proceso de liberación de calor. Por lo tanto, eliminando el efecto del radical perhydroxyl ( $\text{HO}_2$ ) en la primera etapa y empleando la aproximación en estado estacionario para el radical OH, las Ecs. 11 a 15 toman la forma simplificada

$$\frac{dx}{d\tau} = \gamma_5 z (1 + 2\alpha) - x - \gamma_{13} x y = 0$$

$$x = \frac{\gamma_5 z (1 + 2\alpha)}{1 + \gamma_{13} y} \quad (16)$$

$$\frac{dy}{d\tau} = \gamma_5 z (1 + \alpha) - \gamma_{13} \frac{\gamma_5 z (1 + 2\alpha)}{1 + \gamma_{13} y} y$$

$$\frac{dy}{d\tau} = \frac{\gamma_5 z}{1 + \gamma_{13} y} ((1 + \alpha)(1 + \gamma_{13} y) - \gamma_{13} y (1 + 2\alpha))$$

$$\frac{dy}{d\tau} = \frac{\gamma_5 z}{1 + \gamma_{13} y} (1 + \alpha + \alpha \gamma_{13} y - 2\alpha \gamma_{13} y)$$

$$\frac{dy}{d\tau} = \frac{\gamma_5 z}{1 + \gamma_{13} y} (1 + \alpha - \alpha \gamma_{13} y) \quad (17)$$

$$\frac{dz}{d\tau} = \varepsilon + \frac{\gamma_5 z (1 + 2\alpha)}{1 + \gamma_{13} y} - \gamma_5 z (1 + \alpha)$$

$$\frac{dz}{d\tau} = \varepsilon + \frac{\gamma_5 z}{1 + \gamma_{13} y} [(1 + 2\alpha) - (1 + \alpha)(1 + \gamma_{13} y)]$$

$$\frac{dz}{d\tau} = \varepsilon + \frac{\gamma_5 z}{1 + \gamma_{13} y} [1 + 2\alpha - 1 - \gamma_{13} y - \alpha - \alpha \gamma_{13} y]$$

$$\frac{dz}{d\tau} = \varepsilon + \frac{\gamma_5 z}{1 + \gamma_{13} y} [\alpha - \gamma_{13} y - \alpha \gamma_{13} y]$$

$$\frac{dz}{d\tau} = \varepsilon + \frac{\gamma_5 z}{1 + \gamma_{13} y} [\alpha - (1 + \alpha) \gamma_{13} y] \quad (18)$$

$$\frac{d\theta}{d\tau} = (1 + q) \frac{\gamma_5 z (1 + 2\alpha)}{1 + \gamma_{13} y}, \quad (19)$$

La influencia de  $\varepsilon$  surge en momentos muy pequeños ya que los radicales se producen en pequeñas cantidades. Por lo tanto, estos términos se pueden eliminar mediante el uso de las

siguientes condiciones iniciales para radicales y temperatura

$$z(0) = \frac{\alpha}{1 + \alpha} y(0) \simeq z_0 = \frac{\varepsilon}{\alpha \gamma_5} \quad (20)$$

Por lo tanto,

$$\begin{aligned} \frac{dy}{dz} &= \frac{\frac{\gamma_5 z}{1 + \gamma_{13} y} (1 + \alpha - \alpha \gamma_{13} y)}{\frac{\gamma_5 z}{1 + \gamma_{13} y} [\alpha - (1 + \alpha) \gamma_{13} y]} \\ \frac{dy}{dz} &= \frac{(1 + \alpha - \alpha \gamma_{13} y)}{[\alpha - (1 + \alpha) \gamma_{13} y]} \\ \frac{dy}{dz} &= \frac{\beta - \gamma_{13} y}{1 - \beta \gamma_{13} y} \end{aligned} \quad (21)$$

donde  $\beta = (1 + \alpha)/\alpha$ , que es mucho más grande que la unidad. Integración de Eq. 21 da

$$\begin{aligned} Z &= \beta Y - \ln(Y - \beta) + \beta^2 \ln(Y - \beta) \\ Z &= \beta Y + (\beta^2 - 1) \ln(Y - \beta) \\ Z &= \beta Y + (\beta^2 - 1) \ln\left(1 - \frac{Y}{\beta}\right) \end{aligned} \quad (22)$$

donde  $Z = \gamma_{13} z$  e  $Y = \gamma_{13} y$ . El valor máximo de  $Z$  se obtiene de Eq. 21 como el valor de  $Y$  alcanza  $Y_m = 1/\beta$ . Entonces

$$\begin{aligned} Z_m &= \beta \frac{1}{\beta} + (\beta^2 - 1) \ln\left(1 - \frac{1}{\beta^2}\right) \\ Z_m &= 1 + (\beta^2 - 1) \ln\left(1 - \frac{1}{\beta^2}\right) \simeq \frac{1}{\beta^2} \end{aligned}$$



De las Ecs. 17 y 22, se obtiene

$$\begin{aligned}
\frac{dy}{d\tau} &= \frac{\gamma_5 z}{1+Y} (1 + \alpha - \alpha Y) \\
\frac{d\tau}{dY} &= \frac{1+Y}{\gamma_5 z (1 + \alpha - \alpha Y)} \\
\frac{d\tau}{dY} &= \frac{\frac{1+Y}{\alpha}}{\gamma_5 z \left( \frac{1+\alpha}{\alpha} - \frac{\alpha Y}{\alpha} \right)} \\
\frac{d\tau}{dY} &= \frac{\frac{1+Y}{\alpha}}{\gamma_5 z (\beta - Y)} \\
\gamma_5 z (\beta - Y) d\tau &= \frac{1+Y}{\alpha} dY \\
\gamma_5 \alpha d\tau &= \frac{1+Y}{z(\beta - Y)} dY
\end{aligned}$$

$$\alpha \gamma_5 \tau = \int_{Y_0}^Y \frac{(1+Y) dY}{[\beta Y + (\beta^2 - 1) \ln(1 - Y/\beta)] (\beta - Y)}, \quad (23)$$

La contribución más importante de esta integral surge como  $Y \rightarrow 0$ . Este comportamiento singular puede eliminarse restando  $\alpha \gamma_5 \tau_0 = \int_{Y_0}^Y dY/Y$ , donde  $\tau_0$  es el término principal. Así se tiene

$$\alpha \gamma_5 \tau_1 = \int_0^Y \left[ \frac{(1+Y)}{[\beta Y + (\beta^2 - 1) \ln(1 - Y/\beta)] (\beta - Y)} - \frac{1}{Y} \right] dY, \quad (24)$$

con  $\tau = \tau_0 + \tau_1$ . El tiempo no dimensional  $\tau_m$ , que es el tiempo necesario para alcanzar el valor máximo de  $Z$ ,  $Z_m$  es entonces

$$\tau_m = \tau_{0m} + \frac{1}{\alpha \gamma_5} \int_0^1 \left[ \frac{\left(1 + \frac{s}{\beta}\right)}{[s + (\beta^2 - 1) \ln(1 - s/\beta^2)] (\beta^2 - s)} - \frac{1}{s} \right] ds, \quad (25)$$

donde

$$\tau_{0m} = -\frac{1}{\alpha \gamma_5} \ln(\beta Y_0). \quad (26)$$

En unidades dimensionales

$$t_{0m} = \frac{1}{\alpha k_5} \ln \left[ \frac{\alpha k_5 k_3}{\beta^2 k_1 k_{13} C_{O_2}} \right] \quad (27)$$

La ecuación de energía 19 se puede escribir como

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \frac{(1+q)(1+2\alpha)}{\gamma_{13}} \frac{\gamma_5 Z}{1+Y} \quad (28)$$

Mediante el uso de Eqs. 17 y 28, se obtiene la siguiente ecuación diferencial

$$\frac{d\theta}{dY} = \frac{(1+q)(1+2\alpha)}{\alpha\gamma_{13}(\beta-Y)} \quad (29)$$

con solución

$$\theta = \frac{(1+q)(1+2\alpha)}{\alpha\gamma_{13}} \ln \left( \frac{\beta - Y_0}{\beta - Y} \right) . \quad (30)$$

Eliminando el efecto de  $Y_0$  (que es extremadamente bajo en comparación con la unidad),

$$\theta_f = -\frac{(1+q)(1+2\alpha)}{\alpha\gamma_{13}} \ln(1 - 2\beta^{-2}) \approx \frac{2\alpha(1+q)(1+2\alpha)}{\gamma_{13}(1+\alpha)^2}, \quad (31)$$

donde  $Y_f \approx 2Y_m = 2/\beta^2$ , representa el valor requerido para reducir completamente el radical  $RO_2$  ( $Z \rightarrow 0$ ). Por lo tanto, el aumento de temperatura disponible en la cinética de baja temperatura está dado por:

$$\Delta T_f = T_f - T_0 \approx \frac{Q_3(1+q)C_{F_0}}{\rho c_p} \frac{2\alpha(1+\alpha)}{\gamma_{13}(1+\alpha)^2} \quad (32)$$

como se puede observar, este aumento de temperatura inicial  $\Delta T_f$ , no depende de la presión. Sin embargo, debido a que  $\alpha$  disminuye, y  $\gamma_{13}$  aumenta con la temperatura, tal como se muestra en la Fig. 5-11, hace que  $\Delta T_f$  tiende a disminuir ligeramente, a medida que aumenta la temperatura inicial.

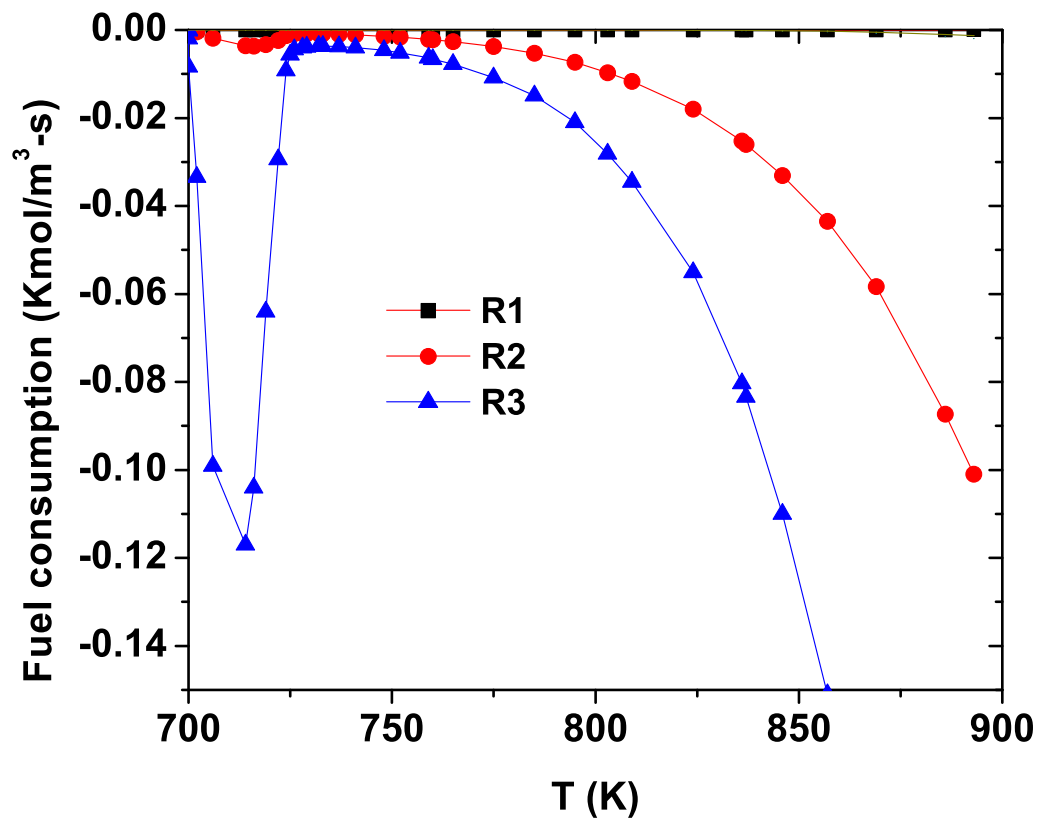


Figura 5-3: Reacciones importantes de consumo de combustible para  $T_0 = 700$  K.

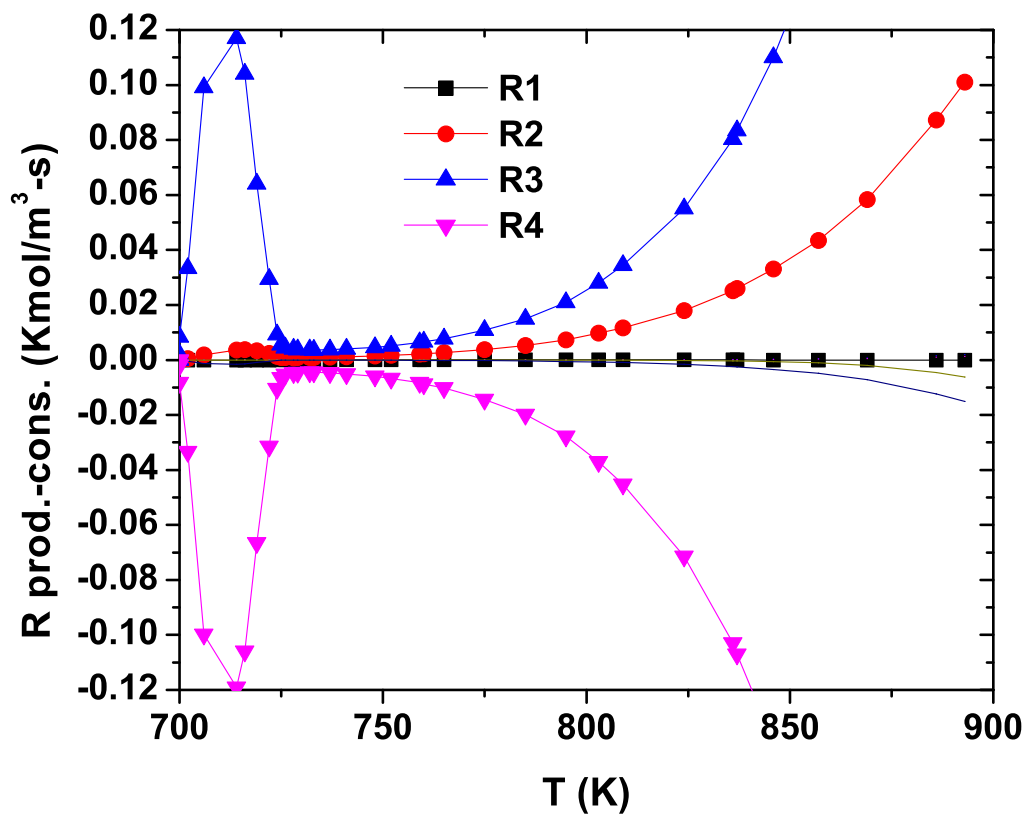


Figura 5-4: Reacciones importantes de producción-consumo de R radical para  $T_0 = 700 \text{ K}$ .

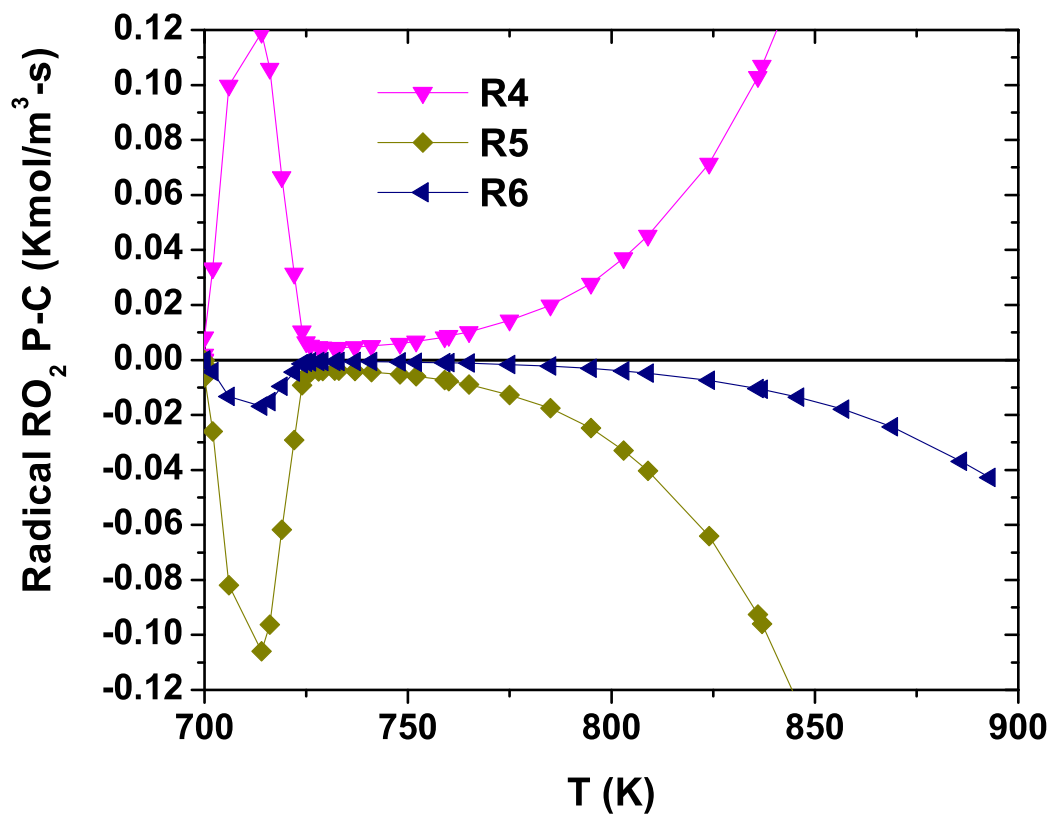


Figura 5-5: Reacciones importantes de producción-consumo del radical  $RO_2$  para  $T_0 = 700$  K.

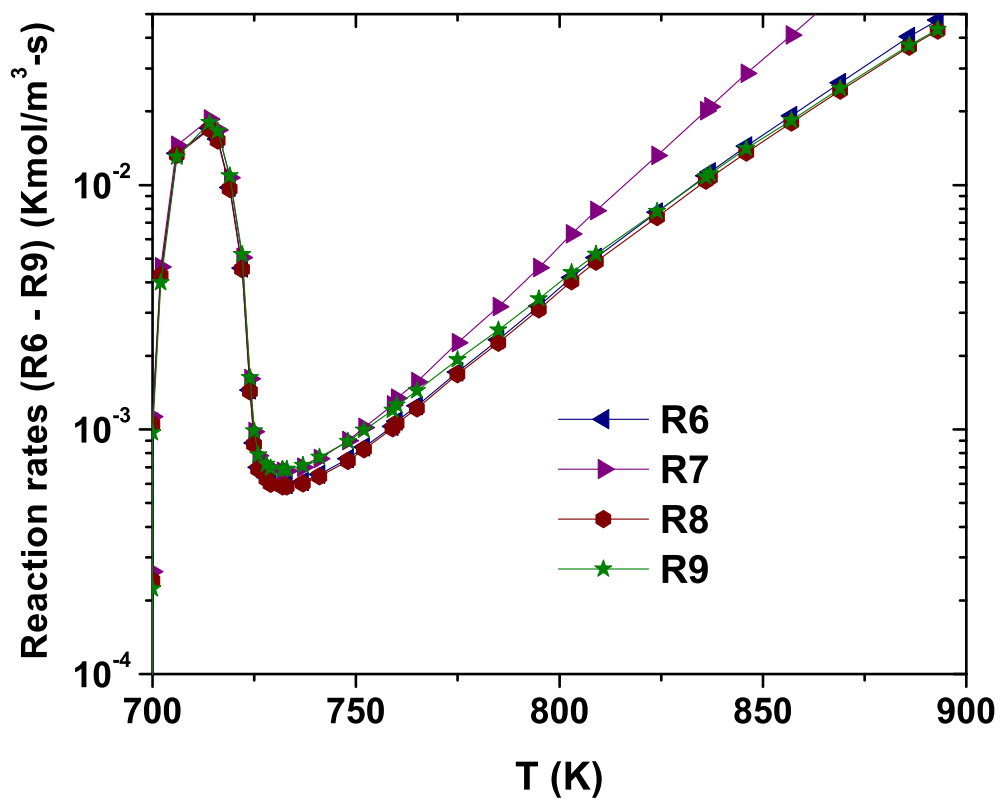


Figura 5-6: Velocidades de reacción de ramificación de cadena a baja temperatura importantes (R6 a R9) para  $T_0 = 700$  K.

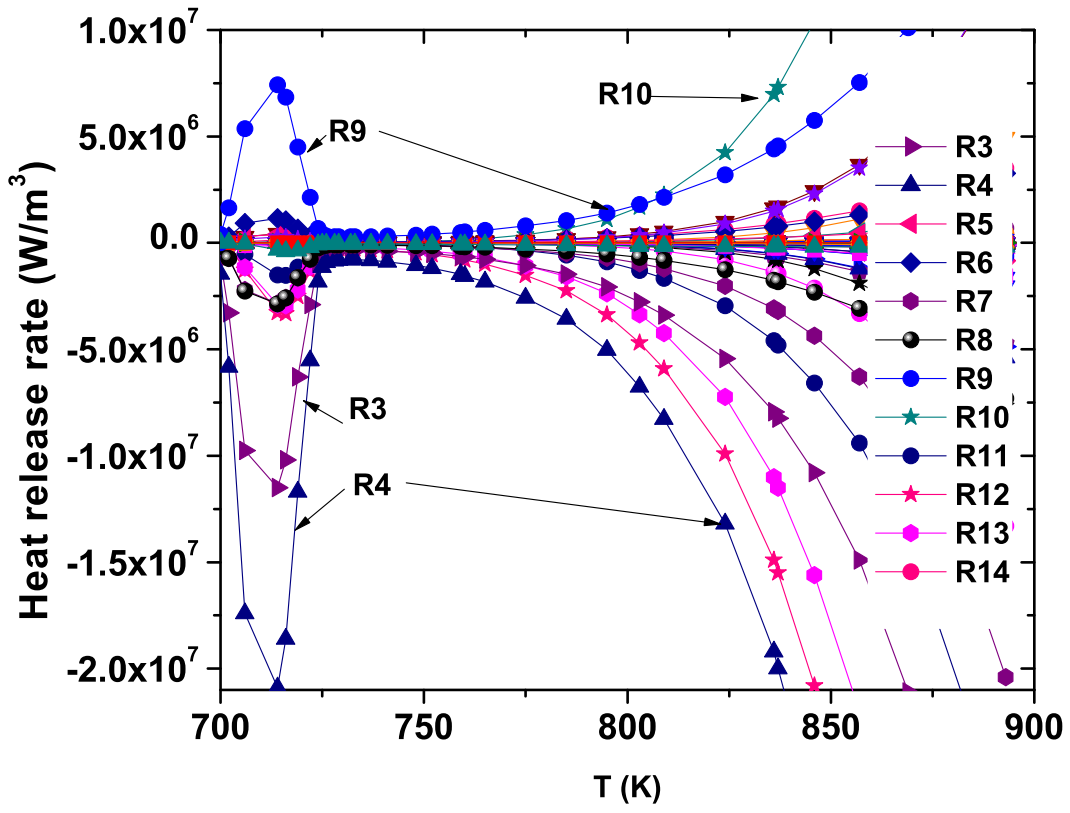


Figura 5-7: Tasas de liberación de calor para  $T_0 = 700$  K.

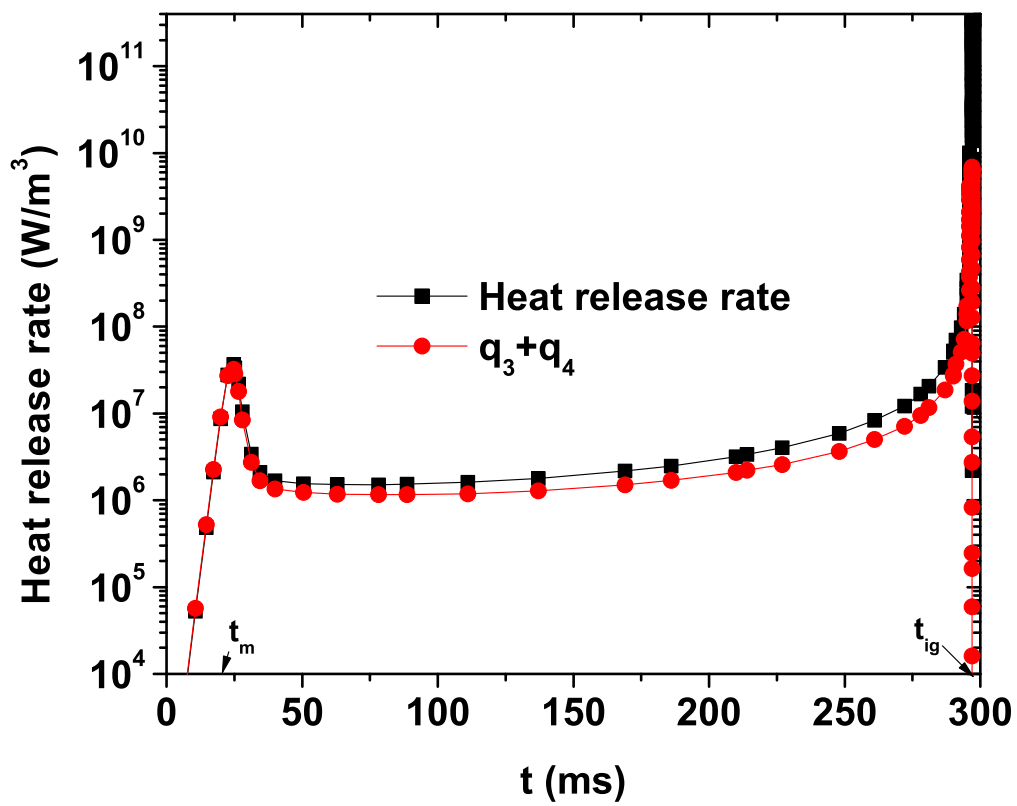


Figura 5-8: Liberación de calor para  $T_0 = 700$  K.



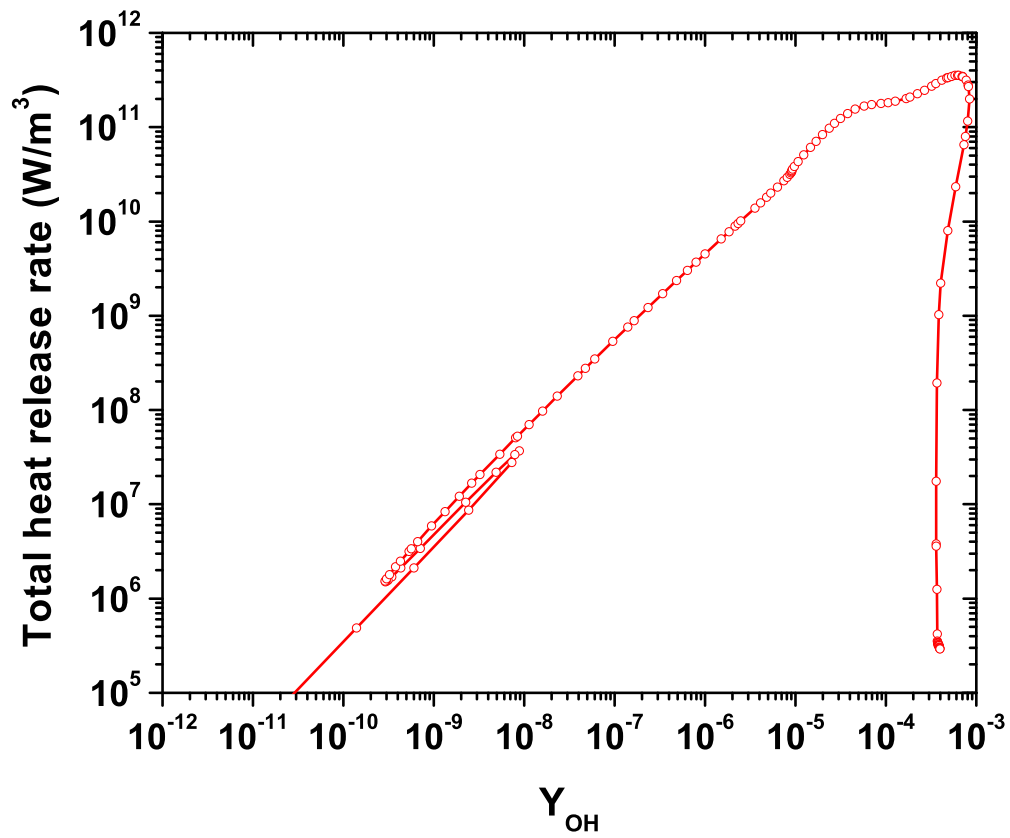


Figura 5-9: Gráfico de espacio de fase de la tasa global de liberación de calor frente a la concentración másica del radical OH, para  $T_0 = 700$  K.

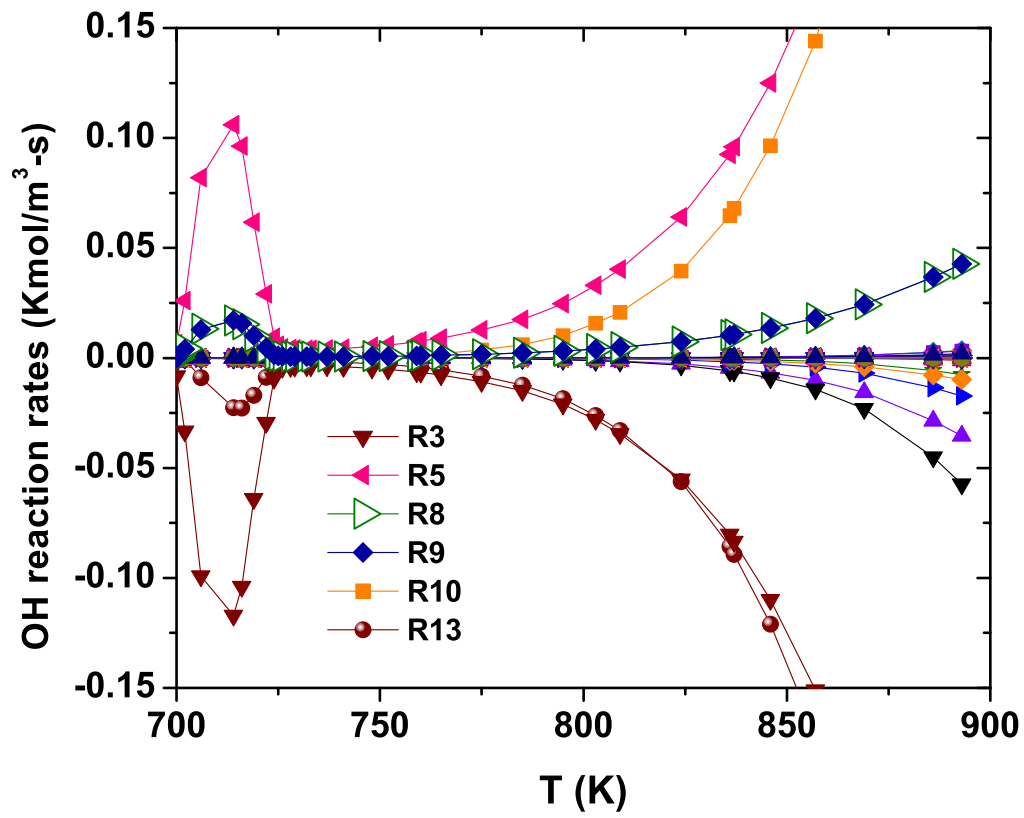


Figura 5-10: Velocidades de reacción OH, para  $T_0 = 700$  K.

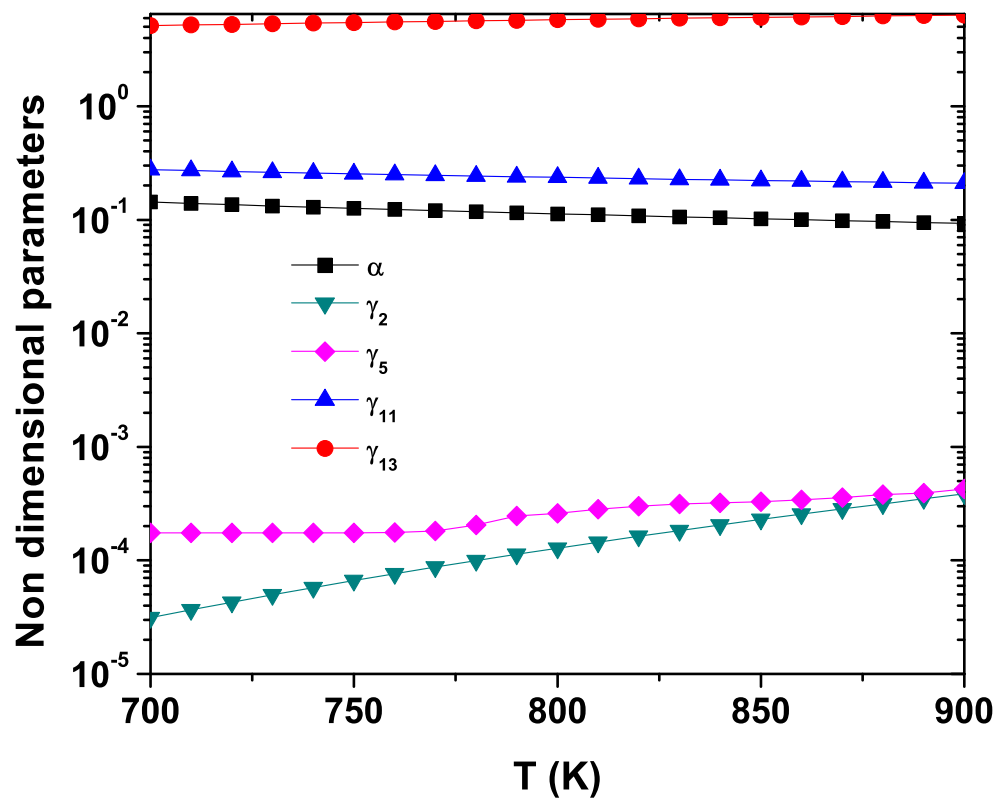


Figura 5-11: Valores de los parámetros adimensionales con la temperatura.

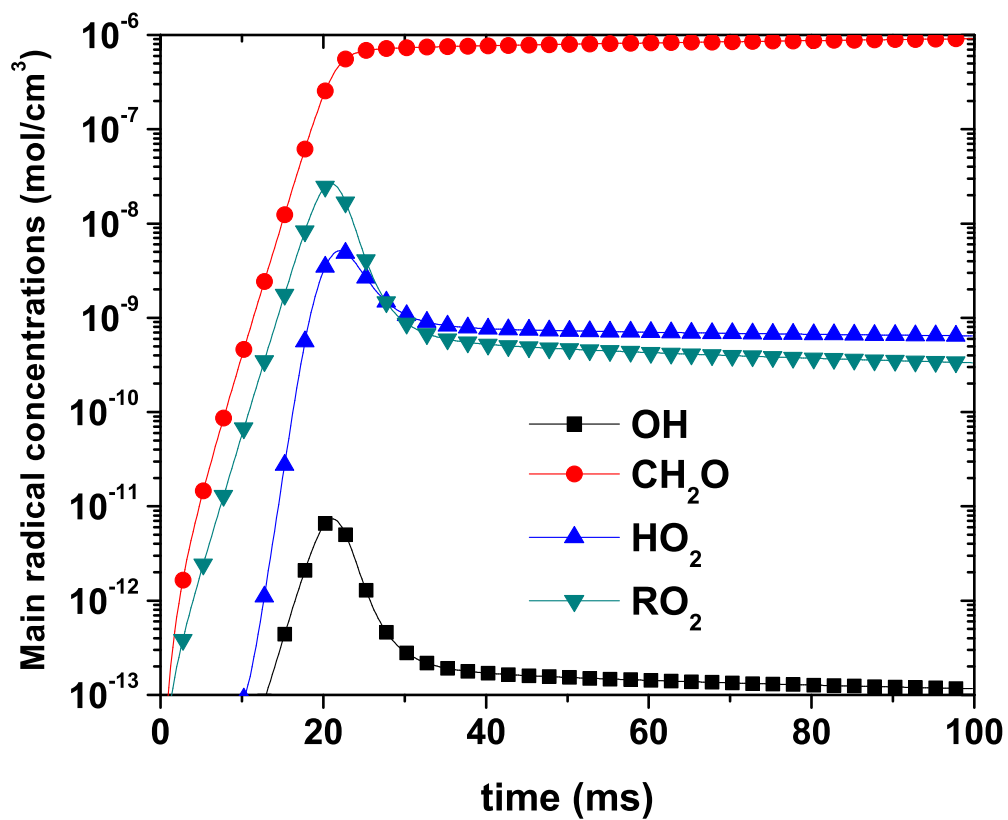


Figura 5-12: Evolución de la concentración de los principales radicales, para  $T_0 = 700$  K.

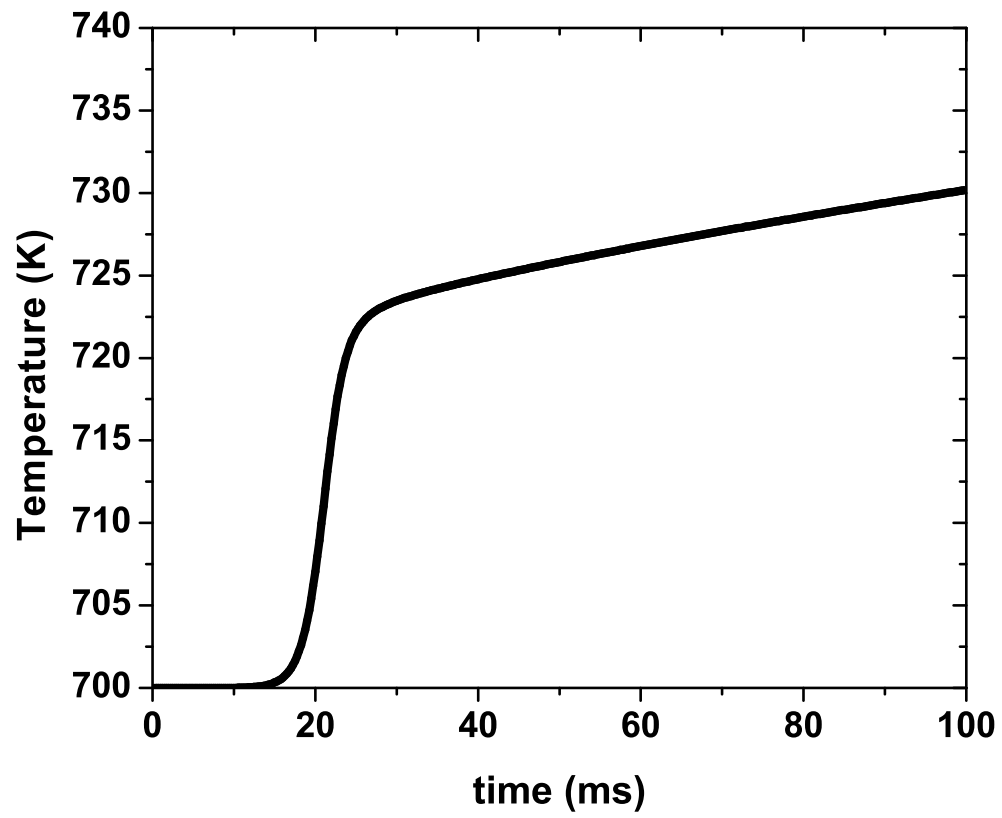


Figura 5-13: Evolución de la temperatura en la primera etapa.

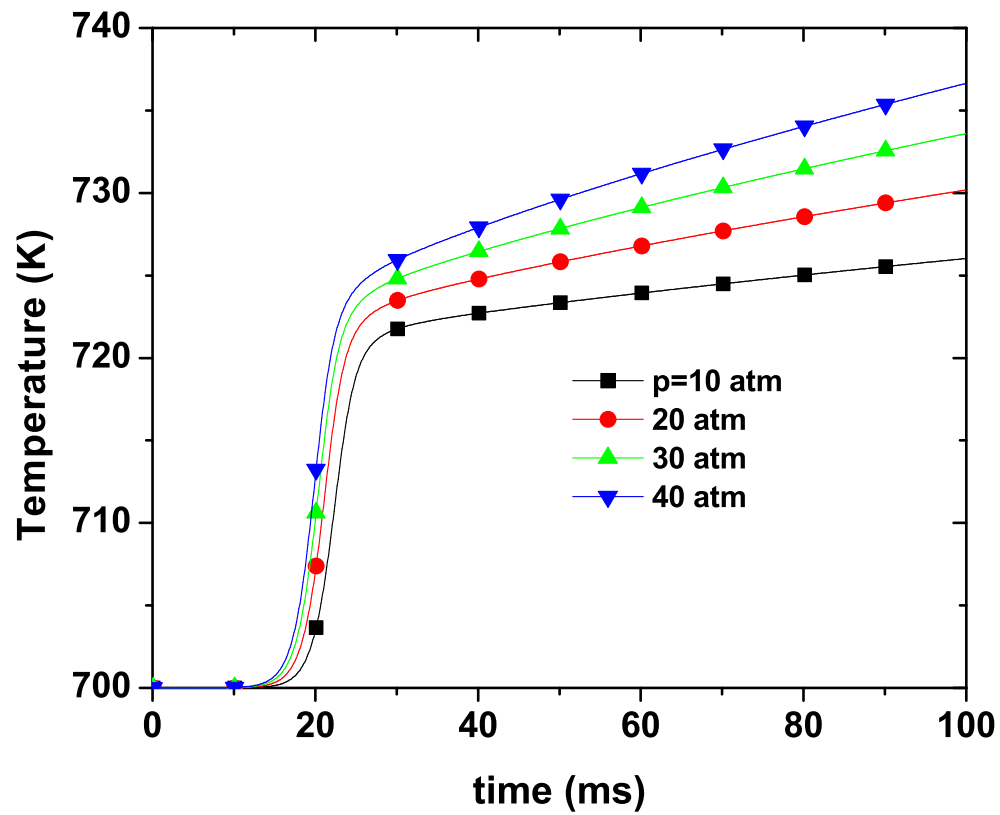


Figura 5-14: Efecto de la presión sobre la temperatura,  $T_0 = 700$  K.

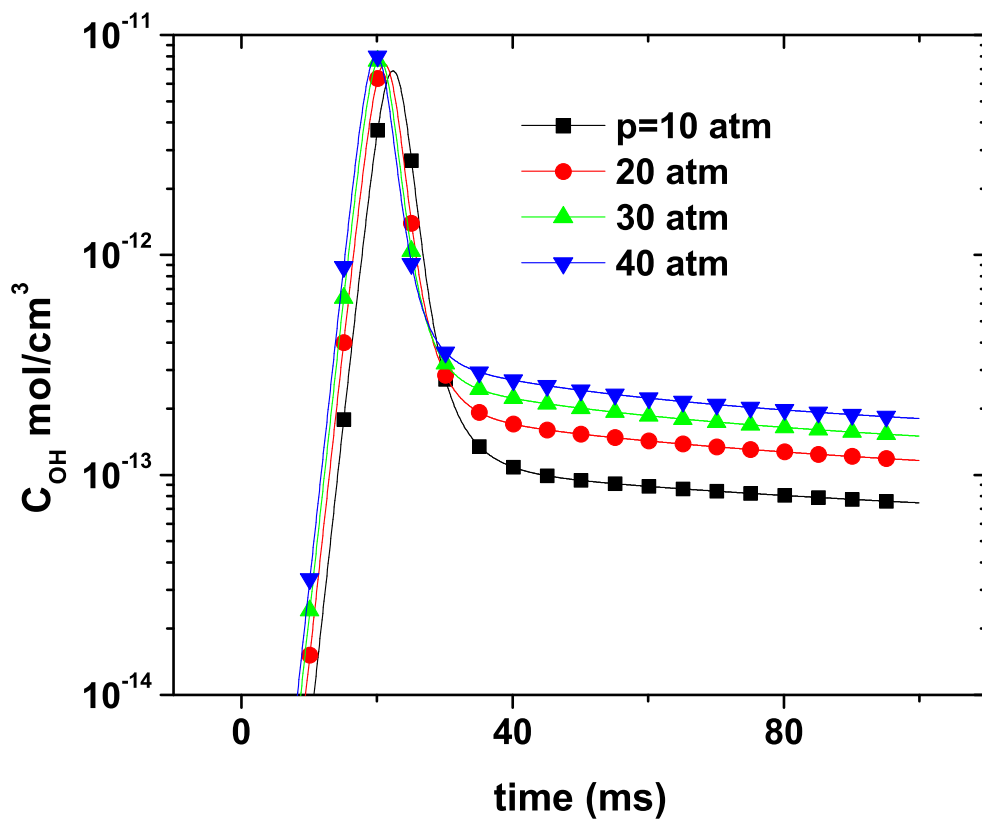


Figura 5-15: Efecto de la presión sobre la concentración de OH,  $T_0 = 700\text{K}$ .

# Conclusiones

- Las reacciones químicas principales, que se determinaron para describir el proceso de ignición del n-butano ( $\text{NC}_4\text{H}_{10}$ ), a baja temperatura son: la reacción de iniciación representada por la deshidrogenación del hidrocarburo con oxígeno molecular,  $\text{RH} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{R} + \text{HO}_2$  para la formación de los radicales R, p-butil y s-butil ( $\text{PC}_4\text{H}_9$ ,  $\text{SC}_4\text{H}_9$ ), debido a la incisión  $\alpha$  y  $\beta$ ; posteriormente las reacciones de propagación de R, representadas por la primera oxidación  $\text{R} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{RO}_2$ ,  $\text{PC}_4\text{H}_9\text{O}_2$  (peroxibutil) y  $\text{SC}_4\text{H}_9\text{O}_2$  (secperoxibutil), la reacción de isomerización  $\text{RO}_2 \leftrightarrow \text{QOOH}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{OOH2-4}$  y  $\text{C}_4\text{H}_8\text{OOH1-3}$ , y la segunda oxidación  $\text{QOOH} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{O}_2\text{QOOH}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{OOH2-4O}_2$  y  $\text{C}_4\text{H}_8\text{OOH1-3O}_2$ ; seguidas de las reacciones de ramificación  $\text{O}_2\text{QOOH} \leftrightarrow \text{KETO} + \text{OH}$ ,  $\text{NC}_4\text{KET13}$  y  $\text{NC}_4\text{KET24}$ ; por último las reacciones de terminación de los radicales  $\text{C}_4\text{H}_8\text{OOH2-4}$  y  $\text{NC}_4\text{KET13}$ .
- Los tiempos de ignición, que se compararon con los desarrollos experimentales reportados por la literatura, a baja temperatura, fueron calculados, agregando las 18 reacciones principales, al mecanismo base de San Diego, que consta de 246 reacciones para metano-etano-propano.
- La contribución del mecanismo cinético al proceso de ignición muestra que, a baja temperatura, la formación del radical  $\text{PC}_4\text{H}_9$  por ataque del radical OH al n-butano, la isomerización del radical secperoxibutil ( $\text{SC}_4\text{H}_9\text{O}_2$ ) y la descomposición del ketohidroperóxido  $\text{NC}_4\text{KET13}$ , ocasionan una disminución sobre el tiempo de ignición.
- El comportamiento NTC que caracteriza a este alcano, ocurre por la disminución de la reactividad del sistema, originado por la baja concentración de los radicales OH, debido



al consumo por el n-butano y a la falta de ramificación del radical  $SC_4H_9$ .

- Se propone una metodología de identificación de reacciones principales, que involucra los cambios energéticos, referido al contenido calórico de las propias especies presentes en una reacción; metodología que también se puede aplicar como un método de reducción de mecanismos cinéticos que cuentan inicialmente con un número elevado de especies y reacciones; técnica original presentada hasta ahora.
- Las reacciones químicas principales, que se determinaron para describir el proceso de ignición del n-butanol ( $NC_4H_9OH$ ), a baja temperatura son: la reacción de iniciación representada por la deshidrogenación del bio-combustible con oxígeno molecular,  $RH+O_2 \leftrightarrow \alpha-R+HO_2$  para formar el radical  $\alpha-R$ ,  $\alpha$ -hydroxybutyl ( $C_4H_8OH-1$ ), debido al ataque del carbono  $\alpha$ ; posteriormente las reacciones de propagación de  $\alpha-R$ , representadas por la primera oxidación  $\alpha-R+O_2 \leftrightarrow \alpha-RO_2$ ,  $C_4H_8OH-1O_2$  (radical hidroperoxialquilo), la reacción de isomerización  $\alpha-RO_2 \leftrightarrow QOOH$ ,  $C_4H_7OH-1OOH-4$ , y la segunda oxidación  $QOOH+O_2$ ,  $C_4H_7OH-1OOH-4O_2$  (radical peroxy-hydroxy-alquilo); seguida de la ramificación de cadena  $O_2QOOH \leftrightarrow KETO+OH$ ; por último la reacción de terminación del  $C_4OHKET1-4$ .
- Dentro de la región de alta temperatura, las reacciones químicas principales, que se determinaron para describir el proceso de ignición del n-butanol ( $NC_4H_9OH$ ), se encuentran la formación del radical  $\alpha$ -hydroxybutyl vía ataque  $HO_2$ ,  $O$ ,  $OH$  y  $H$ ; la formación directa del butanal, vía oxidación del radical  $\alpha$ -hydroxybutyl, la cual inhibiendo esencialmente el proceso de ignición a baja temperatura.
- La vía de eliminación directa del radical hidroperoxialquilo ( $C_4H_8OH-1O_2$ ) es la formación de propanal y formaldehído, a través del mecanismo de Waddington.
- Se presenta competencia entre la vía de eliminación radical hidroperoxialquilo y su isomerización  $QOOH$  ( $C_4H_7OH-1OOH-4$ ).
- El mecanismo de reacción resultante, usado para determinar los tiempos de ignición, que se compararon con los desarrollos experimentales reportados por la literatura, para baja

y alta temperatura, surgió agregando las 14 reacciones principales, al mecanismo base de San Diego.

- La contribución cinética muestra que, a baja temperatura, la isomerización del radical hidroperoxialquilo ( $C_4H_7OH-1OOH-4$ ), compite con la formación de propanal y formaldehído.
- La contribución cinética muestra que, para alta temperatura, el n-butanol se consume principalmente por el ataque de los radicales  $HO_2$  y  $OH$ .
- No se presenta evidencia del comportamiento NTC.
- La principal fuente de calor se debe a la primera oxidación del radical  $\alpha$ -hidroxibutil,  $C_4H_8OH-1+O_2 \leftrightarrow C_4H_8OH-1O_2$ .
- Se obtiene la reducción del mecanismo de reacción resultante, aplicando la metodología de identificación de cambios energéticos.
- Considerar añadir a mecanismo cinéticos, en aras del grado de reducción, reacciones que permitan simular la formación de  $NO_x$  y partículas, para analizar a detalle, los procesos de formación de contaminantes, donde la cinética juega un papel significativo.
- Aplicar estos mecanismos cinéticos en la simulación del proceso de ignición de mezclas de hidrocarburos y/o biocombustible.
- Aplicar la metodología de cambios energéticos descrita en el capítulo 5, para obtener mecanismos cinéticos reducidos a baja temperatura.

# Bibliografía

- ALLARA, D.L. Y SHAW, R. A compilation of kinetic parameters for the thermal degradation of n-alkane molecules. *Journal of physical and chemical reference data* **9**(3):523–560 (1980)
- AZATYAN, V. Combustion limitation method in the heterogeneous termination of chains in diffusion range. *Arm. Khim. Zh.* **20**:577–584 (1967)
- BAHRINI, C., MORAJKAR, P., SCHOEMAECCKER, C., FROTTIER, O., HERBINET, O., GLAUDE, P.A., BATTIN-LECLERC, F., Y FITTSCHEN, C. Experimental and modeling study of the oxidation of n-butane in a jet stirred reactor using cw-CRDS measurements. *Physical Chemistry Chemical Physics* **15**(45):19686–19698 (2013)
- BALDWIN, R. Y WALKER, R. Inhibition of the hydrogen + oxygen reaction by n-and iso-butane. *Transactions of the Faraday Society* **60**:1236–1246 (1964)
- BARNARD, J. The pyrolysis of n-butanol. *Transactions of the Faraday Society* **53**:1423–1430 (1957)
- BATTIN-LECLERC, F., BOUNACEUR, F., CÔME, G., FOURNET, R., GLAUDE, P., SCACCHI, G., Y WARTH, V. EXGAS-ALKANES: A Software for the Automatic Generation of Mechanisms for the Oxidation of Alkanes (2004)
- BATTIN-LECLERC, F. Detailed chemical kinetic models for the low-temperature combustion of hydrocarbons with application to gasoline and diesel fuel surrogates. *Progress in Energy and Combustion Science* **34**(4):440–498 (2008)

- BATTIN-LECLERC, F., HERBINET, O., GLAUDE, P.A., FOURNET, R., ZHOU, Z., DENG, L., GUO, H., XIE, M., Y QI, F. New experimental evidences about the formation and consumption of ketohydroperoxides. *Proceedings of the Combustion Institute* **33**(1):325–331 (2011)
- BEECKMANN, J., CAI, L., Y PITSCH, H. Experimental investigation of the laminar burning velocities of methanol, ethanol, n-propanol, and n-butanol at high pressure. *Fuel* **117**:340–350 (2014)
- BENSON, S.W. Oxygen initiated combustion: thermochemistry and kinetics of unsaturated hydrocarbons. *International journal of chemical kinetics* **28**(9):665–672 (1996)
- BESSONETTE, P.W., SCHLEYER, C.H., DUFFY, K.P., HARDY, W.L., Y LIECHTY, M.P. Effects of fuel property changes on heavy-duty HCCI combustion. Informe técnico, SAE Technical paper (2007)
- BHATTACHARYA, T., CHATTERJEE, S., Y MISHRA, T. Performance of a constant speed CI engine on alcohol-Diesel microemulsions. *Applied Engineering in Agriculture* **20**(3):253 (2004)
- BLACK, G., CURRAN, H., PICHON, S., SIMMIE, J., Y ZHUKOV, V. Bio-butanol: Combustion properties and detailed chemical kinetic model. *Combustion and Flame* **157**(2):363–373 (2010)
- BOCKHORN, H., FETTING, F., Y WENZ, H. Investigation of the Formation of High Molecular Hydrocarbons and Soot in Premixed Hydrocarbon-Oxygen Flames. *Berichte der Bunsengesellschaft fuer physikalische Chemie* **87**(11):1067–1073 (1983)
- BOURQUE, G., HEALY, D., CURRAN, H., ZINNER, C., KALITAN, D., DE VRIES, J., AUL, C., Y PETERSEN, E. Ignition and flame speed kinetics of two natural gas blends with high levels of heavier hydrocarbons. *Journal of engineering for gas turbines and power* **132**(2):021504 (2010)

- BRAUNER, C.M. Y SCHMIDT-LAINÉ, C. *Mathematical modeling in combustion and related topics*, tomo 140. Springer Science & Business Media (2012)
- BURCAT, A. Y McBRIDE, B. Technion Report# TAE 697. *Technion, Haifa* (1993)
- CHAKIR, A., BELLIMAM, M., BOETTNER, J., Y CATHONNET, M. Kinetic study of n-heptane oxidation. *International Journal of Chemical Kinetics* **24**(4):385–410 (1992)
- CHEMKIN-PRO. Reaction Design. *San Diego, CA* (2008)
- CHINNICK, S., BAULCH, D., Y AYSCOUGH, P. An expert system for hydrocarbon pyrolysis reactions. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **5**(1):39–52 (1988)
- COLE, J., BITTNER, J., LONGWELL, J., Y HOWARD, J. Formation mechanisms of aromatic compounds in aliphatic flames. *Combustion and Flame* **56**(1):51–70 (1984)
- CURRAN, H.J., GAFFURI, P., PITZ, W.J., Y WESTBROOK, C.K. A comprehensive modeling study of n-heptane oxidation. *Combustion and flame* **114**(1-2):149–177 (1998)
- CURRAN, H.J., GAFFURI, P., PITZ, W.J., Y WESTBROOK, C.K. A comprehensive modeling study of iso-octane oxidation. *Combustion and flame* **129**(3):253–280 (2002)
- DAGAUT, P., SARATHY, S., Y THOMSON, M. A chemical kinetic study of n-butanol oxidation at elevated pressure in a jet stirred reactor. *Proceedings of the combustion Institute* **32**(1):229–237 (2009)
- DAGAUT, P. Y TOGBÉ, C. Oxidation kinetics of butanol–gasoline surrogate mixtures in a jet-stirred reactor: experimental and modeling study. *Fuel* **87**(15-16):3313–3321 (2008)
- DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biofuels. *Progress in energy and combustion science* **33**(1):1–18 (2007)
- DÍAZ-GONZÁLEZ, M., TREVIÑO, C., Y PRINCE, J.C. A reduced kinetic mechanism for the combustion of n-butanol. *Energy & Fuels* **32**(1):867–874 (2018)

- DUPONT, C. <http://www2.dupont.com/Biofuels/en-US/facts/BiobutanolFactsheet.html>. (2006)
- EDWARDS, C. Y GOIX, P. Effect of fuel gas composition and excess air on VOC emissions from a small-scale, industrial-style burner. *Combustion science and technology* **116**(1-6):375–397 (1996)
- EL BAKALI, A., DAGAUT, P., PILLIER, L., DESGROUX, P., PAUWELS, J.F., RIDA, A., Y MEUNIER, P. Experimental and modeling study of the oxidation of natural gas in a premixed flame, shock tube, and jet-stirred reactor. *Combustion and flame* **137**(1-2):109–128 (2004)
- ESKOLA, A.J., WELZ, O., ZÁDOR, J., ANTONOV, I., SHEPS, L., SAVEE, J., OSBORN, D., Y TAATJES, C. Probing the low-temperature chain-branching mechanism of n-butane autoignition chemistry via time-resolved measurements of ketohydroperoxide formation in photolytically initiated n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> oxidation. *Proceedings of the Combustion Institute* **35**(1):291–298 (2015)
- FARAVELLI, T., GAFFURI, P., RANZI, E., Y GRIFFITHS, J. Detailed thermokinetic modelling of alkane autoignition as a tool for the optimization of performance of internal combustion engines. *Fuel* **77**(3):147–155 (1998)
- FERNANDES, R.X., ZÁDOR, J., JUSINSKI, L.E., MILLER, J.A., Y TAATJES, C.A. Formally direct pathways and low-temperature chain branching in hydrocarbon autoignition: the cyclohexyl + O<sub>2</sub> reaction at high pressure. *Physical Chemistry Chemical Physics* **11**(9):1320–1327 (2009)
- FISH, A. Oxidation of organic compounds, vol. 2. *Adv. Chem. Ser.* **76**:69 (1968)
- GERSEN, S., MOKHOV, A., DARMEVEIL, J., Y LEVINSKY, H. Ignition properties of n-butane and iso-butane in a rapid compression machine. *Combustion and Flame* **157**(2):240–245 (2010)

- GLAUDE, P.A., BATTIN-LECLERC, F., FOURNET, R., WARTH, V., CÔME, G.M., Y SCACCHI, G. Construction and simplification of a model for the oxidation of alkanes. *Combustion and Flame* **122**(4):451–462 (2000)
- GRANA, R., FRASSOLDATI, A., FARAVELLI, T., NIEMANN, U., RANZI, E., SEISER, R., CATTOLICA, R., Y SESHADRI, K. An experimental and kinetic modeling study of combustion of isomers of butanol. *Combustion and Flame* **157**(11):2137–2154 (2010)
- GRAY, B. Y YANG, C. On the unification of the thermal and chain theories of explosion limits. *The Journal of Physical Chemistry* **69**(8):2747–2750 (1965)
- GRIFFITHS, J. Reduced kinetic models and their application to practical combustion systems. *Progress in energy and combustion science* **21**(1):25–107 (1995)
- GRIFFITHS, J. Y SCOTT, S. Thermokinetic interactions: Fundamentals of spontaneous ignition and cool flames. *Progress in energy and combustion science* **13**(3):161–197 (1987)
- GRIFFITHS, J., HALFORD-MAW, P., Y ROSE, D. Fundamental features of hydrocarbon auto-ignition in a rapid compression machine. *Combustion and flame* **95**(3):291–306 (1993)
- GRIFFITHS, J.F. Y BARNARD, J.A. *Flame and combustion*. CRC Press (1995)
- HANNEMANN, K. Y SEILER, F. *Shock Waves: 26th International Symposium on Shock Waves*, tomo 1. Springer Science & Business Media (2009)
- HARPER, M.R., VAN GEEM, K.M., PYL, S.P., MARIN, G.B., Y GREEN, W.H. Comprehensive reaction mechanism for n-butanol pyrolysis and combustion. *Combustion and Flame* **158**(1):16–41 (2011)
- HARRIS, S.J., BLINT, R.J., GOLDSMITH, J. *et al.* Concentration profiles in rich and sooting ethylene flames. En *Symposium (International) on Combustion*, tomo 21, págs. 1033–1045. Elsevier (1988a)
- HARRIS, S.J., WEINER, A.M., Y BLINT, R.J. Formation of small aromatic molecules in a sooting ethylene flame. *Combustion and flame* **72**(1):91–109 (1988b)

- HEALY, D., DONATO, N., AUL, C., PETERSEN, E., ZINNER, C., BOURQUE, G., Y CURRAN, H. Isobutane ignition delay time measurements at high pressure and detailed chemical kinetic simulations. *Combustion and Flame* **157**(8):1540–1551 (2010a)
- HEALY, D., DONATO, N., AUL, C., PETERSEN, E., ZINNER, C., BOURQUE, G., Y CURRAN, H. n-Butane: Ignition delay measurements at high pressure and detailed chemical kinetic simulations. *Combustion and Flame* **157**(8):1526–1539 (2010b)
- HESS, G. BP and dupont plan biobutanol. *Chem. Eng. News* **84**(9) (2006)
- HEUFER, K., FERNANDES, R., OLIVIER, H., BEECKMANN, J., RÖHL, O., Y PETERS, N. Shock tube investigations of ignition delays of n-butanol at elevated pressures between 770 and 1250 K. *Proceedings of the Combustion Institute* **33**(1):359–366 (2011)
- INTERNATIONAL, E. <http://www.ecoworldinternational.com> (????)
- JIN, C., YAO, M., LIU, H., CHIA-FON, F.L., Y JI, J. Progress in the production and application of n-butanol as a biofuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **15**(8):4080–4106 (2011)
- JONES, D.T. Y WOODS, D.R. Acetone-butanol fermentation revisited. *Microbiological reviews* **50**(4):484 (1986)
- JUST, T. B. Lewis, G. von Elbe: Combustion, Flames and Explosions of Gases, 3. Aufl., Academic Press, Orlando, San Diego, New York, Austin, Boston, London, Sydney, Tokyo, Toronto 1987. 739 Seiten, Preis: 69. *Berichte der Bunsengesellschaft fuer physikalische Chemie* **93**(1):101–102 (1989)
- KEE, R., RUPLEY, F., Y MILLER, J. Technical Report SAND87-8215. Informe técnico, Sandia National Laboratories Report (1991)
- KEE, R.J., GRCAR, J.F., SMOOKE, M.D., MILLER, J.A., Y MEEKS, E. PREMIX: a Fortran program for modeling steady laminar one-dimensional premixed flames. Informe Técnico SAND85-8249, Sandia National Laboratories Report (1985)



- KEE, R.J., RUPLEY, F.M., MEEKS, E., Y MILLER, J.A. CHEMKIN-III: A FORTRAN chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical and plasma kinetics. Informe técnico, Sandia National Labs., Livermore, CA (United States) (1996)
- KÉROMNES, A., METCALFE, W., DONOHUE, N., CURRAN, H., Y PITZ, W. Detailed chemical kinetic model for H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>/CO (syngas) mixtures at elevated pressure. Informe técnico, Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL), Livermore, CA (2011)
- KNOX, J.H. The interpretation of coolflame and low-temperature combustion phenomena. *Photochemistry and reaction kinetics Ashmore PG, Dainton FS, Sugden TM* págs. 250–286 (1967)
- KOKJOHN, S.L., HANSON, R.M., SPLITTER, D., Y REITZ, R. Fuel reactivity controlled compression ignition (RCCI): a pathway to controlled high-efficiency clean combustion. *International Journal of Engine Research* **12**(3):209–226 (2011)
- LAW, C.K. *Combustion physics*. Cambridge university press (2010)
- LE CONG, T. Y DAGAUT, P. Kinetics of natural gas, natural gas/syngas mixtures oxidation and effect of burnt gas recirculation: Experimental and detailed modeling. En *ASME Turbo Expo2007: Power for Land, Sea, and Air*, págs. 387–395. American Society of Mechanical Engineers (2007)
- LEVENSPIEL, O. *Ingeniería de las reacciones químicas*. Reverté (2002)
- LISS, W., THRASHER, W., STEINMETZ, G., CHOWDIAH, P., Y ATTARI, A. Variability of natural gas composition in select major metropolitan areas of the united states. final report, august 1990-february 1992. Informe técnico, American Gas Association Labs., Cleveland, OH (United States) (1992)
- LIU, W., KELLEY, A.P., Y LAW, C.K. Non-premixed ignition, laminar flame propagation, and mechanism reduction of n-butanol, iso-butanol, and methyl butanoate. *Proceedings of the Combustion Institute* **33**(1):995–1002 (2011)

- LOWRY, W., DE VRIES, J., KREJCI, M., PETERSEN, E., SERINYEL, Z., METCALFE, W., CURRAN, H., Y BOURQUE, G. Laminar flame speed measurements and modeling of pure alkanes and alkane blends at elevated pressures. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* **133**(9):091501 (2011)
- LUTZ, A.E., KEE, R.J., Y MILLER, J.A. SENKIN: A FORTRAN program for predicting homogeneous gas phase chemical kinetics with sensitivity analysis. Informe técnico, Sandia National Labs., Livermore, CA (USA) (1988)
- MARINOV, N.M., PITZ, W.J., WESTBROOK, C.K., VINCITORE, A.M., CASTALDI, M.J., SENKAN, S.M., Y MELIUS, C.F. Aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in a laminar premixed n-butane flame. *Combustion and flame* **114**(1-2):192–213 (1998)
- METCALFE, W., BURKE, S., AUL, C., PETERSEN, E., Y CURRAN, H. A Detailed Chemical Kinetic Modelling and Experimental Study of C1-C2 Hydrocarbons. En *Proceedings of the European Combustion Meeting, Cardiff, UK, June* (2011)
- MILLER, G., SMITH, J., Y WORKMAN, J. Engine performance using butanol fuel blends. *Transactions of the ASAE* **24**(3):538–540 (1981)
- MINETTI, R., RIBAUCOUR, M., CARLIER, M., FITTSCHEN, C., Y SOCHET, L. Experimental and modeling study of oxidation and autoignition of butane at high pressure. *Combustion and Flame* **96**(3):201–211 (1994)
- MITTAL, G. Y SUNG, C.J. A rapid compression machine for chemical kinetics studies at elevated pressures and temperatures. *Combustion Science and Technology* **179**(3):497–530 (2007)
- MITTAL, G. Y SUNG, C.J. Autoignition of methylcyclohexane at elevated pressures. *Combustion and Flame* **156**(9):1852–1855 (2009)
- MOSS, J.T., BERKOWITZ, A.M., OEHLSCHLAEGER, M.A., BIET, J., WARTH, V., GLAUDE, P.A., Y BATTIN-LECLERC, F. An experimental and kinetic modeling study of the oxidation

- of the four isomers of butanol. *The Journal of Physical Chemistry A*. **112**(43):10843–10855 (2008)
- ÓCONAIRE, M., CURRAN, H.J., SIMMIE, J.M., PITZ, W.J., Y WESTBROOK, C.K. A comprehensive modeling study of hydrogen oxidation. *International journal of chemical kinetics* **36**(11):603–622 (2004)
- PAYRI, F., G.C. Futuro de los motores disel. Evolucion tecnologica. *Revista de la sociedad de tcnicos en automocin* **151**:35–42 (2002)
- PETERS, N. Fifteen lectures on laminar and turbulent combustion. *Ercoftac Summer School* **1428** (1992)
- PETERSEN, E.L., RICKARD, M.J., CROFTON, M.W., ABBEY, E.D., TRAUM, M.J., Y KALITAN, D.M. A facility for gas-and condensed-phase measurements behind shock waves. *Measurement Science and Technology* **16**(9):1716 (2005)
- PETROVA, M.V. Y WILLIAMS, F.A. A small detailed chemical-kinetic mechanism for hydrocarbon combustion. *Combustion and Flame* **144**(3):526–544 (2006)
- PITSCH, H. FlameMaster: A C++ computer program for 0D combustion and 1D laminar flame calculations. Informe técnico, T. H. Aachen, Institut fuer Technische Verbrennung (1998)
- PITZ, W.J., WESTBROOK, C.K., PROSCIA, W.M., Y DRYER, F.L. A comprehensive chemical kinetic reaction mechanism for the oxidation of n-butane. En *Symposium (International) on Combustion*, tomo 20, págs. 831–843. Elsevier (1985)
- PITZ, W., WILK, R., WESTBROOK, C., Y CERNANSKY, N. The oxidation of N-butane at low and intermediate temperatures: An experimental and modeling study. Informe técnico, Lawrence Livermore National Lab., CA (USA); Drexel Univ., Philadelphia, PA (USA). Dept. of Mechanical Engineering and Mechanics (1988)
- POLLARD, R. Comprehensive chemical kinetics. by CH Bamford and CFH Tipper, Elsevier, New York **17**:249–367 (1977)

- PRINCE, J.C., TREVIÑO, C., Y WILLIAMS, F.A. A reduced reaction mechanism for the combustion of n-butane. *Combustion and Flame* **175**:27–33 (2017)
- PRINCE, J., TREVIÑO, C., Y DÍAZ, M. Modeling a catalytic converter for CO and NO emissions. En *Proceedings of the World Congress on Engineering*, tomo 2 (2008a)
- PRINCE, J.C. Y WILLIAMS, F.A. Short chemical-kinetic mechanisms for low-temperature ignition of propane and ethane. *Combustion and Flame* **159**(7):2336–2344 (2012)
- PRINCE, J.C., TREVIÑO, C., Y DIAZ, M. Numerical modeling of an automotive catalyst for CO and NO emissions. En *ASME2008 2nd International Conference on Energy Sustainability collocated with the Heat Transfer, Fluids Engineering, and 3rd Energy Nanotechnology Conferences*, págs. 205–211. American Society of Mechanical Engineers (2008b)
- RANZI, E., DENTE, M., GOLDANIGA, A., BOZZANO, G., Y FARAVELLI, T. Lumping procedures in detailed kinetic modeling of gasification, pyrolysis, partial oxidation and combustion of hydrocarbon mixtures. *Progress in Energy and Combustion Science* **27**(1):99–139 (2001)
- RANZI, E., FARAVELLI, T., GAFFURI, P., Y SOGARO, A. Low-temperature combustion: automatic generation of primary oxidation reactions and lumping procedures. *Combustion and flame* **102**(1-2):179–192 (1995)
- ROBERTS, A. Burning velocities of the alcohols. *J Imp Coll Chem Eng. Soc* **12**:58–73 (1959)
- ROBERTSON, S.H., SEAKINS, P.W., Y PILLING, M.J. Elementary reactions. En *Comprehensive Chemical Kinetics*, tomo 35, págs. 125–234. Elsevier (1997)
- SARATHY, S.M., THOMSON, M.J., TOGBÉ, C., DAGAUT, P., HALTER, F., Y MOUNAIM-ROUSSELLE, C. An experimental and kinetic modeling study of n-butanol combustion. *Combustion and Flame* **156**(4):852–864 (2009)
- SARATHY, S.M., VRANCKX, S., YASUNAGA, K., MEHL, M., OSSWALD, P., METCALFE, W.K., WESTBROOK, C.K., PITZ, W.J., KOHSE-HÖINGHAUS, K., FERNANDES, R.X. *et al.*

- A comprehensive chemical kinetic combustion model for the four butanol isomers. *combustion and flame* **159**(6):2028–2055 (2012)
- SAXENA, S. Y BEDOYA, I.D. Fundamental phenomena affecting low temperature combustion and HCCI engines, high load limits and strategies for extending these limits. *Progress in Energy and Combustion Science* **39**(5):457–488 (2013)
- SIMMIE, J.M. Detailed chemical kinetic models for the combustion of hydrocarbon fuels. *Progress in energy and combustion science* **29**(6):599–634 (2003)
- STRANIC, I., CHASE, D.P., HARMON, J.T., YANG, S., DAVIDSON, D.F., Y HANSON, R.K. Shock tube measurements of ignition delay times for the butanol isomers. *Combustion and Flame* **159**(2):516–527 (2012)
- STRELKOVA, M., SAFONOV, A., SUKHANOV, L., UMANSKIY, S.Y., KIRILLOV, I., POTAPKIN, B., PASMAN, H., Y TENTNER, A. Low temperature n-butane oxidation skeletal mechanism, based on multilevel approach. *Combustion and Flame* **157**(4):641–652 (2010)
- SUNDARAM, K.M. Y FROMENT, G.F. Modeling of thermal cracking kinetics. 3. Radical mechanisms for the pyrolysis of simple paraffins, olefins, and their mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* **17**(3):174–182 (1978)
- TAN, Y., DAGAUT, P., CATHONNET, M., BOETTNER, J.C., BACHMAN, J.S., Y CARLIER, P. Natural gas and blends oxidation and ignition: Experiments and modeling. En *Symposium (International) on Combustion*, tomo 25, págs. 1563–1569. Elsevier (1994)
- TANAKA, S., AYALA, F., KECK, J.C., Y HEYWOOD, J.B. Two-stage ignition in HCCI combustion and HCCI control by fuels and additives. *Combustion and flame* **132**(1-2):219–239 (2003)
- VELOO, P.S., WANG, Y.L., EGOLFOPOULOS, F.N., Y WESTBROOK, C.K. A comparative experimental and computational study of methanol, ethanol, and n-butanol flames. *Combustion and Flame* **157**(10):1989–2004 (2010)

- VRANCKX, S., HEUFER, K., LEE, C., OLIVIER, H., SCHILL, L., KOPP, W., LEONHARD, K., TAATJES, C., Y FERNANDES, R. Role of peroxy chemistry in the high-pressure ignition of n-butanol—Experiments and detailed kinetic modelling. *combustion and flame* **158**(8):1444–1455 (2011)
- WALKER, R. Y MORLEY, C. Basic chemistry of combustion. En *Comprehensive Chemical Kinetics*, tomo 35, págs. 1–124. Elsevier (1997)
- WANG, H. Y FRENKLACH, M. A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames. *Combustion and flame* **110**(1-2):173–221 (1997)
- WARNATZ, J., MAAS, U., Y DIBBLE, R.W. Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation (2006)
- WARTH, V., STEF, N., GLAUDE, P., BATTIN-LECLERC, F., SCACCHI, G., Y CÔME, G. Computer-aided derivation of gas-phase oxidation mechanisms: application to the modeling of the oxidation of n-butane. *Combustion and Flame* **114**(1-2):81–102 (1998)
- WEBER, B.W., KUMAR, K., ZHANG, Y., Y SUNG, C.J. Autoignition of n-butanol at elevated pressure and low-to-intermediate temperature. *Combustion and Flame* **158**(5):809–819 (2011)
- WELZ, O., ZADOR, J., SAVEE, J.D., SHEPS, L., OSBORN, D.L., Y TAATJES, C.A. Low-temperature combustion chemistry of n-butanol: Principal oxidation pathways of hydroxybutyl radicals. *The Journal of Physical Chemistry A* **117**(46):11983–12001 (2013)
- WESTBROOK, C.K. Chemical kinetics of hydrocarbon ignition in practical combustion systems. *Proceedings of the Combustion Institute* **28**(2):1563–1577 (2000)
- WESTBROOK, C.K., PITZ, W.J., HERBINET, O., CURRAN, H.J., Y SILKE, E.J. A comprehensive detailed chemical kinetic reaction mechanism for combustion of n-alkane hydrocarbons from n-octane to n-hexadecane. *Combustion and flame* **156**(1):181–199 (2009)

- WESTMORELAND, P.R., DEAN, A.M., HOWARD, J.B., Y LONGWELL, J.P. Forming benzene in flames by chemically activated isomerization. *The Journal of Physical Chemistry* **93**(25):8171–8180 (1989)
- WILLIAMS, F. Combustion Theory. *2nd ed.* (1985)
- YAMPOL'SKII, Y.P. Y NAMETKIN, N. Rate Constants of Reactions of CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, and Atomic Hydrogen with Butane at High Temperatures. *Kinet. Catal.* **17**:57 (1975)
- YANG, C.H. Two-stage ignition and self-excited thermokinetic oscillation in hydrocarbon oxidation. *The Journal of Physical Chemistry* **73**(10):3407–3413 (1969)
- ZÁDOR, J., FERNANDES, R.X., GEORGIEVSKII, Y., MELONI, G., TAATJES, C.A., Y MILLER, J.A. The reaction of hydroxyethyl radicals with O<sub>2</sub>: A theoretical analysis and experimental product study. *Proceedings of the Combustion Institute* **32**(1):271–277 (2009)
- ZÁDOR, J., TAATJES, C.A., Y FERNANDES, R.X. Kinetics of elementary reactions in low-temperature autoignition chemistry. *Progress in Energy and Combustion Science* **37**(4):371–421 (2011)
- ZHU, Y., DAVIDSON, D.F., Y HANSON, R.K. 1-Butanol ignition delay times at low temperatures: An application of the constrained-reaction-volume strategy. *Combustion and Flame* **161**(3):634–643 (2014)