

UNIVERSIDAD NACIONAL DE ASUNCIÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
INGENIERÍA QUÍMICA



**EVALUACIÓN NUMÉRICA DE LOS PARÁMETROS
FUNDAMENTALES DE LA COMBUSTIÓN DEL
BIO-OIL DE CAROZO DE COCO Y SUS MEZCLAS
CON METANOL Y ETANOL**

RODRIGO GALEANO HERRERA
SEBASTIÁN GALEANO HERRERA

TESIS

Presentada a la Facultad de Ciencias Químicas de la
Universidad Nacional de Asunción como requisito para la obtención del grado de
INGENIERO QUÍMICO

SAN LORENZO – PARAGUAY

Marzo – 2018

**EVALUACIÓN NUMÉRICA DE LOS PARÁMETROS
FUNDAMENTALES DE LA COMBUSTIÓN DEL
BIO-OIL DE CAROZO DE COCO Y SUS MEZCLAS
CON METANOL Y ETANOL**

**RODRIGO GALEANO HERRERA
SEBASTIÁN GALEANO HERRERA**

Orientador: Prof. Ing. Quím. **SHIRLEY JOHANNA DUARTE**, M.Sc.

Co-Orientador: Ing. **DARÍO ALBERTO ALVISO**, Ph.D.

Co-Orientador: **JUAN CARLOS ROLÓN GADEA**, Ph.D.

Tesis presentada a la Facultad de Ciencias Químicas de la
Universidad Nacional de Asunción como requisito para la obtención del grado de
INGENIERO QUÍMICO

SAN LORENZO – PARAGUAY

Marzo – 2018

EVALUACIÓN NUMÉRICA DE LOS PARÁMETROS FUNDAMENTALES DE LA COMBUSTIÓN DEL BIO-OIL DE CAROZO DE COCO Y SUS MEZCLAS CON METANOL Y ETANOL

RODRIGO GALEANO HERRERA

SEBASTIÁN GALEANO HERRERA

Aprobado en fecha:

Tribunal Examinador:

- Prof. Ing. Quím. Michel Osvaldo Galeano Espínola, Ph.D. FCQ/UNA
- Prof. Ing. Quím. José Ignacio Melis Viotti, Ph.D. FCQ/UNA
- Prof. Ing. Elmco. Hyun Ho Shin, M.Eng. FCQ/UNA



Prof. Ing. Quím. **SHIRLEY JOHANNA DUARTE, M.Sc.**

Prof. Ing. Elmco. **DARÍO ALBERTO ALVISO, Ph.D.**

Prof. **JUAN CARLOS ROLÓN GADEA, Ph.D.**

Dedicatoria

A nuestros padres, Alcides y María, por ser nuestros más importantes maestros.

A nuestra familia, que nos acompaña en cada paso.

Agradecimientos

A nuestra tutora, Prof. Ing. Quím. Shirley Johanna Duarte, por su invaluable orientación a lo largo de la realización de este trabajo, especialmente durante los ensayos de pirólisis y la redacción de esta tesis. A nuestro co-tutor Prof. Ing. Darío Alviso, por instruirnos en la instalación y manejo del software REGATH y guiarnos al realizar las simulaciones y analizar los resultados. Al Prof. Dr. Juan Carlos Rolón Gadea, por sus clases magistrales sobre combustión, que nos permitieron adentrarnos en este campo fascinante de la ciencia.

Al Ing. Federico Krauch, por sus valiosos consejos sobre el empleo del software REGATH para realizar las simulaciones de combustión.

Al Prof. Dr. Nelson Alvarenga y a la Quim. Farm. Olga Coronel, por su generosa ayuda al realizar las extracciones líquido-líquido del bio-oil.

Al Ing. Quím. Axel Dullak, por enseñarnos el manejo del horno para la pirólisis.

A nuestros colegas y amigos, por sus palabras de aliento en momentos de dificultad.

Al Laboratorio de Fitoquímica, por recibirnos cálidamente y permitirnos utilizar sus instrumentos, materiales y reactivos.

Los resultados de esta tesis son parte del proyecto de investigación: 14-INV-087 Evaluación de las variables principales del proceso de producción de carbón activado y bio-oils, a partir de carozo de coco -*Acrocomia aculeata* (Arecaceae)- y de la composición del efluente de la gasificación, para su aprovechamiento en la obtención de metanol. Este Proyecto es financiado por el CONACYT a través del Programa PROCIENCIA con recursos del Fondo para la Excelencia de la Educación e Investigación (FEEL) del FONACIDE.

EVALUACIÓN NUMÉRICA DE LOS PARÁMETROS FUNDAMENTALES DE LA COMBUSTIÓN DEL BIO-OIL DE CAROZO DE COCO Y SUS MEZCLAS CON METANOL Y ETANOL

Autores: RODRIGO GALEANO HERRERA
SEBASTIÁN GALEANO HERRERA

Orientador: Prof. Ing. Quím. SHIRLEY JOHANNA DUARTE, M.Sc.

Co-orientador: Ing. DARÍO ALBERTO ALVISO, Ph.D.

Co-orientador: JUAN CARLOS ROLÓN GADEA, Ph.D.

RESUMEN

La disponibilidad limitada de combustibles fósiles, sumada a la creciente preocupación por el cambio climático y otros problemas medioambientales relacionados a la utilización de los mismos han motivado la investigación sobre biocombustibles. Mediante pirólisis del carozo de coco es posible obtener un biocombustible denominado bio-oil, similar al fuel-oil pero menos contaminante y que podría reemplazarlo en distintas aplicaciones. En este trabajo se propone un mecanismo cinético para la combustión del bio-oil puro, y sus mezclas con metanol y etanol, mediante la combinación de modelos cinéticos disponibles en la literatura. Se emplean los mecanismos elegidos junto con el paquete REGATH para realizar simulaciones de la combustión del bio-oil puro y sus mezclas con el fin de obtener parámetros de validación del mecanismo propuesto. Las simulaciones se realizan en dos configuraciones, 0-D Retraso de autoencendido a volumen constante y 1-D Velocidad de propagación de llama laminar de premezcla. Como resultado se presentan valores de retraso de autoencendido, velocidad de llama y perfil de concentración de radicales OH, CH y HCO para distintas condiciones de presión, temperatura y riqueza.

Palabras clave: pirólisis, carozo de coco, bio-oil, combustión, mecanismo cinético, retraso de autoignición, velocidad de llama.

NUMERICAL EVALUATION OF FUNDAMENTAL PARAMETERS OF COCONUT ENDOCARP BIO-OIL FUEL COMBUSTION AND ITS BLENDS WITH METHANOL AND ETHANOL

Authors: RODRIGO GALEANO HERRERA
SEBASTIÁN GALEANO HERRERA

Advisor: Prof. Ing. Quím. SHIRLEY JOHANNA DUARTE, M.Sc.

Co-advisor: Ing. DARÍO ALBERTO ALVISO, Ph.D.

Co-advisor: JUAN CARLOS ROLÓN GADEA, Ph.D.

SUMMARY

The limited availability of fossil fuels and increasing concern about climate change and other environmental issues related to fossil fuels combustion have boost research on biofuels. Through pyrolysis of coconut endocarp is possible to obtain a biofuel known as bio-oil, quite similar to fuel-oil but less polluting than the latter, and could even replace it in some applications. This research work aims to propose a chemical kinetic mechanism for bio-oil combustion and for its blends with methanol and ethanol, by combining kinetic mechanisms available in literature. In order to obtain fundamental combustion parameters to validate the proposed kinetic mechanism, bio-oil combustion simulations are carried out using the REGATH package in two configurations: 0-D constant volume auto-ignition delay and 1-D freely propagating laminar premixed flame. As results, numerical values of auto-ignition delay, laminar flame speed and concentration profile of radical species OH, CH and HCO at different pressure, temperature and equivalence ratio conditions are presented.

Key words: pyrolysis, coconut endocarp, bio-oil, combustion, kinetic mechanism, auto-ignition delay, flame speed.

ÍNDICE

	Página
1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 Objetivos	3
1.1.1 General	3
1.1.2 Específicos	3
2 REVISIÓN DE LA LITERATURA	5
2.1 Generalidades de la biomasa	5
2.1.1 Descripción de la materia prima a utilizar	7
2.1.2 Tecnologías de conversión de la biomasa	8
2.2 Generalidades de la pirólisis	9
2.3 Generalidades del bio-oil	10
2.4 Generalidades de la combustión	13
2.5 Parámetros importantes utilizados en la combustión	15
2.5.1 Riqueza	15
2.5.2 Velocidad de llama	15
2.5.3 Autoignición	16
2.5.4 Retraso de autoencendido (Autoignition delay)	17
2.6 Cinética química	17
2.6.1 Mecanismo de reacción	17
2.6.2 Determinación de la velocidad de reacción	19
2.7 Ecuaciones de los flujos reactivos	20
2.7.1 Ecuaciones de conservación	20
2.7.2 Ecuaciones termodinámicas	22
2.8 Simulación de la combustión	24
3 MATERIALES Y MÉTODOS	26
3.1 Producción del bio oil	26
3.1.1 Materia Prima	26
3.1.2 Materiales y equipos	27

3.1.3	Producción del bio-oil	28
3.2	Caracterización química del bio-oil	32
3.2.1	Extracción líquido-líquido	32
3.2.2	Caracterización química mediante Cromatografía Gaseosa y Espectrometría de masas	33
3.3	Simulación numérica	34
3.3.1	CHEMKIN	35
3.3.2	TRANSPORT	37
3.3.3	REGATH	38
4	Resultados y Discusión	45
4.1	Caracterización química del bio-oil	45
4.2	Simulación numérica	48
4.2.1	Retraso de autoencendido	49
4.2.2	Velocidad de llama de premezcla	54
4.2.3	Perfil de concentración de especies	56
5	Conclusión	61
5.1	Recomendaciones para trabajos futuros	62
Anexos		63
A	Combinación de esquemas cinéticos	64
B	Mecanismos de reacción	68
B.1	Oxidación del Hidrógeno	68
B.2	Oxidación del Monóxido de Carbono	69
Bibliografía		71

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Clasificación de la energía comercializada en el mundo, según el tipo de combustible	1
Figura 2. Emisiones mundiales de dióxido de carbono en mil millones de toneladas métricas, para el periodo 1990-2040	2
Figura 3. Unidades estructurales de la lignina: p-hidroxifenilo (H), guayacilo (G) y siringilo (S)	6
Figura 4. Unidad estructural de la celulosa: D-glucosa	6
Figura 5. Unidades estructurales de la hemicelulosa: Xilosa y Galactosa	6
Figura 6. Corte transversal del fruto de la <i>Acrocomia Aculeata</i>	7
Figura 7. Esquema de un frente de llama propagándose hacia los reactivos	15
Figura 8. Esquema de equipos utilizados en la torrefacción y pirólisis	29
Figura 9. Flujoograma de producción de bio-oil	31
Figura 10. Esquema del Cromatógrafo asociado a un Espectrómetro de Masas	34
Figura 11. Mecanismo de reacción de la combustión del Hidrógeno	36
Figura 12. Coeficientes termodinámicos de las especies participantes en la combustión del Hidrógeno	37
Figura 13. Parámetros introducidos a TRANSPORT.	38
Figura 14. Valores de retraso de autoencendido en función a la temperatura, presión y riqueza para el bio oil puro	50
Figura 15. Valores de retraso de autoencendido en función a la temperatura, presión y riqueza para el bio oil con 20 % de etanol en volumen	51
Figura 16. Valores de retraso de autoencendido en función a la temperatura, presión y riqueza para el bio oil con 20 % de metanol en volumen	52
Figura 17. Valores de velocidad de llama en función a la temperatura y riqueza para el bio oil puro	54
Figura 18. Valores de velocidad de llama en función a la temperatura y riqueza para el bio oil con 20 % de etanol en volumen	55

Figura 19. Valores de velocidad de llama en función a la temperatura y riqueza para el bio oil con 20 % de metanol en volumen	55
Figura 20. Perfil de concentración de radicales OH, CH y HCO en una llama plana, estacionaria de premezcla para el bio oil puro	57
Figura 21. Perfil de concentración de radicales OH, CH y HCO en una llama plana, estacionaria de premezcla para el bio oil con 20 % de etanol en volumen	57
Figura 22. Perfil de concentración de radicales OH, CH y HCO en una llama plana, estacionaria de premezcla para el bio oil con 20 % de metanol en volumen	58
Figura 23. Perfil de concentración de radicales OH, CH y HCO en una llama plana, estacionaria de premezcla para el bio oil puro en el intervalo de 995 a 1010 mm	59
Figura 24. Perfil de concentración de radicales OH, CH y HCO en una llama plana, estacionaria de premezcla para el bio oil con 20 % de etanol en volumen en el intervalo de 995 a 1010 mm	60
Figura 25. Perfil de concentración de radicales OH, CH y HCO en una llama plana, estacionaria de premezcla para el bio oil con 20 % de metanol en volumen en el intervalo de 995 a 1010 mm	60
Figura 26. Comparacion de valores de velocidad de llama de distintos esquemas cinéticos y el mecanismo de Westbrook & Dryer (1979) para la combustión de metanol	65
Figura 27. Comparacion de valores de velocidad de llama de distintos esquemas cinéticos y el mecanismo de Andrae-Leplat para la combustión de bio-oil	66

LISTA DE TABLAS

	Página
Tabla1. Propiedades típicas del bio-oil crudo obtenido de pirolisis de madera	13
Tabla2. Propiedades de la materia prima	27
Tabla3. Composición química del bio-oil de carozo de coco.	45
Tabla4. Composición química ajustada del bio-oil de carozo de coco. . . .	46
Tabla5. Composición química ajustada del bio-oil de carozo de coco con 20 % de etanol en volumen.	46
Tabla6. Composición química ajustada del bio-oil de carozo de coco con 20 % de metanol en volumen.	47
Tabla7. Composición química de la mezcla sustituta para el bio-oil puro. .	47
Tabla8. Composición química de la mezcla sustituta para el bio-oil con 20 % en etanol.	48
Tabla9. Composición química de la mezcla sustituta para el bio-oil con 20 % en metanol.	48
Tabla10. Esquemas cinéticos generados.	64
Tabla11. Comparación de errores porcentuales de los distintos esquemas. .	66

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

La combustión es la reacción química más influyente en la vida del ser humano. Es esencial para nuestra existencia en el planeta, desde cocinar alimentos, proporcionar luz y calor hasta las aplicaciones más modernas como producción de electricidad en centrales térmicas o propulsión de naves aeroespaciales. Otros ejemplos donde la combustión cumple un papel fundamental es en el sistema de transporte (vehículos, autobuses, aviones), producción y refinación de metales, fabricación de cemento, refinación de petróleo además de la generación de vapor para uso directo o limpieza de equipos.

Las principales fuentes combustibles son el petróleo, el gas natural y el carbón, aunque también puede utilizarse biomasa o derivados de ésta. Según estimaciones de la Administración de Información Energética de los Estados Unidos (EIA), actualmente la matriz energética global está compuesta en un 82 % por combustibles fósiles (Figura 1) y se espera que no cambie significativamente hasta el año 2040.

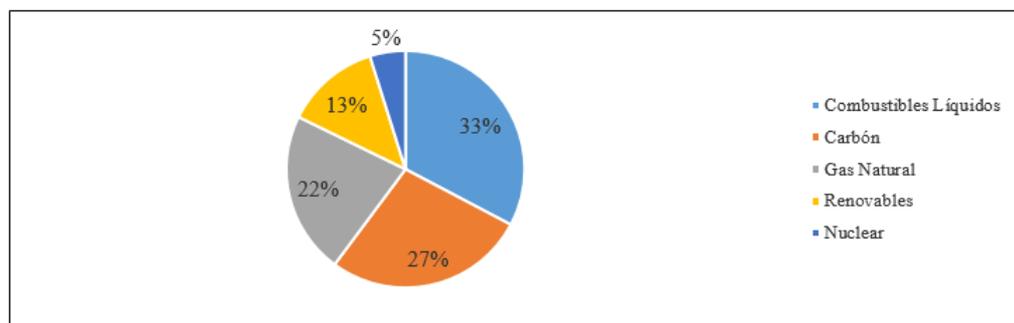


Figura 1. Clasificación de la energía comercializada en el mundo, según el tipo de combustible. Fuente: elaboración propia con datos extraídos de EIA, 2016.

Si bien estos combustibles seguirán siendo la principal fuente de energía en los próximos años, se debe tener en cuenta su disponibilidad futura. De acuerdo a estadísticas realizadas, (BP, 2017), en alrededor de medio siglo podrían acabarse las reservas de

petróleo y gas natural a nivel mundial, de no encontrarse nuevas reservas. Además, es necesario considerar que el aumento de la demanda energética podría causar el aumento de precios de estos recursos y una subsecuente escasez para los sectores con bajos ingresos.

Otro factor a tener en cuenta referente a combustibles fósiles, son los compuestos que liberan luego de ser quemados. Se puede citar los óxidos de plomo, los óxidos de azufre que se elevan a la atmósfera y caen con las precipitaciones en forma de lluvia ácida, compuestos de nitrógeno, dióxido de carbono etc. Este último es considerado el principal gas causante del efecto invernadero. Estimaciones realizadas sobre emisiones de este gas (EIA, 2016), indican un aumento considerable en las mismas (Figura 2).

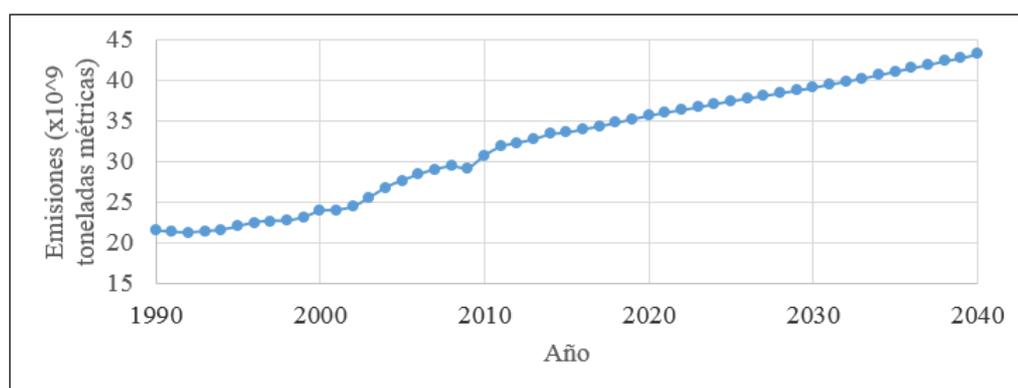


Figura 2. Emisiones mundiales de dióxido de carbono en miles de millones de toneladas métricas, para el periodo 1990-2040. Fuente: Elaboración propia con datos de EIA, 2016.

Así, el inevitable agotamiento de los combustibles fósiles y los problemas ambientales relacionados con su uso motivaron la investigación sobre biocombustibles.

Entre los biocombustibles, una alternativa de interés es el bio-oil, un líquido marrón oscuro, obtenido de la condensación de los vapores formados durante el proceso de pirólisis. Este biocombustible presenta diversas ventajas como ser una fuente renovable de energía, biodegradable, menos contaminante que los combustibles convencionales debido a un menor contenido de plomo y azufre; y podría llegar a reemplazar al fuel oil en diversas aplicaciones (Czernik & Bridgwater, 2004).

Además, al emplear carozo de coco en la producción del bio-oil se valoriza un residuo agroindustrial generado en grandes cantidades, que se encuentra ampliamente disponi-

ble en el Paraguay.

El bio-oil de carozo de coco también presenta ciertas desventajas para su uso como combustible, tales como bajo poder calorífico, alta viscosidad, acidez e inestabilidad química. Sin embargo, estos problemas se solucionan parcialmente mediante la adición de solventes como metanol o etanol, por lo que es más adecuado el empleo de mezclas del bio-oil con alguno de estos solventes (Bridwater, 2011 y Lin, 2014).

Para poder determinar información relevante de la combustión como velocidad de generación de calor, formación de contaminantes, productos finales y rendimiento de la combustión es necesario contar con un mecanismo cinético que describa las reacciones químicas que se presentan durante la combustión del bio-oil.

En este trabajo se busca proponer un mecanismo cinético para la combustión del bio-oil, obtenido a partir de la pirólisis del carozo de coco, y sus mezclas al 20 % con metanol y etanol, y emplear el mecanismo elegido en la simulación de la combustión para determinar parámetros de validación del mismo.

1.1 Objetivos

1.1.1 General

- Evaluar los parámetros fundamentales de la combustión del bio-oil obtenido por pirólisis de carozo de coco y sus mezclas al 20 % en metanol y etanol.

1.1.2 Específicos

- Determinar la composición química del bio-oil mediante análisis cromatográfico.
- Identificar la mezcla sustituta que represente la química de la combustión del bio oil y sus mezclas.
- Proponer un mecanismo cinético de la combustión del bio-oil y sus mezclas, basado en los componentes sustitutos, mediante la combinación de mecanismos existentes en la literatura.
- Calcular el retraso de auto-ignición a volumen constante para distintas riquezas.
- Estimar la velocidad de llama de premezcla para distintas riquezas.

-
- Obtener el perfil de concentración de los radicales OH, CH, HCO en una llama de premezcla.

Capítulo 2

REVISIÓN DE LA LITERATURA

Se da inicio a este capítulo describiendo a la biomasa y al carozo de coco en la sección 2.1. A continuación se detallan las generalidades de la pirólisis y del bio-oil en las secciones 2.2 y 2.3 respectivamente. A partir de la sección 2.4 se comienza a detallar aspectos relacionados a la combustión.

2.1 Generalidades de la biomasa

La biomasa consiste en un conjunto heterogéneo de sustancias orgánicas provenientes de fuentes naturales (animal o vegetal) o derivadas de actividades humanas (residuos agroindustriales y urbanos), susceptibles de ser transformadas en energía, biomateriales u otros productos de alto valor agregado.

La biomasa tiene carácter de energía renovable ya que su contenido energético proviene de la energía solar fijada por los vegetales en la fotosíntesis. Esta energía se libera al romper los enlaces de los compuestos orgánicos en el proceso de combustión dando como productos finales dióxido de carbono y agua. Por este motivo los productos procedentes de la biomasa que se utilizan para fines energéticos se denominan bio-combustibles (Fernández, 2014). Los principales componentes de la biomasa son la lignina, celulosa y hemicelulosa.

La lignina consiste en un polímero amorfo formado por alcoholes derivados del fenilpropano, que se encuentra principalmente en la pared de células vegetales donde cumple una función estructural. Las principales unidades estructurales de la lignina son el p-hidroxifenilo (H), guayacilo (G) y siringilo (S) (Chatterjee & Saito, 2014).

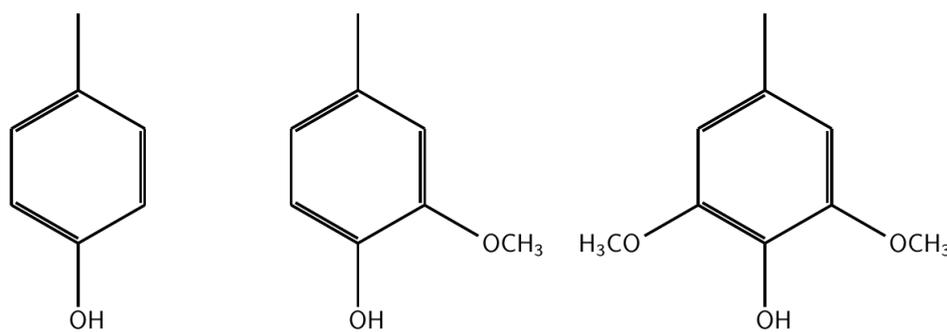


Figura 3. Unidades estructurales de la lignina: p-hidroxifenilo (H), guayacilo (G) y siringilo (S). Fuente: Elaboración propia.

La celulosa es un compuesto orgánico de fórmula $(C_6H_{10}O_5)_n$ formado por varias unidades de D-glucosa unidas por enlaces β -glucosídicos en forma de cadena lineal. Es un componente primario de la pared celular de los vegetales, que confiere resistencia mecánica y química (Rout, 2013).

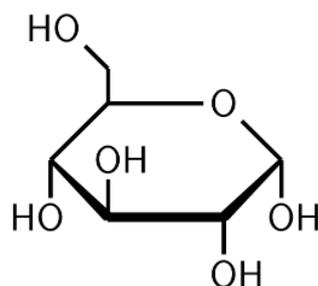


Figura 4. Unidad estructural de la celulosa: D-glucosa. Fuente: Elaboración propia.

La hemicelulosa consiste en una molécula orgánica formada por distintas clases de monosacáridos, principalmente xilosa, arabinosa, galactosa, manosa y glucosa. A diferencia de la celulosa, la hemicelulosa posee una estructura aleatoria, amorfa, de poca resistencia mecánica y fácilmente hidrolizable (Rout, 2013).

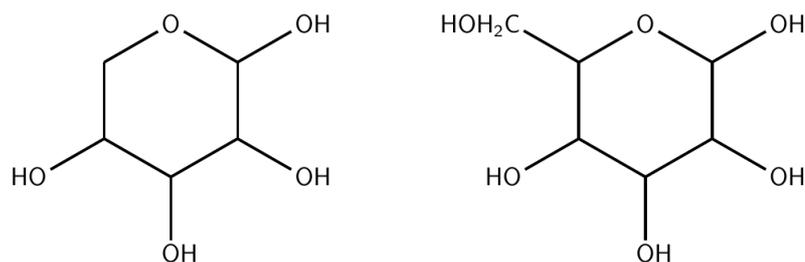


Figura 5. Unidades estructurales de la hemicelulosa: Xilosa y Galactosa. Fuente: Elaboración propia.

2.1.1 Descripción de la materia prima a utilizar

La materia prima a utilizar en la producción del bio-oil es el endocarpio del fruto de la *Acrocomia aculeata*, comúnmente conocido como carozo de coco. Este constituye un residuo común generado en grandes cantidades en industrias aceiteras y jaboneras, y es apto para utilizarse como biomasa para obtención de biocombustible a través de métodos de descomposición termoquímicos (Lin, 2014).

La *Acrocomia aculeata*, conocida también como Mbokaja, es una palmera que crece en el Paraguay, principalmente en la región occidental, aunque también se encuentra desde Argentina hasta México (Poetsch, 2012). Su altura ronda los 20 m, presenta un tronco recto y espinoso. Sus hojas son alargadas y arqueadas, característico de las palmeras (Lopez et al., 2002). Es una especie resistente a plagas y enfermedades, además soporta cambios climáticos significativos (César et al., 2015).

El fruto es redondo y está formada por el epicarpio (cáscara), mesocarpio (pulpa amarilla), endocarpio (carozo marrón oscuro) y la almendra blanca. Se puede observar esto en la Figura 6.



Figura 6. Corte transversal del fruto de la *Acrocomia Aculeata*. Cortesía de la Ing. Shirley Duarte.

Según Jacome et al., (2011), el porcentaje en peso de cada parte del fruto es el siguiente

- Epicarpio: 21 %
- Mesocarpio: 38 %
- Endocarpio: 34 %
- Almendra: 7 %

El aprovechamiento industrial de cada parte del fruto se indica a continuación (Bohn, 2009 y Duarte et al., 2017b).

- **Epicarpio:** se emplea en la fabricación de balanceado animal, fertilizante orgánico, combustible sólido y biogás.
- **Mesocarpio:** es utilizado en alimentación animal y extracción de aceite para la obtención de biodiesel y glicerol.
- **Endocarpio:** se utiliza como materia prima en la producción de carbón vegetal combustible, carbón activado y furfural.
- **Almendra:** se destina a la extracción de aceite para la fabricación de jabones, cosméticos, grasas para repostería y derivados alimenticios.

La parte de mayor interés para este trabajo es el endocarpio o carozo. Este es una cáscara dura que se encuentra dentro del fruto, rodeando a la almendra. Al someter al carozo a temperaturas elevadas en ausencia de oxígeno, se producen vapores que al condensar forman el bio-oil. Según Duarte et al., (2017b) en promedio el carozo consta de un 35 % de lignina y 54 % de holocelulosa (mezcla de celulosa y hemicelulosa). Además, el carozo presenta concentraciones de carbono fijo elevadas, que lo hace apto para la combustión directa, co-incineración y fabricación de carbón (Barbosa et al., 2011).

2.1.2 Tecnologías de conversión de la biomasa

Mediante ciertos procesos específicos es posible convertir la biomasa en combustibles sólidos, líquidos y gaseosos, más adecuados para distintos tipos de aplicaciones (Fernández, 2014). Los principales procesos de conversión son los siguientes (Lin, 2014 y García, 2011)

- **Procesos bioquímicos:** la materia orgánica existente en la biomasa se transforma mediante la acción de microorganismos específicos en presencia de oxígeno (proceso aerobio) o en ausencia de oxígeno (proceso anaerobio). Los principales productos obtenidos son el bioetanol y el biogás.
- **Procesos fisicoquímicos:** el aceite presente en la biomasa de oleaginosa puede convertirse en combustibles líquidos mediante transesterificación.

- Procesos termoquímicos: se caracterizan por la adición de calor para generar una transformación química de la biomasa. Dentro de este grupo se destaca la pirólisis, que se detalla a continuación.

2.2 Generalidades de la pirólisis

La pirólisis consiste en un proceso de descomposición de la biomasa a elevada temperatura y en ausencia de oxígeno que genera compuestos sólidos (carbón vegetal), líquidos (bio-oil) y gaseosos (H_2 , CO, CO_2 y alcanos ligeros). La cantidad relativa de los productos depende de la temperatura de operación, granulometría del material y tiempo de residencia de los vapores (Cerdá, 2012).

El proceso consiste en someter a calentamiento la biomasa en una atmósfera inerte, a una determinada tasa de calentamiento hasta alcanzar una temperatura máxima específica, que se mantiene por un periodo de tiempo establecido, y a la cual ocurre la descomposición de la materia orgánica. Parte de la materia volátil desprendida por la biomasa se condensa y forma el producto líquido, el resto no condensado constituye el producto gaseoso. El sólido remanente formado principalmente por carbono es el producto sólido.

Existen dos principales clasificaciones de la pirólisis, la pirólisis rápida y lenta. La pirólisis lenta o convencional se caracteriza por bajas velocidades de calentamiento (entre 1 y 10 °C/min), menor temperatura final, altos tiempos de residencia y mayor generación de producto sólido. La pirólisis rápida presenta altas tasas de calentamiento (mayores a 100 °C/min), bajos tiempos de residencia y mayores rendimientos de producto líquido (Oladeji et al., 2015 y Bridgwater & Peacocke, 2000).

En un estudio realizado por Raveendran et al. (1996) sobre la pirólisis de los componentes principales de la biomasa en un reactor de lecho empacado, se indica que a temperaturas menores a 100 °C se da principalmente la eliminación de la humedad presente en la muestra, entre 100 y 250 °C comienzan a descomponerse compuestos orgánicos de bajo peso molecular (terpenos, ácidos alifáticos, alcoholes, taninos, etc.), de 250 a 350 °C se descompone predominantemente la hemicelulosa, de 350 a 500 °C se descomponen la celulosa y lignina, y a temperaturas mayores que 500 °C se da principalmente la descomposición de la lignina. Este último componente es por tanto el más difícil de pirolizar.

Lin (2014) realizó un estudio sobre la pirólisis convencional del carozo de coco. Se determinó el efecto de la temperatura de pirólisis y la granulometría sobre el rendimiento del bio-oil; así como las propiedades fisicoquímicas del biocombustible obtenido en las mejores condiciones de operación. El experimento se llevó a cabo utilizando un horno eléctrico, un reactor de lecho fijo y un condensador vertical de tubos concéntricos. Las condiciones de operación fueron: temperatura de pirólisis comprendida entre 450 y 550 °C, tasa media de calentamiento de 16,5 °C/min, granulometría de 300 μm a 2 mm, flujo de nitrógeno de 2 L/min y tiempo de pirólisis de 45 minutos. El mayor rendimiento de bio-oil obtenido fue de 38,2 % a una temperatura de 550 °C y granulometría comprendida entre 850 y 600 μm .

2.3 Generalidades del bio-oil

El bio-oil es un líquido aceitoso de color marrón oscuro, procedente de la descomposición térmica de la biomasa, que consiste en una mezcla compleja de más de 300 compuestos orgánicos, incluidos ácidos, alcoholes, cetonas, aldehídos, fenoles, éteres, ésteres, azúcares, furanos, compuestos multifuncionales; además incluye un alto contenido de agua (Hossain, 2011).

La composición del bio-oil varía sustancialmente dependiendo de la biomasa utilizada y las condiciones de operación de la pirólisis. Las principales características del bio-oil son las siguientes (Bardalai & Mahanta, 2015; Oasmaa & Peacocke, 2010 y Bridgwater, 2011):

Solubilidad

Los líquidos pirolíticos, dependiendo de su composición, difieren hasta cierto grado en su habilidad para disolver agua, sin embargo al añadir un exceso de agua ocurre la formación de dos fases, una soluble y otra insoluble en agua. La fracción insoluble está formada principalmente por oligómeros derivados de la lignina, extractivos (sustancias orgánicas de bajo peso molecular que pueden extraerse por solvente), y sólidos.

La fracción soluble en agua está constituida principalmente por agua, azúcares, ácidos, aldehídos, cetonas, piranos y furanos. La solubilidad del bio-oil en compuestos orgánicos está determinada por el grado de polaridad de sus componentes. Algunos buenos

solventes constituyen los alcoholes de bajo peso molecular, como metanol, etanol e iso-propanol. Estos solventes disuelven prácticamente todo el bio-oil, con excepción de los sólidos y algunos extractivos.

Contenido de agua

El bio-oil se caracteriza por un alto contenido de agua, generalmente mayor al 20 %, esto constituye un problema debido a que disminuye el poder calorífico del combustible, aumenta el retardo de autoignición y puede provocar corrosión. El agua proviene de la humedad de la muestra así como de reacciones de deshidratación que ocurren durante la pirolisis. Si el contenido de agua supera el 35 %, la emulsión se desestabiliza provocando la formación de una fase acuosa y otra fase orgánica; por lo que para mantener la homogeneidad el contenido de agua no debe superar este valor.

Contenido de oxígeno

El oxígeno se encuentra presente tanto en el agua, como en los compuestos orgánicos oxigenados, los cuales son responsables del carácter polar del bio-oil y su inmiscibilidad con solventes orgánicos apolares. El oxígeno es responsable de la corrosividad y la inestabilidad química del bio-oil. El contenido de oxígeno oscila entre 10-50 % en peso.

Viscosidad

La viscosidad es una medida de la resistencia a fluir de un fluido. La viscosidad del bio-oil oscila entre 10-100 cP, y puede provocar alteraciones en el sistema de bombeo e inyección del combustible. La viscosidad del bio-oil puede reducirse al añadir solventes polares como metanol, etanol o acetona.

Poder calorífico

El poder calorífico es la cantidad de calor liberado durante la combustión, y constituye un parámetro importante para la selección del combustible para una aplicación determinada. El valor depende del contenido de agua, oxígeno y de las condiciones de operación de la pirolisis. El poder calorífico del bio-oil varía entre 15-36 MJ/kg, siempre bastante menores que los valores para combustibles fósiles convencionales, sin embargo este puede aumentarse añadiendo solventes de mayor poder calorífico como el etanol.

Acidez

La acidez del bio-oil se debe a la gran cantidad de ácidos orgánicos presentes en el mismo, principalmente ácido fórmico y acético. El valor de pH ronda entre 2-4 generalmente. La naturaleza ácida del bio-oil provoca que sea necesario utilizar un material resistente a la corrosión en los dispositivos de producción y almacenamiento del mismo.

Estabilidad

El bio-oil se caracteriza por ser química y térmicamente más inestable que los combustibles fósiles convencionales debido a la reactividad de compuestos orgánicos oxigenados presentes en grandes cantidades. Así también la existencia de sustancias volátiles de baja temperatura de ebullición contribuye a la inestabilidad del bio-oil.

Debido a la gran cantidad de sustancias químicas presentes en el bio-oil, se dan reacciones secundarias que alteran las características del mismo al transcurrir el tiempo, en un proceso conocido como envejecimiento. Esto se manifiesta con el incremento de la viscosidad y el contenido de agua, disminución del pH, sedimentación de compuestos polimerizados, separación de fases y evaporación de componentes volátiles. La adición de alcoholes como etanol o metanol contribuyen a reducir el envejecimiento del bio-oil y aumentar la estabilidad.

Yu et al. (2007) realizaron estudios sobre las propiedades físicas de las mezclas de bio-oil obtenido a partir de rastrojos de maíz, con metanol y etanol. Los resultados indican que añadiendo 20 % de metanol o etanol al bio-oil, se puede evitar la formación de dos fases, reducir la viscosidad en un factor de 24 y reducir la velocidad de envejecimiento. En la siguiente tabla se pueden observar valores comunes para algunas de las propiedades físicas más importantes del bio-oil

Tabla 1. Propiedades típicas del bio-oil crudo obtenido de pirólisis de madera. Fuente: Bridgwater (2012).

Propiedad física	Valores comunes
Contenido de humedad	25 %
pH	2,5
Gravedad específica	1,2 g/cm ³
Análisis elemental	
C	56 %
H	6 %
O	38 %
N	0 – 0,1 %
Poder calorífico superior	17 MJ/kg
Viscosidad (a 40°C)	40 – 100 cP
Contenido de sólidos	0,1 %

2.4 Generalidades de la combustión

Según Turns (2000) la combustión es definida como una reacción rápida de oxidación con generación de luz y calor. Para darse una reacción de combustión se necesitan los siguientes elementos (Brizuela & Romano, 2003):

- **Combustible:** consiste en cualquier sustancia susceptible de ser oxidada y liberar energía como consecuencia. La variedad de materiales combustibles es muy amplia, siendo los más comunes los siguientes: madera, carbón mineral y vegetal, residuos vegetales, derivados del petróleo (nafta, diesel oil, fuel oil, kerosene, gas licuado de petróleo), gas natural, alcoholes, solventes orgánicos, material particulado, polímeros. Así también existen combustibles más exóticos como los metales (aluminio, magnesio, titanio) y no metales como el boro.
- **Comburente o agente oxidante:** consiste en cualquier sustancia capaz de oxidar al combustible en una reacción de óxido reducción. El agente oxidante por excelencia es el oxígeno presente en el aire, sin embargo existen otros como el ácido nítrico fumante, agua oxigenada, perclorato de potasio, flúor, etc.
- **Aporte inicial de energía:** generalmente el combustible y el comburente no producen una combustión inmediatamente al entrar en contacto, sino que requieren de un aporte de energía en forma de calor para iniciar la combustión que luego es autosostenida debido a la naturaleza exotérmica de la misma.
- **Generación de energía eléctrica:** la combustión suministra la energía necesaria para generar vapor de alta presión e impulsar las turbinas que producen elec-

tricidad. En Estados Unidos, más de la mitad de la energía eléctrica producida anualmente proviene de la combustión del carbón.

- Transporte: los sistemas de transporte dependen casi exclusivamente de la combustión. La mayoría de los vehículos, y la totalidad de los aviones utilizan combustibles derivados del petróleo.
- Procesos industriales: los procesos industriales dependen fuertemente de la combustión. Las industrias del hierro, acero, aluminio y otros metales utilizan altos hornos para producir el metal bruto y hornos de recocido en el tratamiento térmico. Otros dispositivos industriales que utilizan la combustión son la caldera para generación de vapor, intercambiadores de calor a fuego directo, secaderos de sólidos, hornos de curado, fundidoras de vidrio, etc.
- Eliminación de residuos: la incineración permite la eliminación de residuos comunes así como la destrucción de sustancias tóxicas difíciles de degradar.

La llama o frente de reacción es una estrecha zona de hasta 1 mm de espesor, donde ocurre la descomposición y recombinación molecular, presentando enormes gradientes de temperatura y concentración (Martínez, 1992).

Dependiendo de la mezcla de combustible y comburente la llama se clasifica en llama de difusión y llama de premezcla.

En la llama de difusión el combustible y el comburente se encuentran inicialmente separados, y tanto el mezclado como la combustión ocurren sólo en la interface entre los mismos. Esta llama se caracteriza por no tener límites de ignición ni velocidad de propagación, por tanto no existe riesgo de retorno de la llama. El mecanismo predominante de transporte de especies es la difusión, por lo que la combustión suele ser incompleta y más ineficiente que la llama de premezcla. Algunos ejemplos de esta llama se generan en el mechero de Bunsen (con la entrada de aire cerrada), la vela, motores diesel, motores de avión y cohetes.

La llama de premezcla se genera cuando el combustible y el comburente se encuentran mezclados antes de la combustión. Dependiendo de la naturaleza y concentración de los reactivos, esta llama presenta una velocidad de propagación y límites de inflamabilidad específicos. La combustión generada es más intensa y eficiente que en las llamas de difusión y permite conseguir mayor potencia térmica y una menor producción de

contaminantes. Este tipo de llama se genera en el mechero de Bunsen (con la entrada de aire abierta), sopletes industriales, motores a nafta y quemadores.

2.5 Parámetros importantes utilizados en la combustión

2.5.1 Riqueza

La riqueza se define para una mezcla de combustible y comburente como:

$$\Phi = \frac{\left(\frac{F}{O}\right)_{\text{real}}}{\left(\frac{F}{O}\right)_{\text{esteq}}} \quad (1)$$

donde $\left(\frac{F}{O}\right)_{\text{real}}$ es la relación entre la masa de combustible y oxidante en la mezcla a quemar y $\left(\frac{F}{O}\right)_{\text{esteq}}$ es la relación entre la masa de combustible y oxidante existente en la ecuación estequiométrica.

Este parámetro permite determinar si una mezcla es rica ($\Phi > 1$), pobre ($\Phi < 1$) o estequiométrica ($\Phi = 1$) en relación al combustible existente en la mezcla.

2.5.2 Velocidad de llama

La velocidad de propagación de llama de premezcla (S_L) se define como la velocidad de desplazamiento de un frente de llama plana en dirección a los reactivos no consumidos (El-Mahallawy & Habik, 2002) como puede observarse en la siguiente imagen.

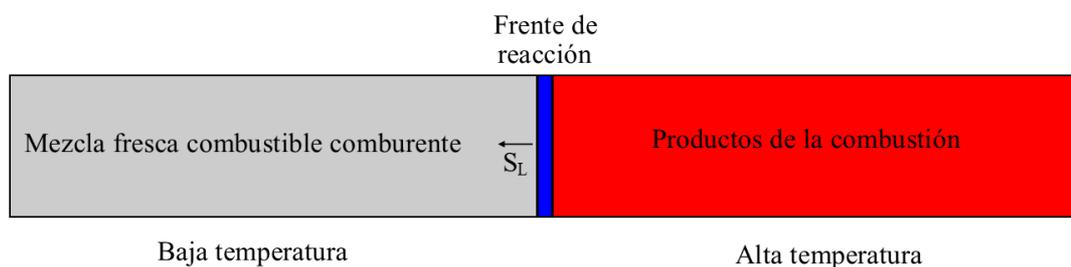


Figura 7. Esquema de un frente de llama propagándose hacia los reactivos. Fuente: Curso de Combustión (2016).

La velocidad de propagación de llama de premezcla es una propiedad fisicoquímica dependiente de la temperatura y presión iniciales de la mezcla, riqueza, naturaleza de

los reactivos (Felder & Rousseau, 2013 y Duarte et al. 2017a) así como del mecanismo de reacción, la difusión de especies y la velocidad de generación de calor (Wu et al., 2016). En consecuencia, provee información sobre las propiedades de combustión y los procesos químicos de oxidación para un combustible específico; por lo cual se utiliza como parámetro de validación del mecanismo cinético (Duarte et al. 2017a).

Además, la velocidad de llama es de interés práctico en el diseño de motores, quemadores y otros dispositivos que emplean llamas de premezcla (Wu et al., 2016 y Duarte et al. 2017a)

2.5.3 Autoignición

La autoignición o autoinflamación se da cuando la masa de combustible y comburente se enciende sin necesidad de una fuente externa de calor, al alcanzar una temperatura conocida como temperatura de autoignición (Figuerola & Araque, 2005).

Este fenómeno permite clasificar a los motores de combustión interna alternativos en motores de ciclo Diésel (encendido por compresión) y de ciclo Otto (encendido por chispa). En el ciclo Diésel, se comprime una masa de aire hasta alcanzar la temperatura de autoignición y luego se inyecta combustible el cual se autoinflama al entrar en contacto con el aire. En el ciclo Otto, se comprime una mezcla de aire y combustible dentro del cilindro, la cual se enciende mediante la chispa de una bujía, creando un frente de llama que se desplaza a través de la cámara de combustión.

El autoencendido también se presenta en motores de ciclo Otto, y es responsable de un fenómeno conocido como combustión detonante, **knock** o golpeteo, el cual condiciona fuertemente el diseño de este tipo de motores. Cuando la mezcla que aún no ha sido alcanzada por el frente de llama se autoenciende, se generan varios frentes de llama que chocan entre sí, provocando la aparición de oscilaciones y fuertes ondas de presión en la cámara de combustión que pueden llegar a causar daños estructurales al motor si este fenómeno se repite de forma continuada. Además el golpeteo provoca una reducción en el rendimiento del motor. (Argent, 2010).

2.5.4 Retraso de autoencendido (Autoignition delay)

Al alcanzar la temperatura de autoignición, la mezcla combustible no arde instantáneamente, sino que se inflama tras un breve periodo de tiempo conocido como retraso de autoencendido. Este está formado por dos componentes superpuestos, un tiempo de retraso debido a fenómenos físicos; que incluyen formación, calentamiento y evaporación de las gotas de combustible; y otro debido a fenómenos químicos, que se debe a la cinética de las reacciones químicas que ocurren durante la combustión (Lefevre et al., 1986).

El retraso de autoencendido constituye una característica clave de la química de la combustión de un combustible dado y por tanto se utiliza como parámetro de validación del mecanismo cinético (Marshall, 2008).

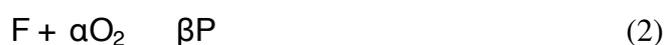
2.6 Cinética química

La cinética química es una rama de la fisicoquímica que se encarga del estudio de las velocidades y mecanismos de las reacciones químicas, así como los factores que influyen en los mismos. La termodinámica indica cual es la máxima cantidad de reactivo que puede convertirse en producto en ciertas condiciones de temperatura y presión, mientras que la cinética permite determinar a qué ritmo ocurren las reacciones, y el tiempo de residencia necesario para alcanzar las concentraciones de equilibrio. Por tanto para comprender y predecir un sistema químico se deben considerar la termodinámica y la cinética (Levin, 2004).

En las siguientes secciones se analizan dos conceptos de suma importancia en la combustión, el mecanismo de reacción y la determinación de la velocidad de reacción.

2.6.1 Mecanismo de reacción

En forma genérica, la combustión de un combustible F para dar un producto P puede expresarse con la reacción global



Sin embargo, la combustión involucra la formación de una gran cantidad de especies intermedias que no se indican en la ecuación global, mediante una serie de reacciones

elementales en las que se forman radicales libres (Turns, 2000). Wilson & Fristrom (1963) indican que los radicales libres consisten en átomos o moléculas altamente reactivas que poseen al menos un electrón desapareado. Si bien se encuentran presentes en bajas concentraciones, son responsables de que ocurra la ignición e influyen fuertemente el proceso de combustión. Pueden atacar a otras moléculas y desencadenar reacciones de ramificación (generación de más radicales), propagación (generación de radicales y productos finales) y terminación (formación de productos finales).

El conjunto de reacciones elementales necesarias para describir un proceso químico global que conduce de reactivos a productos se denomina mecanismo de reacción. El mecanismo de reacción que sigue la combustión de una sustancia depende de la naturaleza de los reactivos, riqueza, presencia de catalizadores y las condiciones de temperatura y presión (Turns, 2000).

Cabe destacar que el mecanismo de reacción afecta notablemente a la liberación de energía, generación de poluentes, y la formación, color y extinción de la llama (Turns, 2000 y Martínez, 1992). En el Anexo B se describen de forma superficial los mecanismos de reacción del H_2 y CO .

El estudio del perfil de concentración de ciertos radicales puede brindar información sobre la combustión (Pérez & Mendieta, 2012). Por ejemplo, el radical C_2 , sólo se forma en la zona de reacción y presenta un tiempo de vida muy corto. Estas características lo hacen ideal para la localización precisa de la zona de reacción. Otros radicales de interés son el CH y el HCO , que son conocidos por ser buenos trazadores de la zona de reacción (Pérez & Mendieta, 2012 y Krauch, 2016). También se puede mencionar al radical OH , que es responsable de la ruptura de los enlaces C-C de los hidrocarburos al inicio de la combustión y que condiciona fuertemente la liberación de calor (Pérez & Mendieta, 2012).

Empleo de combustibles sustitutos

Los combustibles contienen una gran cantidad de sustancias químicas, que varían en concentración y que participan en una gran cantidad de reacciones. El desarrollo de un modelo que incluya a todos los componentes de un combustible y sus reacciones no es práctico y en algunos casos es imposible, debido a que no se pueden identificar a todas las sustancias que forman un combustible. Además, emplear en una simulación un mecanismo cinético muy extenso implica tiempo de cálculo y consumo de

memoria elevados. Por esto se utilizan sustancias de propiedades fisicoquímicas conocidas llamados combustibles sustitutos (**surrogate fuels**) para llevar a cabo los estudios numéricos (Duarte et al., 2017a).

El término combustible sustituto se refiere a una representación simplificada del combustible real (Duarte et al., 2017a) y generalmente esta constituido por los componentes que se encuentran en mayor cantidad en el combustible real. El uso de estos sustitutos reduce el número de reacciones en los mecanismos de combustión, sin dejar de representar las propiedades más importantes del combustible real (Alviso et al., 2016).

En estudios numéricos de la combustión del biodiesel, que esta formado por distintos tipos de ésteres metílicos, se pueden emplear como sustitutos butanoato de metilo, decanoato de metilo, 9-decenoato de metilo, n-hexadecano entre otros (Alviso, 2013). Así también como sustitutos de la gasolina, la cual es una mezcla compleja de alcanos lineales, ramificados y cíclicos; se emplean n-heptano, iso-octano y tolueno (Andrae, 2013).

2.6.2 Determinación de la velocidad de reacción

Debido a que el mecanismo de reacción involucra una gran cantidad de pasos elementales y de especies, se utiliza la notación compacta en la que se asigna un número a cada especie y a cada reacción. En esta notación el mecanismo de reacción se expresa de la forma

$$\sum_{j=1}^N v'_{ij} X_j - \sum_{j=1}^N v''_{ij} X_j \quad \text{para } i = 1, 2, 3, \dots, L$$

donde L es el número de reacciones químicas reversibles consideradas, N el número total de especies, X_j la j -ésima especie química, v'_{ij} y v''_{ij} constituyen los elementos (i,j) de las matrices de coeficientes estequiométricos de reactivos y productos, respectivamente. Estas matrices se construyen teniendo como filas a cada una de las reacciones y como columnas a las especies químicas consideradas, siendo los elementos de la matriz los coeficientes estequiométricos de las especies que participan en las reacciones como reactivos o productos.

La velocidad neta de reacción de cada especie en un mecanismo de múltiples pasos se expresa con la siguiente ecuación

$$\dot{Q}_j = \sum_{i=1}^L (v''_{ij} - v'_{ij}) \left[k_{fi} \prod_{j=1}^N C_j^{v'_{ij}} - k_{ri} \prod_{j=1}^N C_j^{v''_{ij}} \right] \quad (3)$$

donde \dot{Q}_j es el ritmo de cambio de la concentración molar de la especie j con respecto al tiempo, k_{fi} y k_{ri} son las constantes de velocidad directa e inversa de la reacción i , y C_j la concentración molar de la especie j . Esta expresión indica que las velocidades de las reacciones directa e inversa son proporcionales a las concentraciones molares de los reactivos, elevados a sus respectivos coeficientes estequiométricos. Las constantes de velocidad se determinan mediante la ecuación de Arrhenius de tres parámetros

$$k(T) = AT^b \exp \left(\frac{-E}{RT} \right) \quad (4)$$

donde A es el factor pre exponencial, b un exponente empírico de la temperatura y E la energía de activación de la reacción.

2.7 Ecuaciones de los flujos reactivos

La combustión es un fenómeno de alta complejidad que abarca una gran diversidad de áreas como la mecánica de fluidos, fenómenos de transporte, termodinámica y cinética química (Turns, 2000). Por tanto para modelar un fenómeno de combustión se tiene en cuenta las ecuaciones de conservación de materia, especies químicas, cantidad de movimiento, energía; así como ecuaciones para estimar coeficientes y propiedades de transporte. Estas se indican a continuación.

2.7.1 Ecuaciones de conservación

Conservación de la materia

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) \quad (5)$$

Ésta indica que la velocidad de cambio de la densidad del fluido (ρ) con respecto al tiempo (t) en un punto depende de la velocidad neta de adición de materia por convección (\mathbf{v} vector velocidad), por unidad de volumen (Bird et al., 2006).

Conservación de las especies químicas

La ecuación de continuidad para la especie j en una mezcla reactiva de varios componentes es la siguiente

$$\frac{\partial \rho_j}{\partial t} = - \nabla \cdot (\rho_j \mathbf{v}) - \nabla \cdot \mathcal{J}_j + \dot{W}_j \quad (6)$$

donde \mathcal{J}_j es la densidad de flujo de masa de la especie j por difusión, y \dot{W}_j es la velocidad másica de producción de j por reacción química, por unidad de volumen. Esta

ecuación describe la variación de la concentración másica de la especie j con el tiempo en un punto fijo en el espacio por la difusión y convección de j , así como por reacciones químicas que producen o consumen esta especie (Bird et al., 2006).

La densidad de flujo de masa de la especie j por difusión se expresa en función de la velocidad de difusión \mathbf{V}_j :

$$\mathcal{J}_j = \rho_j \mathbf{V}_j \quad (7)$$

Conservación de la cantidad de movimiento

La segunda Ley de Movimiento de Newton establece que el ritmo de cambio en la cantidad de movimiento de un sistema está directamente relacionado a la fuerza resultante que actúa sobre el mismo (Bird et al., 2006). Para un fluido, la ecuación de conservación de cantidad de movimiento se expresa de la siguiente forma

$$\rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = -\nabla P - [\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}] + \rho \mathbf{g} \quad (8)$$

donde P es la presión, $\boldsymbol{\tau}$ es el tensor de densidad de flujo de cantidad de movimiento y \mathbf{g} la aceleración de la gravedad. Esta ecuación indica que la aceleración del fluido depende de la suma de las fuerzas de superficie (presión y viscosas) y la fuerza de cuerpo que actúa sobre el fluido (Bird et al., 2006). El tensor de esfuerzo viscoso $\boldsymbol{\tau}$ para fluidos Newtonianos se expresa mediante la ley de viscosidad de Newton

$$\boldsymbol{\tau} = -\mu \left(\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T \right) + \frac{2}{3} \mu - \kappa (\nabla \cdot \mathbf{v}) \boldsymbol{\delta} \quad (9)$$

donde μ es la viscosidad dinámica, κ es la viscosidad dilatacional y $\boldsymbol{\delta}$ la delta de Kronecker.

Conservación de la energía

La ecuación de conservación de energía en términos de entalpia se expresa de la siguiente forma

$$\frac{\partial(\rho h^s)}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho \mathbf{v} h^s) - \nabla \cdot \mathbf{J}^{(h)} + \frac{DP}{Dt} - (\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v}) - \sum_{j=1}^N h_{fj}^0 W_j \quad (10)$$

donde h^s es la entalpia sensible de la mezcla, $\mathbf{J}^{(h)}$ el flujo de entalpia por efectos moleculares y h_{fj}^0 la entalpia de formación en condiciones estándar de la sustancia j . Esta

ecuación indica que el cambio de la entalpía de la mezcla depende de la velocidad neta de adición de energía al sistema por transporte convectivo, transporte molecular, fuerzas de presión, disipación viscosa de la energía mecánica y reacción química (Bird et al., 2006).

El flujo de entalpía por efectos moleculares $J^{(h)}$ incluye el transporte de energía por conducción así como por el efecto Soret o termodifusión, en el que se transporta energía debido a la difusión másica de especies

$$J^{(h)} = -\lambda \nabla T + \sum_{j=1}^N h_j^s J_j \quad (11)$$

donde λ es la conductividad térmica y T es la temperatura.

2.7.2 Ecuaciones termodinámicas

Ecuaciones de estado

Considerando una mezcla de N sustancias químicas que se comportan como gases ideales

$$P = \frac{\rho RT}{M_m} \quad (12)$$

Donde M_m es el peso molecular promedio de la mezcla, que se expresa en función a las fracciones molares de cada componente

$$M_m = \sum_{j=1}^N x_j M_j \quad (13)$$

donde x_j y M_j son la fracción molar y el peso molecular de la especie j respectivamente.

Propiedades Termodinámicas

La Entalpía sensible de la mezcla h^s de la mezcla se expresa mediante la siguiente ecuación

$$dh^s = C_p dT \quad (14)$$

Coefficientes de transporte

Los coeficientes de transporte de los componentes puros, se calculan mediante expresiones obtenidas de la teoría cinética de los gases de Chapman-Enskog. A partir de los valores para componentes puros se determinan los coeficientes para la mezcla de

varios componentes (Bird et al., 2006).

Viscosidad

Para un gas monoatómico puro la viscosidad puede escribirse en términos de los parámetros de Lennard-Jones

$$\mu_j = 2,669 \times 10^{-5} \frac{\sqrt{M_j T}}{\sigma_j^2 \Omega_\mu} \quad (15)$$

donde T la temperatura en Kelvin, σ_j el diámetro de colisión molecular, y Ω_μ la integral de colisión para la viscosidad. Para calcular la viscosidad de una mezcla de gases de varios componentes se utiliza la siguiente fórmula empírica (Bird et al., 2006)

$$\mu = \frac{\sum_{j=1}^N X_j \mu_j}{\sum_{k=1}^N X_k \Phi_{jk}} \quad (16)$$

Donde N es el número total de componentes, X_j es la fracción molar de la especie j y Φ_{jk} es una cantidad adimensional dada por

$$\Phi_{jk} = \frac{1}{8} \left[1 + \frac{M_j}{M_k} \right]^{-\frac{1}{2}} \left[1 + \frac{\mu_j}{\mu_k} \right]^{\frac{1}{2}} \left[\frac{M_j}{M_k} \right]^{\frac{1}{4}} \quad (17)$$

Conductividad térmica

Para un gas monoatómico puro a baja densidad la conductividad térmica se expresa

$$\lambda_j = 1,99 \times 10^{-4} \frac{\sqrt{T}}{\sigma_j^2 \Omega_\lambda} \quad (18)$$

Para una mezcla de gases de varios componentes, la conductividad térmica se determina utilizando la siguiente fórmula empírica (Kee, 1986)

$$\lambda = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N X_j \lambda_j + \sum_{j=1}^N \frac{1}{X_j} \quad (19)$$

Coefficiente de difusión

Para una mezcla binaria de gases no polares el coeficiente de difusión se expresa

$$D_{AB} = 1,858 \times 10^{-3} \frac{T^3 (M_A^{-1} + M_B^{-1})}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \quad (20)$$

donde P es la presión en atmósferas y Ω_D la integral de colisión para la difusión (Bird et al., 2006). A partir de las ecuaciones de Maxwell-Stefan, Wilke desarrolló la siguiente expresión para determinar el coeficiente de difusión de una especie en una mezcla gaseosa de varios componentes

$$D_{jm} = \frac{1 - x_j}{\sum_{k \neq j}^N \frac{x_k}{D_{jk}}} \quad (21)$$

donde D_{jk} es el coeficiente de difusión de la mezcla binaria formada por los componentes j y k . Esta expresión fue verificada experimentalmente por Fairbanks & Wilke (1950).

2.8 Simulación de la combustión

La simulación permite estudiar y predecir el comportamiento de sistemas complejos sin llevar a cabo pruebas experimentales. Consiste en la resolución de un conjunto de ecuaciones que rigen el comportamiento del sistema bajo condiciones específicas.

Debido a la gran cantidad de información necesaria para describir fenómenos complejos, la simulación se realiza en ordenadores empleando software que incluyen bibliotecas de datos de propiedades termodinámicas y de transporte, así como códigos de resolución de ecuaciones diferenciales. Algunos de estos software constituyen Regath, Aspen Plus, Therm, Cantera, Ansys y Chemkin.

Para considerarse como correctos, los datos obtenidos de la simulación deben validarse. En la validación se comparan los perfiles de temperatura, velocidad y concentración de especies medidos experimentalmente con los predichos por la simulación (Alviso, 2013). Además, dos parámetros macroscópicos de suma importancia constituyen el retraso de autoencendido y la velocidad de propagación de la llama de premezcla. Ambos parámetros son característicos para un combustible dado y dependen de los procesos químicos que se presentan durante la combustión (Duarte et al., 2017a y Marshall, 2008).

Alviso (2013) realizó un estudio numérico y experimental de la combustión del biodiesel en un quemador a contra corriente. En la parte experimental, utilizó dos quemadores idénticos y opuestos, por uno se inyecta una corriente de biodiesel y aire, mientras que por el otro circula un flujo de metano y aire que genera una llama y enciende la mezcla

de biodiesel. Diferentes técnicas de medición fueron empleadas, Fluorescencia Láser Inducida para determinar la concentración del radical OH, espectroscopía de emisión y visualización de las especies excitadas OH* y CH* y velocimetría laser Doppler para medir el perfil de velocidad. El perfil de temperatura se determinó utilizando una termocupla comercial. La caracterización química del biodiesel fue realizada mediante cromatografía líquida asociada a un espectrómetro de masas. En la simulación utilizó el paquete REGATH, y el mecanismo cinético propuesto por Seshadri et al. (2009) empleando como sustituto metildecanoato; considerando 125 especies y 715 reacciones químicas. Al comparar los resultados experimentales con los numéricos, verificó que la combustión simulada con el mecanismo cinético elegido permite reproducir los resultados del quemador a contra corriente.

En otro estudio, Andrae et al. (2008) realizaron la validación de un mecanismo cinético para la combustión del tolueno, que incluye 137 especies y 633 reacciones químicas. La simulación de la combustión fue realizada utilizando el software Chemkin, para determinar dos parámetros macroscópicos, el retraso de autoencendido y la velocidad de propagación de la llama de premezcla. Los valores experimentales utilizados en la validación del modelo fueron suministrados por Tanaka et al. (2003), Davis et al. (1996) y Zhao et al. (2003). El primero proporciona valores experimentales de retraso de autoencendido; mientras que los segundos indican velocidades de propagación de llamas laminares de mezclas benceno-aire, tolueno-aire, y gasolina-aire. Al comparar los valores reales con los arrojados por la simulación, concluyeron que, para el retraso de autoencendido, los resultados numéricos se acercan bastante a los medidos experimentalmente. En cuanto a la velocidad de llama, fue necesario realizar modificaciones en algunos valores de constantes de velocidad de reacciones químicas pertenecientes al submecanismo del benceno, así como introducir nuevas reacciones para el etilbenceno y para la descomposición a alta temperatura del isobuteno (iC_4H_8). Finalmente, el modelo modificado permite predecir adecuadamente las velocidades de llama de las distintas mezclas.

En el presente trabajo solo se realizarán simulaciones numéricas de la combustión, no se llevarán a cabo ensayos experimentales para la validación de los resultados obtenidos debido a que no se cuentan con los equipos necesarios.

Capítulo 3

MATERIALES Y MÉTODOS

El trabajo es de carácter experimental, con enfoque cuantitativo. Consta de tres etapas principales, la producción del bio-oil y sus mezclas, la caracterización química con un alcance descriptivo y la simulación numérica de su combustión, con un alcance correlacional, empleando el mecanismo cinético elegido.

En la primera etapa se realiza la pirolisis del carozo de coco torrefactado y molido para la obtención del bio-oil. Posteriormente se preparan las mezclas al 20 % en metanol y etanol. En la segunda etapa el bio-oil producido y sus mezclas se someten a una serie de extracciones líquido-líquido con distintos solventes para separar tres fases distintas e inyectarlas en una columna cromatográfica para determinar los componentes principales.

En la última etapa se eligen los mecanismos de reacción en función a las tres sustancias principales que forman el bio-oil y se realiza la simulación numérica empleando el paquete REGATH en dos configuraciones, 0-D retraso de autoignición a volumen constante y 1-D velocidad de propagación de llama de premezcla. No se realiza la validación de los resultados numéricos debido a limitaciones materiales.

3.1 Producción del bio oil

3.1.1 Materia Prima

La materia prima a utilizar consiste en carozo de coco despulpado de la variedad *Acrocomia aculeata*, proveniente del departamento de Paraguarí donde se localizan las plantaciones de la empresa Cavallaro S.A.C.I. la cual suministra esta materia prima.

Sarubbi (2014) realizó las determinaciones del poder calorífico, contenido de carbono fijo, ceniza, humedad y material volátil del carozo de coco; sus resultados se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 2. Propiedades de la materia prima. Fuente: Sarubbi (2014). Extraído con autorización.

Parámetro	Valor	Unidad de medida
Poder calorífico superior	4.604,73	cal/g
Carbono fijo	17,9	%p/p
Humedad	5,1	%p/p
Ceniza	1,75	%p/p
Material Volátil	75,25	%p/p

3.1.2 Materiales y equipos

Los equipos a utilizar en el trabajo se indican a continuación

- Horno eléctrico
- Reactor de lecho fijo de fabricación propia
- Balón de nitrógeno.
- Recipiente colector de condensado.
- Balanza granataria
- Estufa marca Quimis
- Condensador vertical de tubos concéntricos
- Molino de aspas giratorias.
- Tamices de 250 y 600 micrómetros de abertura.
- Vidriería y otros materiales de laboratorio.
- Cromatógrafo asociado a un espectrómetro de masas marca Shimadzu QP 2010 plus.

3.1.3 Producción del bio-oil

3.1.3.1 Pretratamiento del carozo de coco

Una vez recibida la materia prima se realiza una inspección visual para eliminar de forma manual objetos extraños como piedras, ramas y hojas. Seguidamente se lava el material empleando abundante agua. El material lavado se esparce en bandejas de vidrio y se seca en una estufa a 110 °C por 12 horas.

3.1.3.2 Torrefacción

La torrefacción consiste en el tratamiento térmico del material bajo una atmosfera inerte realizado con el fin de

- Reducir el contenido de humedad (Sadaka & Negi, 2009)
- Aumentar la densidad energética del material (Bridgeman et al., 2008)
- Mejorar la molturabilidad y facilitar la trituración (Tapasvi et al., 2012)

Los equipos utilizados en la torrefacción y la pirólisis son los mismos, un horno eléctrico, un reactor de lecho fijo, un condensador vertical de tubos concéntricos, un colector de condensado y un balón de nitrógeno. La diferencia principal entre ambos procesos consiste en la temperatura a la cual se realizan.

La torrefacción se realiza a bajas temperaturas, entre 200 y 300 °C, por lo que se da principalmente la eliminación de agua libre y ligada, sustancias volátiles y la descomposición parcial de la hemicelulosa (Chew & Doshi, 2011 y Tapasvi et al., 2012). La pirólisis se realiza a temperaturas más elevadas y provoca una mayor descomposición química de las sustancias que forman la biomasa.

El reactor consiste en un cilindro de acero inoxidable en cuyos extremos fueron dispuestos dos segmentos de tela metálica que actúan de soporte al lecho y permiten que fluyan los gases a través del reactor. El reactor se coloca dentro del horno eléctrico, el cual permite alcanzar una tasa de calentamiento de 18 °C/min. Un extremo del reactor se conecta al sistema de suministro de nitrógeno para mantener una atmósfera libre de oxígeno y evitar la combustión del material durante el calentamiento. El otro extremo se conecta a un condensador de tubos concéntricos refrigerado con agua. El colector de líquido condensado se encuentra acoplado a la parte inferior del condensador y permite

recoger producto líquido condensado. El esquema de los equipos utilizados se observa en la siguiente Figura.

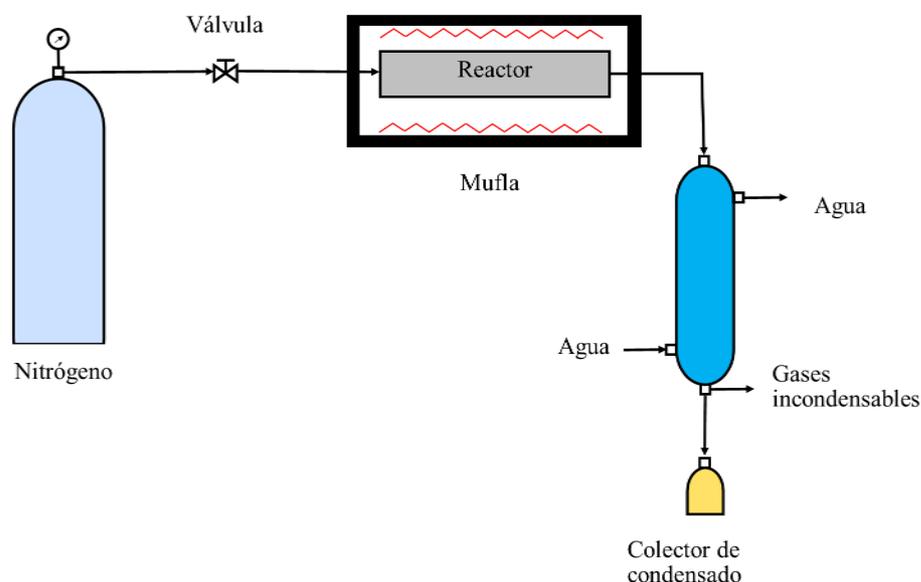


Figura 8. Esquema de equipos utilizados en la torrefacción y pirólisis.

En la torrefacción se carga 65 g de carozo en el reactor y se somete a calentamiento hasta alcanzar 200 °C, temperatura que es mantenida por 2 horas. En estas condiciones, según Chew & Doshi (2011), se da la eliminación del agua ligada sin demasiada descomposición de la hemicelulosa. El caudal de suministro de nitrógeno se mantiene a 2 L/min durante todo el proceso. El posterior enfriamiento de la muestra se realiza a temperatura ambiente.

3.1.3.3 Molienda y tamizado

El material torrefactado se carga en un molino de aspas rotatorias, donde ocurre la desintegración mecánica. A continuación el material molido se introduce en un tamizador con mallas de 250 y 600 micras. El rechazo del tamiz de 600 μm vuelve a ser triturado mientras que el cernido del tamiz de 250 μm se desecha. El carozo molido que queda entre los dos tamices se utiliza para la pirólisis.

3.1.3.4 Pirólisis

Se introducen al reactor 80 g de material molido y se somete a calentamiento en el horno, a una tasa de 18 °C/min. La temperatura de pirólisis es de 500 °C, la cual se mantiene durante 40 minutos. El caudal de nitrógeno se mantiene constante e igual a 2 L/min.

Los vapores procedentes de la pirólisis se dirigen al condensador conectado a la salida del reactor. Las sustancias de mayor peso molecular condensan y forman el bio-oil, el cual se colecta en un recipiente colocado en la parte inferior del condensador. Los gases incondensables como CO, CO₂ y alcanos ligeros escapan a la atmósfera por la salida lateral inferior del condensador. El residuo sólido remanente en el reactor y el producto líquido se pesan para determinar el rendimiento de la pirólisis.

Las condiciones de operación de la pirólisis, 500 °C por 40 minutos se eligieron en función al trabajo de Lin (2014), que indica que estos valores permiten obtener el mayor rendimiento de bio-oil.

El proceso global de la producción de bio-oil se observa en la Figura 9.

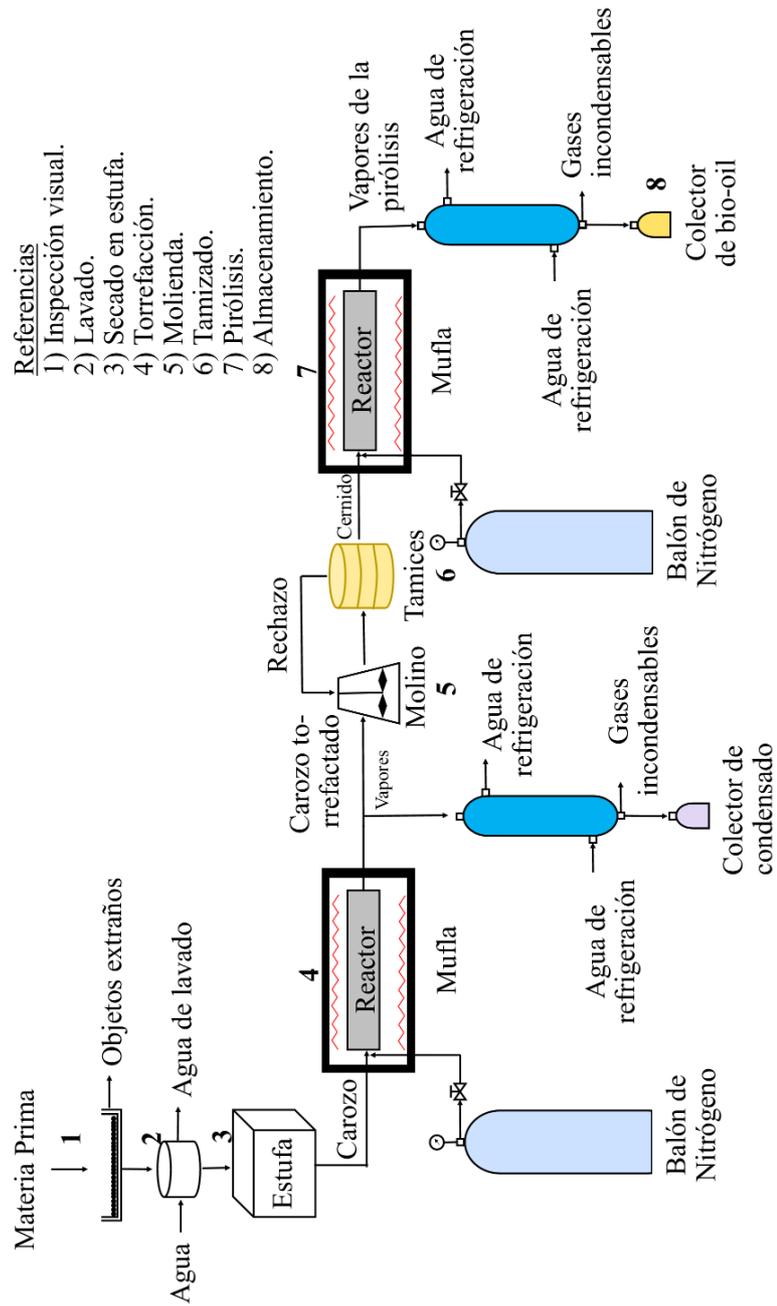


Figura 9. Flujograma de producción de bio-oil.

3.1.3.5 Preparación de las mezclas

Se separa el bio oil producido en 3 volúmenes iguales. A uno de ellos se agrega etanol y a otro metanol, en cantidad suficiente para que formen soluciones con concentración 20 % (vol/vol). Yu et al. (2007), indican que esta concentración de alcohol evita la formación de 2 fases, reduce de manera significativa la viscosidad y el envejecimiento de la solución.

3.1.3.6 Almacenamiento

El bio-oil puro y sus mezclas con etanol y metanol se conservan en frascos limpios y secos, de color ámbar, bajo una atmósfera inerte de nitrógeno para evitar reacciones de oxidación y descomposición de los compuestos orgánicos presentes en el combustible.

3.2 Caracterización química del bio-oil

Debido a la gran complejidad química del bio-oil, este se somete a un procedimiento de extracción Líquido-Líquido con 3 solventes diferentes, con el fin de obtener muestras apropiadas para el análisis cromatográfico y conseguir información detallada de la composición química. El procedimiento de extracción por solvente se elaboró en base a las indicaciones presentes en el artículo de Stas et al. (2014).

3.2.1 Extracción líquido-líquido

- A) Se toma 2 mL de bio-oil y se añade 2,5 mL de agua destilada por cada 1 mL de muestra. Así la muestra se divide en dos fases, una soluble y otra insoluble en agua. La fracción insoluble se separa de la fase acuosa y se almacena.
- B) A la fase insoluble en agua se le añade 1,25 mL de acetato de etilo por cada 1 mL de solución, formándose dos fases. La mezcla se somete a sonicación a 25 °C por 30 minutos para acelerar la transferencia de masa de los componentes de la fase insoluble en agua a la fase de acetato.
- C) Una vez terminada la sonicación se extrae la fase sobrenadante, que corresponde a la fase de acetato de etilo y se almacena en otro recipiente debidamente identificado.
- D) Con la fase insoluble en agua resultante, se repite dos veces los pasos B y C. De esta forma se realiza 3 extracciones con acetato de etilo.

- E) A la fase acuosa remanente se le agrega éter etílico, en una proporción de 1,25 mL de éter por cada 1 mL de solución. Nuevamente se da la formación de dos fases. Posteriormente, la mezcla se agita en un vaso de precipitado con una barra magnética a 850 rpm por 30 minutos.
- F) Al terminar la agitación se extrae la fase superior, que corresponde a la solución de éter, y se guarda en un recipiente debidamente identificado.
- G) Con la fase acuosa resultante, se repite dos veces los pasos E y F. De esta forma se realizan 3 extracciones con éter etílico.
- H) El agua presente en las muestras de éter y acetato se elimina mediante la adición de una cucharada de sulfato de sodio y agitación por al menos 3 minutos. Posteriormente el sulfato de sodio es removido por filtración con papel de filtro cualitativo.
- I) Finalmente las muestras se guardan refrigeradas a 5 °C.

Así se espera obtener 4 fases que contienen las siguientes sustancias (García-Perez et al., 2006 y Stas et al., 2014):

- 1) Fase insoluble en agua: contiene lignina pirolítica, extractivos y compuestos pesados no polares.
- 2) Fase de acetato de etilo: formada por compuestos volátiles no polares (etilbenceno y p-xileno), monolignoles (fenoles alquilados y metoxilados, bencenodiol) y compuestos derivados de los extractivos (ácidos grasos y resínicos, parafinas y fenantrenos).
- 3) Fase de éter etílico: contiene aldehídos, cetonas y monómeros de lignina.
- 4) Fase acuosa: se encuentran presentes azúcares, ácidos volátiles y alcoholes.

3.2.2 Caracterización química mediante Cromatografía Gaseosa y Espectrometría de masas

Los componentes principales de cada fase obtenida se determinan mediante un cromatógrafo de gases asociado a un espectrómetro de masas. El esquema del instrumento puede observarse en la Figura 10.

La cromatografía de gases es una técnica utilizada en la separación de los componentes químicos de una mezcla, que se basa en la distribución asimétrica de los mismos entre

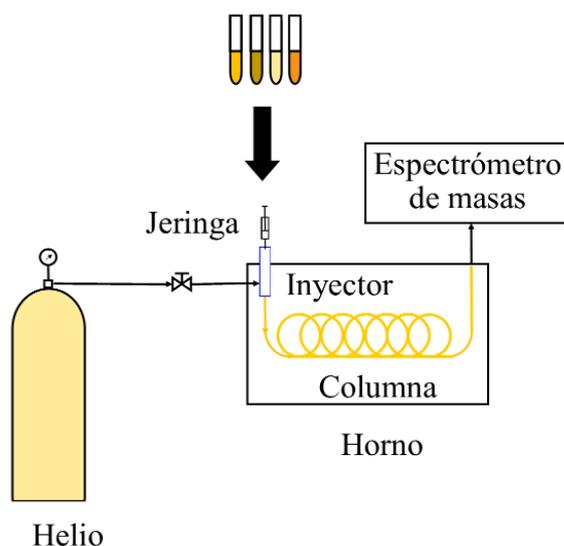


Figura 10. Esquema del Cromatógrafo asociado a un Espectrómetro de Masas.

dos fases, una móvil que es gaseosa y se denomina gas de arrastre, y otra estacionaria que puede ser sólida o líquida (Stashenko & Martínez, 2010). La espectrometría de masas es una herramienta analítica que permite determinar la identidad, masa molecular, la composición elemental y la estructura química de un compuesto desconocido. Se basa en ionizar los componentes de la muestra y aplicar un campo eléctrico o magnético para modificar la trayectoria de los iones y separarlos en función de su relación masa/carga. El haz de iones se transforma en una señal eléctrica que se analiza para elaborar un espectro de masas (Skoog et al., 2014).

Se utilizó un equipo de marca Shimadzu QP 2010 plus. La columna cromatográfica empleada es una Restek Rtx-5ms (30 m x 0.25 mm i.d. x 0.25 μ m df). La temperatura del horno fue programada a 60 °C por 5 minutos, y luego se incrementó a una tasa de 3 °C/min hasta alcanzar 220 °C. Se utilizó Helio como gas de arrastre. La temperatura de inyección fue de 250 °C. El detector del espectrómetro de masas fue fijado en modo full scan con un rango de 35 a 400 amu. La ionización por impacto electrónico se realizó a 70 eV. La temperatura del detector fue de 220 °C y la temperatura de la fuente de iones fue 250 °C.

3.3 Simulación numérica

Para simular un proceso de combustión existen 4 grupos bien definidos de información requerida

- Sistema de ecuaciones que rigen el fenómeno. Estas suelen ser ecuaciones diferenciales, como las ecuaciones de conservación de masa y energía.
- Mecanismo de reacción. Incluye las reacciones químicas que tienen lugar, así como los parámetros cinéticos que las describen.
- Propiedades termodinámicas como entalpía, entropía, energía libre de Gibbs, energía de Helmholtz etc. para las especies y las mezclas.
- Propiedades de transporte, como conductividad térmica, viscosidad, coeficiente de difusión etc. Estos determinan cómo se darán los fenómenos de transporte de masa, energía y cantidad de movimiento.

En este trabajo se utilizó el software REGATH, desarrollado en el laboratorio EM2C (Laboratoire d'énergétique Moléculaire et Macroscopique, Combustion. CentraleSupélec, France), el cual es un programa escrito en FORTRAN que contiene las ecuaciones que describen la combustión en distintas configuraciones, además de los algoritmos utilizados para resolver dichas ecuaciones. REGATH se utilizó en conjunto con otros dos softwares, uno es CHEMKIN, el cual se encarga del mecanismo de reacción y las propiedades termodinámicas, y TRANSPORT, del cual se obtiene las propiedades de transporte.

3.3.1 CHEMKIN

CHEMKIN es un software escrito en FORTRAN para el análisis de la cinética química. Sus componentes más importantes son un código Interpreter y una librería de subrutinas. El Interpreter lee la descripción, especificada por el usuario, del mecanismo de reacción a estudiar, mientras que la librería es un conjunto de subrutinas, cada una de las cuales está programada para realizar un cálculo específico y se invocan para obtener información sobre el sistema, como presión, temperatura, ritmo de generación o consumo de una especie, concentración, avance de reacción etc. Las entradas requeridas por este software son el mecanismo cinético y unos coeficientes termodinámicos para las especies. En la Figura 11 se puede observar el mecanismo de combustión del H_2 , en la forma en que se especifica a CHEMKIN.

Puede observarse que se especifican primeramente los elementos químicos, posteriormente las especies y finalmente las reacciones químicas que se tendrán en cuenta. Además, cada reacción química se especifica con 3 constantes cinéticas, correspondientes a la ecuación de Arrhenius.

```

Abrir  Guardar
ELEMENTS
H O N
END
SPECIES
H2 O2 H O OH H02 H2O H2O2 N2
END
REACTIONS
H2+O2=2OH          1.7E13    0.000    47780.
OH+H2=H2O+H       1.17E09    1.3      3626.0
O+OH=O2+H         4.00E14   -0.500    0.0
O+H2=OH+H         5.06E04    2.670    6290.0
H+O2+M=HO2+M     3.61E17   -0.720    0.0
  H2O/18.6/ H2/2.9/ N2/1.3/
OH+HO2=H2O+O2     7.50E12    0.000    0.0
H+HO2=2OH         1.40E14    0.000    1073.0
O+HO2=O2+OH       1.40E13    0.000    1073.0
2OH=O+H2O         6.00E08    1.300    0.0
2H+M=H2+M         1.00E18   -1.000    0.0
2H+H2=2H2         9.20E16   -0.600    0.0
2H+H2O=H2+H2O    6.00E19   -1.250    0.0
H+OH+M=H2O+M     1.60E22   -2.000    0.0
  H2O/5.0/
H+O+M=OH+M        6.20E16   -0.600    0.0
  H2O/5.0/
2O+M=O2+M         1.89E13    0.000   -1788.0
H+HO2=H2+O2       1.25E13    0.000    0.0
HO2+HO2=H2O2+O2  2.0E12     0.0      0.0
H2O2+M=OH+OH+M   1.3E17     0.0     45500.0
H2O2+H=HO2+H2    1.6E12     0.0     3800.0
H2O2+OH=H2O+HO2  1.0E13     0.0     1800.0
END

```

Texto plano Anchura de la pestaña: 8 Ln 8, Col 1 INS

Figura 11. Mecanismo de reacción de la combustión del Hidrógeno

En la Figura 12 se puede observar los coeficientes termodinámicos de cada especie que se introducen a CHEMKIN. Estos se extraen de Kee et al., (1987) con el mismo formato especificado por Gordon & McBride, (1971).

CHEMKIN utiliza estos coeficientes para calcular la capacidad térmica de cada especie en función a la temperatura.

```

Abrir Guardar
THERMO
300.000 1000.000 5000.000
! GRI-Mech Verston 3.0 Thermodynamics released 7/30/99
! NASA Polynomial format for CHEMKIN-II
D L 1/900 1 G 200.000 3500.000 1000.000 1
2.56942078E+00-8.59741137E-05 4.19484589E-08-1.00177799E-11 1.22833691E-15 2
2.92175791E+04 4.78433864E+00 3.16826710E+00-3.27931884E-03 6.64306396E-06 3
-6.12806624E-09 2.11265971E-12 2.91222592E+04 2.05193346E+00 4
O2 TPIS890 2 G 200.000 3500.000 1000.000 1
3.28253784E+00 1.48308754E-03-7.57966669E-07 2.09470555E-10-2.16717794E-14 2
-1.08845772E+03 5.45323129E+00 3.78245636E+00-2.99673416E-03 9.84730201E-06 3
-9.68129509E-09 3.24372837E-12-1.06394356E+03 3.65767573E+00 4
H L 7/88H 1 G 200.000 3500.000 1000.000 1
2.50000001E+00-2.30842973E-11 1.61561948E-14-4.73515235E-18 4.98197357E-22 2
2.54736599E+04-4.46682914E-01 2.50000000E+00 7.05332819E-13-1.99591964E-15 3
2.30081632E-18-9.27732332E-22 2.54736599E+04-4.46682853E-01 4
H2 TPIS78H 2 G 200.000 3500.000 1000.000 1
3.33727920E+00-4.94024731E-05 4.99456778E-07-1.79566394E-10 2.00255376E-14 2
-9.50158922E+02-3.20502331E+00 2.34433112E+00 7.98052075E-03-1.94781510E-05 3
2.01572094E-08-7.37611761E-12-9.17935173E+02 6.83010238E-01 4
OH RUS 780 1H 1 G 200.000 3500.000 1000.000 1
3.09288767E+00 5.48429716E-04 1.26505228E-07-8.79461556E-11 1.17412376E-14 2
3.85865700E+03 4.47669610E+00 3.99201543E+00-2.40131752E-03 4.61793841E-06 3
-3.88113333E-09 1.36411470E-12 3.61508056E+03-1.03925458E-01 4
H2O L 8/89H 20 1 G 200.000 3500.000 1000.000 1
3.03399249E+00 2.17691804E-03-1.64072518E-07-9.70419870E-11 1.68200992E-14 2
-3.00042971E+04 4.96677010E+00 4.19864056E+00-2.03643410E-03 6.52040211E-06 3
-5.48797062E-09 1.77197817E-12-3.02937267E+04-8.49032208E-01 4
HO2 L 5/89H 10 2 G 200.000 3500.000 1000.000 1
4.01721090E+00 2.23982013E-03-6.33658150E-07 1.14246370E-10-1.07908535E-14 2
1.11856713E+02 3.78510215E+00 4.30179801E+00-4.74912051E-03 2.11582891E-05 3
-2.42763894E-08 9.29225124E-12 2.94808040E+02 3.71666245E+00 4
H2O2 L 7/88H 20 2 G 200.000 3500.000 1000.000 1
4.16500285E+00 4.90831694E-03-1.90139225E-06 3.71185986E-10-2.87908305E-14 2
-1.78617877E+04 2.91615662E+00 4.27611269E+00-5.42822417E-04 1.67335701E-05 3
-2.15770813E-08 8.62454363E-12-1.77025821E+04 3.43505074E+00 4
C L11/88C 1 G 200.000 3500.000 1000.000 1
2.49266888E+00 4.79889284E-05-7.24335020E-08 3.74291029E-11-4.87277893E-15 2
8.54512953E+04 4.80150373E+00 2.55423955E+00-3.21537724E-04 7.33792245E-07 3

```

Figura 12. Coeficientes termodinámicos de las especies participantes en la combustión del Hidrógeno

3.3.2 TRANSPORT

TRANSPORT es un programa usado en la evaluación de la viscosidad, conductividad térmica, coeficientes de difusión másica y térmicas de los componentes gaseosos. Tiene dos partes principales, un pre-procesador y una librería de subrutinas. El pre-procesador realiza un ajuste de curva de las propiedades de transporte en función a la temperatura, para cada especie. A su vez, la librería de subrutinas es un conjunto de códigos programados para el cálculo de propiedades de especies puras o de mezclas multicomponente.

TRANSPORT está diseñado para ser utilizado en conjunto con la base de datos termodinámicos de CHEMKIN

En la Figura 13 puede observarse el conjunto de parámetros que se introducen a TRANSPORT, mediante los cuales este calcula las propiedades de transporte para las especies que participan en la combustión del hidrógeno.

AR	0	136.500	3.330	0.000	0.000	0.000	
H	0	145.000	2.050	0.000	0.000	0.000	
H2	1	38.000	2.920	0.000	0.790	280.000	
H2NO	2	116.700	3.492	0.000	0.000	1.000	! JAM
H2O	2	572.400	2.605	1.844	0.000	4.000	
H2O2	2	107.400	3.458	0.000	0.000	3.800	
HNNO	2	232.400	3.828	0.000	0.000	1.000	! *
HNO	2	116.700	3.492	0.000	0.000	1.000	! *
HNOH	2	116.700	3.492	0.000	0.000	1.000	! JAM
HO2	2	107.400	3.458	0.000	0.000	1.000	! *
N	0	71.400	3.298	0.000	0.000	0.000	! *
N2	1	97.530	3.621	0.000	1.760	4.000	
N2H2	2	71.400	3.798	0.000	0.000	1.000	! *
N2H3	2	200.000	3.900	0.000	0.000	1.000	! *
N2H4	2	205.000	4.230	0.000	4.260	1.500	
N2O	1	232.400	3.828	0.000	0.000	1.000	! *
NH	1	80.000	2.650	0.000	0.000	4.000	
NH2	2	80.000	2.650	0.000	2.260	4.000	
NH3	2	481.000	2.920	1.470	0.000	10.000	
NNH	2	71.400	3.798	0.000	0.000	1.000	! *
NO	1	97.530	3.621	0.000	1.760	4.000	
NO2	2	200.000	3.500	0.000	0.000	1.000	! *
O	0	80.000	2.750	0.000	0.000	0.000	
O2	1	107.400	3.458	0.000	1.600	3.800	
OH	1	80.000	2.750	0.000	0.000	0.000	

Figura 13. Parámetros introducidos a TRANSPORT.

Para cada especie, se introducen un índice que depende de la geometría de la molécula, el potencial de Lennard-Jones ϵ/κ_B en Kelvin, el diámetro de colisión de Lennard-Jones σ en Angstroms, el momento dipolar μ_D en Debye, la polarizabilidad α en Angstroms cúbicos y el número de colisión de relajación rotacional Z_{rot} . Estos valores se extraen de Kee et al., (1986). Con esta información TRANSPORT calcula las propiedades de transporte necesarias.

3.3.3 REGATH

Elección del sustituto

Mueller et al. (2012) indican los pasos a seguir para la selección del sustituto de un combustible específico

- Seleccionar el combustible objetivo.
- Elegir la propiedad que se desea reproducir.
- Identificar los compuestos que podrían formar el sustituto.
- Determinar las concentraciones de cada componente.

Se selecciona al bio-oil como combustible objetivo y el retraso de auto ignición junto con la velocidad de propagación de llama de premezcla como propiedades a reproducir. Además, los compuestos que formarán el sustituto serán los 3 componentes mayoritarios obtenidos del análisis cromatográfico, siendo sus concentraciones respectivas

calculadas de manera que la fórmula química equivalente del sustituto se asemeje a la del bio-oil.

Formación del mecanismo de reacción

Se busca en la literatura los mecanismos de combustión de los componentes sustitutos, de forma separada. Luego el mecanismo de reacción propuesto para el bio oil se formará a partir de la unión de estos mecanismos. Se asume que con el bio oil se dan las mismas reacciones que durante la combustión de sus componentes mayoritarios cuando se queman de forma aislada y se desprecian las reacciones que podrían darse entre un componente y otro.

Retraso de Autoencendido. REGATH 0D

En esta configuración se considera un sistema transitorio, cerrado de volumen constante y perfectamente mezclado que contiene inicialmente una mezcla reactiva a una presión y temperatura determinadas. Estas consideraciones afectan a los siguientes términos de las ecuaciones de conservación.

- En un sistema cerrado no existe transporte convectivo de especies ni de energía

$$\rho \psi = 0 \quad (22)$$

$$\rho v h^s = 0 \quad (23)$$

- La temperatura y la composición de las especies no varía con respecto a las dimensiones espaciales, sólo con respecto al tiempo. Por tanto los gradientes de estas variables son nulos, y no existe difusión de energía ni de especies.

$$\mathcal{J}^{(h)} = 0 \quad (24)$$

$$\mathcal{J}_j = 0 \quad (25)$$

- Se desprecia la degradación de energía mecánica a térmica

$$(\boldsymbol{\tau} : \boldsymbol{\psi}) = 0$$

- Se considera una mezcla de gases ideales, por tanto la entalpía depende sólo de la temperatura y el término $\frac{DP}{Dt}$ no se incluye en el balance de energía.

La ecuación de conservación de especies queda de la siguiente manera

$$\begin{aligned}\frac{d\rho_j}{dt} &= \dot{W}_j \\ \frac{d(\rho Y_j)}{dt} &= \dot{W}_j \\ \rho \frac{dY_j}{dt} &= M_j \dot{\Omega}_j \\ \boxed{\frac{dY_j}{dt} = \frac{M_j \dot{\Omega}_j}{\rho}}\end{aligned}\quad (26)$$

donde Y_j es la fracción másica de la especie j .

El balance de energía para el sistema queda

$$\begin{aligned}\frac{d(\rho h^s)}{dt} &= - \sum_{j=1}^N h_{f,j}^0 \dot{W}_j \\ \rho c_p \frac{dT}{dt} &= - \sum_{j=1}^N h_{f,j}^0 M_j \dot{\Omega}_j \\ \boxed{\frac{dT}{dt} = \frac{- \sum_{j=1}^N h_{f,j}^0 M_j \dot{\Omega}_j}{\rho c_p}}\end{aligned}\quad (27)$$

Así se tienen dos ecuaciones diferenciales de primer orden. Las condiciones iniciales de la temperatura y fracciones másicas de cada especie están dadas como:

$$Y_j(t = 0) = Y_{j0} \quad (28)$$

$$T(t = 0) = T_0 \quad (29)$$

Las ecuaciones 26 y 27 se discretizan mediante diferencias finitas y las ecuaciones algebraicas resultantes se resuelven utilizando el Método de Newton. La ecuación 27 permite obtener el perfil de temperatura del sistema a lo largo del tiempo. Con esta información el programa calcula el retraso de autoencendido como el tiempo que transcurre desde el inicio de la simulación hasta el punto en que se alcanza el máximo ritmo de cambio de la temperatura

$$\tau = t \Big|_{\frac{dT}{dt} = \max} \quad (30)$$

Como condiciones de simulación, se eligieron Presiones de 1, 10 y 100 atm, Tempera-

tura en el rango 800-2000 K y riquezas de 0.5, 1 y 1,5.

Velocidad de propagación de llama de premezcla. REGATH 1D PREMIX

En esta configuración se considera una llama plana laminar que se propaga dentro de un tubo en la dirección de los reactivos. Se alimenta la mezcla reactiva a una velocidad igual que la de la llama por lo que el frente de reacción permanece fijo con relación al marco de referencia del laboratorio.

Se realizan las siguientes consideraciones

- Sistema estacionario

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$$

$$\frac{\partial \rho_j}{\partial t} = 0$$

$$\frac{\partial(\rho h^s)}{\partial t} = 0$$

- El flujo de fluido se da solo en la dirección del eje x.

$$v_y = v_z = 0$$

- La temperatura y la concentración másica de especies varía solo respecto al eje x, por lo que el transporte molecular de masa y energía se da únicamente en esa dirección.

$$J_{jy} = J_{jz} = 0$$

$$J_y^{(h)} = J_z^{(h)} = 0$$

- Se desprecia la degradación de energía mecánica a térmica

$$(\boldsymbol{\tau} : \boldsymbol{\psi}) = 0$$

- Se considera una mezcla de gases ideales, por tanto la entalpía depende sólo de la temperatura y el término $\frac{DP}{Dt}$ no se incluye en el balance de energía.

Teniendo en cuenta estas simplificaciones la ecuación de continuidad queda

$$\boxed{\frac{d(\rho v_x)}{dx} = 0} \quad (31)$$

La ecuación anterior indica que el flujo másico de fluido a lo largo del eje x es constante.

La ecuación de conservación de especies químicas queda

$$\rho v_x \frac{dY_j}{dx} + \frac{d}{dx} (\rho Y_j V_{j,x}) - M_j \dot{\Omega}_j = 0 \quad (32)$$

El balance de energía queda

$$-\rho v_x c_p \frac{dT}{dx} + \frac{d}{dx} \left[\lambda \frac{dT}{dx} - \sum_{j=1}^N Y_j V_{j,x} c_{pj} \frac{dT}{dx} - \sum_{j=1}^N h_{fj}^0 M_j \dot{\Omega}_j \right] = 0 \quad (33)$$

La velocidad de difusión $V_{j,x}$ incluye una derivada de la fracción másica, por tanto la ecuación 32 es de segundo orden con respecto a Y_j . Así se tienen dos ecuaciones diferenciales de segundo orden (ecuaciones 32 y 33) que requieren dos condiciones de frontera para poder ser resueltas. Se define en el extremo de los reactivos en un punto muy alejado del frente de llama la temperatura de entrada y las fracciones másicas de los reactivos. Además en el extremo de los productos en un punto alejado del frente de llama se indica que los gradientes de temperatura y fracción másica se vuelven nulos, al no ocurrir reacciones químicas que consuman especies y liberen energía.

$$T(x \rightarrow -\infty) = T_u \quad (34)$$

$$Y_j(x \rightarrow -\infty) = Y_{j0} \quad (35)$$

$$\frac{dT}{dx}(x \rightarrow +\infty) = 0 \quad (36)$$

$$\frac{dY_j}{dx}(x \rightarrow +\infty) = 0 \quad (37)$$

Además, como el flujo másico es una incógnita se debe indicar una relación más. Así el programa REGATH define un valor de temperatura en algún punto del sistema, lo que fija la posición de la llama (Kee et al., 1998).

$$T(x_f) = T_f \quad (38)$$

Las simulaciones de velocidad de llama se realizaron a Temperaturas de 300 y 400 K, Presión de 1 atm y riquezas en el rango 0,7 a 1,5. Se elige 300 K porque muchos

dispositivos trabajan a temperatura ambiente y 400 k para estudiar casos en los que se requiera elevar la temperatura del bio oil para su uso.

Método de Solución

Kee et al. (1998), indican que se comienza realizando una aproximación por diferencias finitas de las ecuaciones diferenciales presentes en cada configuración, utilizando una malla unidimensional de puntos $i = 1, \dots, N_p$ para obtener un sistema de ecuaciones algebraicas

$$G(\phi) = 0 \quad (39)$$

Donde $\phi = [T_1, Y_{1,1}, \dots, Y_{K,1}, (\rho v_x)_1, \dots, T_{N_p}, Y_{1,N_p}, \dots, Y_{K,N_p}, (\rho v_x)_{N_p}]^T$ es el vector aproximación de la solución. Luego el método de Newton permite resolver el sistema mediante

$$\phi_{q+1} = \phi_q - [G(\phi_q)]^{-1} G(\phi_q) \quad (40)$$

Donde ϕ_q es la estimación de la solución en la q-ésima iteración y G es la matriz Jacobiano. Para mejorar la convergencia del método y debido al costo computacional que implica la evaluación analítica del jacobiano, se realizan modificaciones a esta ecuación.

Se agrega un parámetro de amortiguación λ , con $0 < \lambda < 1$ y se aproxima la matriz jacobiano en lugar de realizar su cálculo exacto, mediante perturbaciones por diferencias finitas

$$J_{mn} = \frac{G_m(\phi + \delta_n) - G_m(\phi)}{\delta_n} \quad (41)$$

Donde J_{mn} es el elemento de la fila m , columna n de la matriz de aproximación del Jacobiano, G_m es la m-ésima ecuación del sistema y δ_n es el cambio en la n-ésima componente del vector ϕ , calculada mediante

$$\delta_n = r \phi_n + a \quad (42)$$

Se elige r y a como la raíz cuadrada de la unidad de redondeo de la computadora.

Así, la ecuación utilizada para las aproximaciones sucesivas queda como

$$\phi_{q+1} = \phi_q - \lambda [J(\phi_q)]^{-1} G(\phi_q) \quad (43)$$

Una vez calculada ϕ_{q+1} , este debe satisfacer

$$|\phi_{q+1} - \phi_q| < |\phi_q - \phi_{q-1}| \quad (44)$$

Lo que se busca con esta condición es que la diferencia entre los vectores calculados disminuya. Esto evita que la iteración diverga. En el caso que no se cumpla, Φ_{q+1} se vuelve a calcular, con un menor parámetro de amortiguamiento o un Jacobiano diferente. Las iteraciones continúan hasta que la norma de las diferencias entre iteraciones sea menor que una tolerancia especificada por el usuario.

Capítulo 4

Resultados y Discusión

4.1 Caracterización química del bio-oil

El resultado del análisis cromatográfico puede observarse en la tabla 3.

Tabla 3. Composición química del bio-oil de carozo de coco.

Componente	Fórmula molecular	Porcentaje en peso
Etanol	C_2H_6O	5,6
Tolueno	C_7H_8	11
Acido acético	$C_2H_4O_2$	7,2
1-Hidroxi-2-propanona	$C_3H_6O_2$	0,87
1,4-Dimetilbenceno	C_8H_{10}	1,5
1-Etil-2-metilbenceno	C_9H_{12}	0,35
1-Etil-3-metilbenceno	C_9H_{12}	1,94
1,2,3-Trimetilbenceno	C_9H_{12}	0,78
1,3,5-Trimetilbenceno	C_9H_{12}	2,9
1,2,4-timetilbenceno	C_9H_{12}	0,41
Total		32,5

El etanol y la 1-hidroxi-2-propanona presentes en la muestra provienen de la degradación térmica de la celulosa. El ácido acético es un producto formado principalmente en la descomposición de la lignina y en menor medida de la hemicelulosa. Las sustancias derivadas del benceno provienen de las reacciones de despolimerización de la lignina (Duarte et al., 2017a y Patwardhan, 2010).

Mediante cromatografía solo se pudo identificar a las sustancias que forman el 32,5 % de la masa total del bio-oil, un valor bastante bajo comparado con los reportados por Meng et al. (2012) que varían entre 50 y 70 % para el bio-oil de madera de pino. El 67,5 % restante esta formado por sustancias que no pudieron ser detectadas, o que fueron detectadas pero se encuentran en concentraciones demasiado bajas, como el 2-metil-3-hexanona o el Furfural.

A modo de estimar la composición global del bio-oil y la fórmula química equivalente se considera que el bio-oil está formado únicamente por los componentes mencionados en la tabla 3 y por tanto se ajustan los valores de concentración indicados en la tabla 3 a un 100 %. De esta manera se obtienen los resultados de la tabla 4.

Tabla 4. Composición química ajustada del bio-oil de carozo de coco.

Componente	Fórmula molecular	Porcentaje en peso
Etanol	C_2H_6O	17,2
Tolueno	C_7H_8	33,8
Acido acético	$C_2H_4O_2$	22,1
1-Hidroxi-2-propanona	$C_3H_6O_2$	2,67
1,4-Dimetilbenceno	C_8H_{10}	4,61
1-Etil-2-metilbenceno	C_9H_{12}	1,08
1-Etil-3-metilbenceno	C_9H_{12}	5,96
1,2,3-Trimetilbenceno	C_9H_{12}	2,4
1,3,5-Trimetilbenceno	C_9H_{12}	8,91
1,2,4-timetilbenceno	C_9H_{12}	1,26
Total	$C_{4,42}H_{6,85}O_{0,87}$	100

Mediante cálculos de dilución se obtienen las composiciones globales de las mezclas de bio-oil con 20 % en volumen de etanol y metanol (tablas 5 y 6, respectivamente) a partir de los datos indicados en la tabla 4.

Tabla 5. Composición química ajustada del bio-oil de carozo de coco con 20 % de etanol en volumen.

Componente	Fórmula molecular	Porcentaje en peso
Etanol	C_2H_6O	30
Tolueno	C_7H_8	28,5
Acido acético	$C_2H_4O_2$	18,7
1-Hidroxi-2-propanona	$C_3H_6O_2$	2,26
1,4-Dimetilbenceno	C_8H_{10}	3,89
1-Etil-2-metilbenceno	C_9H_{12}	0,91
1-Etil-3-metilbenceno	C_9H_{12}	5,04
1,2,3-Trimetilbenceno	C_9H_{12}	2,02
1,3,5-Trimetilbenceno	C_9H_{12}	7,53
1,2,4-timetilbenceno	C_9H_{12}	1,06
Total	$C_{3,87}H_{6,66}O_{0,9}$	100

Tabla 6. Composición química ajustada del bio-oil de carozo de coco con 20 % de metanol en volumen.

Componente	Fórmula molecular	Porcentaje en peso
Metanol	CH ₄ O	15,6
Etanol	C ₂ H ₆ O	14,5
Tolueno	C ₇ H ₈	28,5
Acido acético	C ₂ H ₄ O ₂	18,7
1-Hidroxi-2-propanona	C ₃ H ₆ O ₂	2,26
1,4-Dimetilbenceno	C ₈ H ₁₀	3,89
1-Etil-2-metilbenceno	C ₉ H ₁₂	0,91
1-Etil-3-metilbenceno	C ₉ H ₁₂	5,03
1,2,3-Trimetilbenceno	C ₉ H ₁₂	2,02
1,3,5-Trimetilbenceno	C ₉ H ₁₂	7,52
1,2,4-timetilbenceno	C ₉ H ₁₂	1,06
Total	C _{3,4} H ₆ O _{0,91}	100

Los tres principales componentes del bio-oil puro y del bio-oil con 20 % de etanol constituyen el etanol, tolueno y ácido acético por lo que estos forman parte de la mezcla sustituta utilizadas en las simulaciones. Como combustible sustituto del bio-oil con metanol se eligió una mezcla cuaternaria formada por etanol, tolueno, ácido acético y metanol.

La concentración de cada componente en la mezcla sustituta se eligió de tal manera que la fórmula química equivalente de esta mezcla se aproxime a la fórmula química del combustible real. Para ello se formuló un problema de optimización en el cual se busca minimizar la diferencia entre las fórmulas químicas del combustible real y del sustituto haciendo variar las fracciones másicas de cada componente de la mezcla. Para la resolución se empleó la función Solver del programa Microsoft Excel.

El combustible sustituto del bio-oil puro presentó la composición indicada a continuación en la tabla 7.

Tabla 7. Composición química de la mezcla sustituta para el bio-oil puro.

Componente	Fórmula molecular	Porcentaje en peso
Etanol	C ₂ H ₆ O	9,8
Tolueno	C ₇ H ₈	60,8
Ácido acético	C ₂ H ₄ O ₂	29,4
Total	C _{4,42} H _{6,25} O _{0,87}	100

Las composiciones de las mezclas sustitutas para el bio-oil con etanol y metanol se

indican en las tablas 8 y 9 respectivamente.

Tabla 8. Composición química de la mezcla sustituta para el bio-oil con 20 % en etanol.

Componente	Fórmula molecular	Porcentaje en peso
Etanol	C_2H_6O	34,8
Tolueno	C_7H_8	47,8
Ácido acético	$C_2H_4O_2$	17,4
Total	$C_{3,87}H_{6,66}O_{0,9}$	100

Tabla 9. Composición química de la mezcla sustituta para el bio-oil con 20 % en metanol.

Componente	Fórmula molecular	Porcentaje en peso
Etanol	C_2H_6O	13,4
Metanol	CH_4O	13,1
Tolueno	C_7H_8	49,7
Ácido acético	$C_2H_4O_2$	23,8
Total	$C_{3,4}H_{5,68}O_{0,91}$	100

4.2 Simulación numérica

Existen diversos mecanismos cinéticos disponibles en la literatura para las sustancias consideradas. El mecanismo de Andrae (2011) consta de 150 especies y 759 reacciones para la oxidación del tolueno y del etanol. Leplat & Vandooren (2011) elaboraron un submecanismo para la oxidación del ácido acético que consta de 16 reacciones y 16 especies químicas. Westbrook & Dryer (1979) propusieron un mecanismo para la combustión del metanol, que contiene 84 reacciones y 26 especies químicas. Se eligieron estos mecanismos debido a que fueron validados en distintas configuraciones y reproducen con buena aproximación los resultados experimentales.

Para la simulación de la combustión del bio-oil puro y del bio-oil con 20 % de etanol se utiliza una fusión de los mecanismos de Andrae (2011) y Leplat & Vandooren (2011) con 775 reacciones y 154 especies químicas mientras que para el bio-oil con 20 % de metanol se utilizan combinados los mecanismos de Andrae (2011), Leplat & Vandooren (2011) y Westbrook & Dryer (1979) con 794 reacciones y 155 especies químicas.

Al combinar los esquemas de Andrae (2011) y Leplat & Vandooren (2011) no se presentan reacciones químicas repetidas. Sin embargo al añadir el mecanismo de Westbrook & Dryer (1979) para la combustión del metanol se presentan 65 reacciones

químicas repetidas, con distintas constantes cinéticas de Arrhenius. Para elegir las constantes a utilizar en el mecanismo para la combustión del bio-oil con metanol, se clasifican las reacciones repetidas en tres grupos o paquetes (I, II y III). El proceso completo se detalla en el anexo A.

En las secciones 4.2.1 y 4.2.2 se indican los valores de retraso de autoencendido y velocidad de llama mientras que en la sección 4.2.3 se muestran los perfiles de concentración obtenidos empleando los mecanismos cinéticos elegidos.

4.2.1 Retraso de autoencendido

Los valores de retraso de autoencendido obtenidos para el bio-oil puro se indican a continuación en la Figura 14.

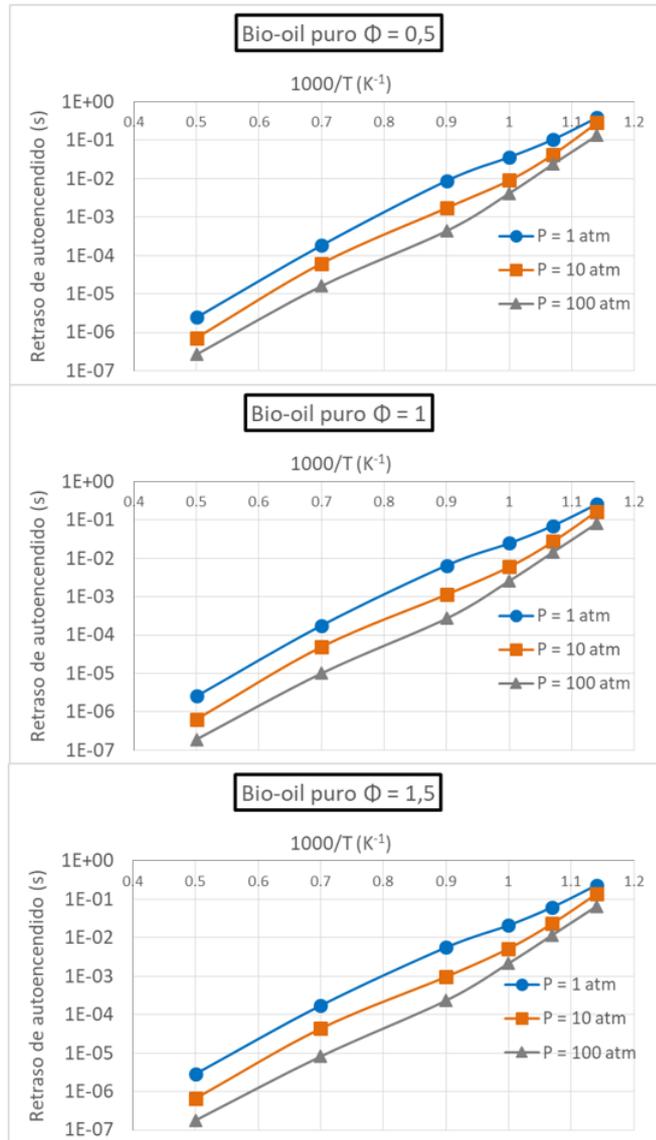


Figura 14. Valores de retraso de autoencendido en función a la temperatura, presión y riqueza para el bio oil puro.

Mientras que los resultados para las mezclas de bio-oil con etanol y metanol se indican en las Figuras 15 y 16 , respectivamente.

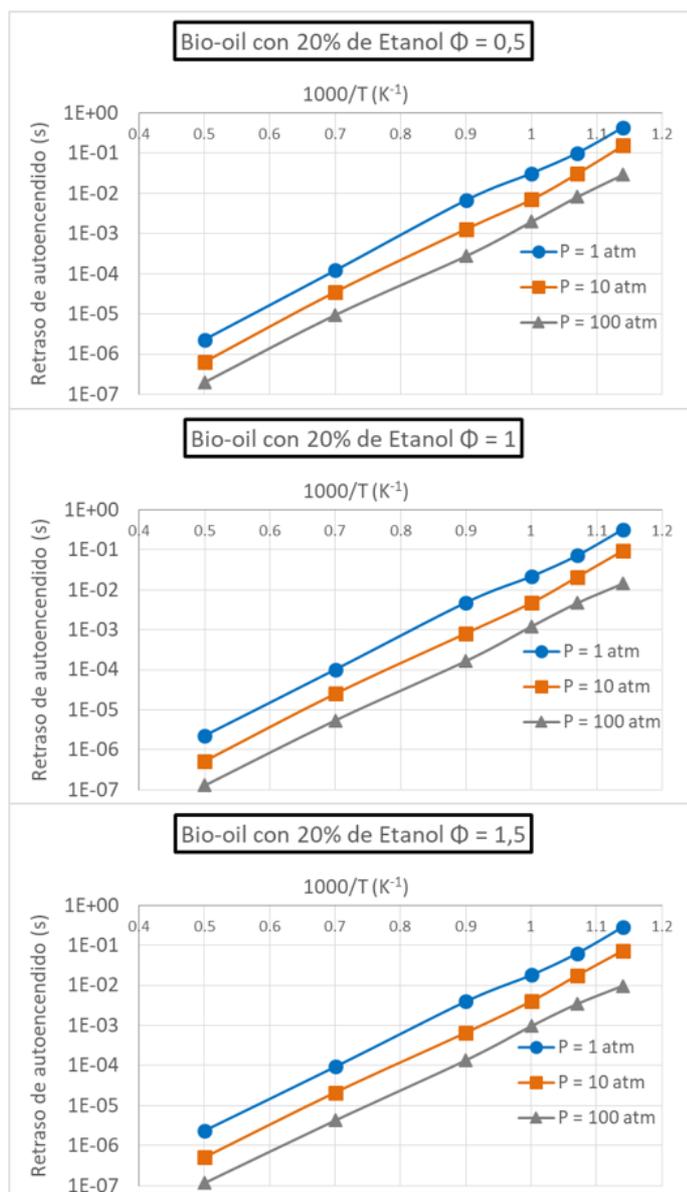


Figura 15. Valores de retraso de autoencendido en función a la temperatura, presión y riqueza para el bio oil con 20 % de etanol en volumen.

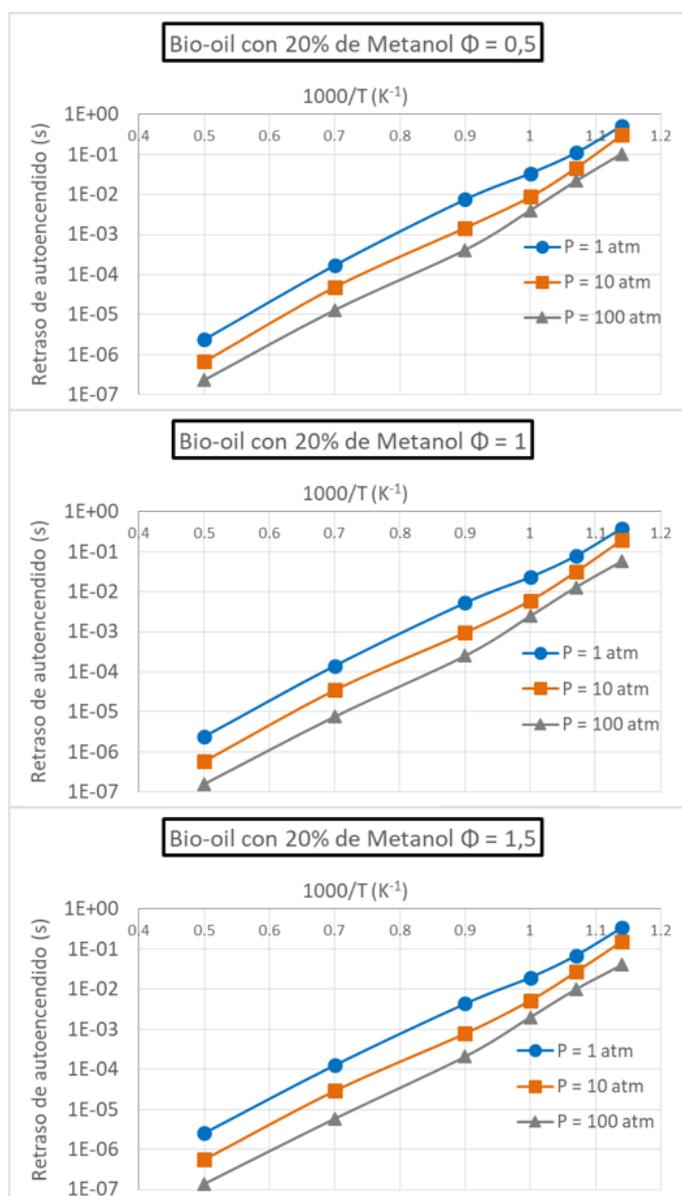


Figura 16. Valores de retraso de autoencendido en función a la temperatura, presión y riqueza para el bio oil con 20 % de metanol en volumen.

En los gráficos anteriores es posible observar la influencia de las variables independientes temperatura, presión y riqueza en el retraso de autoencendido.

Los resultados obtenidos para el bio-oil puro y sus mezclas son muy similares entre sí. Los valores de retraso de autoencendido varían desde unas décimas de segundo a bajas presiones y temperaturas, hasta unas millonésimas de segundo a elevadas presiones y temperaturas.

Según Lefebvre et al. (1986) el retraso de autoencendido puede considerarse propor-

cional a la inversa de la velocidad de reacción global, y por tanto las variables que afectan a la velocidad de reacción también influyen en el retraso de autoencendido.

Se observa una relación inversa entre la temperatura inicial y el retraso de autoencendido. Esto se debe a que una mayor temperatura aumenta tanto la energía cinética como el número de colisiones de las moléculas (Levin, 2004), con lo cual aumenta la velocidad de las reacciones químicas lo que provoca una disminución en el tiempo necesario para que ocurra el autoencendido.

En cuanto a la presión, se puede notar que al aumentar la presión de 1 a 10 y a 100 atm, en todos los casos se presenta una disminución del retraso de autoencendido. Esto ocurre debido a que la presión afecta la concentración de los reactivos y como la velocidad de reacción es proporcional al producto de las concentraciones de reactivos elevados a sus respectivos coeficientes estequiométricos, un aumento de presión genera un incremento de la concentración de reactivos, por tanto un aumento de la velocidad de reacción y una disminución del retraso de autoencendido.

La influencia de la riqueza en el retraso de autoencendido es minúscula en comparación con la temperatura y la presión, al menos en el intervalo considerado. El efecto de la misma es imperceptible en las Figuras 14 al 16. Numéricamente, se presentan pequeñas reducciones en los valores de retraso de autoencendido al aumentar la riqueza.

Para el bio-oil puro, al aumentar la riqueza de 0,5 a 1; se da una disminución promedio de 28 % en los valores de retraso de autoignición en todos los puntos considerados. Mientras que al aumentar de 1 a 1,5 la riqueza, se observó una disminución de 11 % en los valores calculados. En cuanto al bio-oil con 20 % de etanol se observan reducciones de 32 % y 16 % en los resultados al aumentar la riqueza de 0,5 a 1 y de 1 a 1,5 respectivamente. Por último, en relación al bio-oil con 20 % de metanol, se presentan caídas de 30 % y 15 % respectivamente al aumentar la riqueza de 0,5 a 1 y a 1,5.

Si bien no existen datos experimentales para el bio-oil ni sus mezclas, esta relación inversa entre riqueza y retraso de autoencendido se demuestra experimentalmente para diversas sustancias, como n-heptano (Herzler et al., 2005), tolueno (Andrae, 2013) y metanol (Burke et al., 2016). Según Tanaka et al. (2003) el aumento de la riqueza disminuye el retraso de autoencendido debido a que una mayor riqueza de combustible incrementa la liberación de energía durante la combustión lo que acelera las reacciones

químicas y reduce el retraso de autoencendido.

A modo de comparación con otros combustibles, Burke et al., (2016) indican que para mezclas estequiométricas de metanol y aire a 10 atm, el retraso de autoencendido varía entre $5E-5$ y $1,5E-3$ s, a temperaturas entre $1000/T= 0,7$ y $1000/T= 0,9$. Shen et al., (2009) indican que para el tolueno a 12 atm y riqueza estequiométrica los valores de retraso de autoencendido varían entre $1,5E-4$ y $1,7E-3$ s a temperaturas entre $1000/T= 0,7$ y $1000/T= 0,9$.

4.2.2 Velocidad de llama de premezcla

Los resultados obtenidos para la velocidad de llama de premezcla a presión atmosférica se observan en las Figuras 17; 18 y 19.

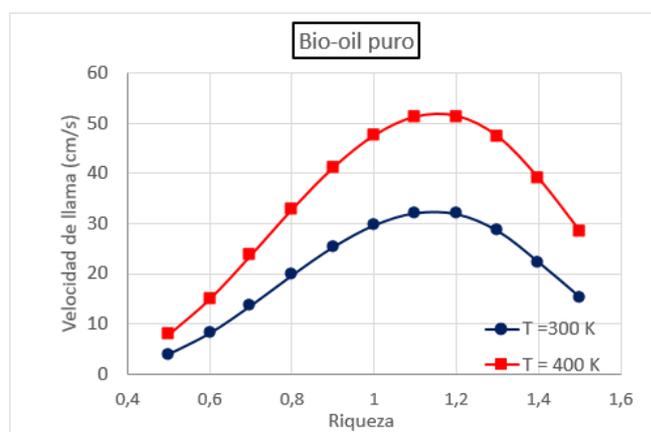


Figura 17. Valores de velocidad de llama en función a la temperatura y riqueza para el bio oil puro.

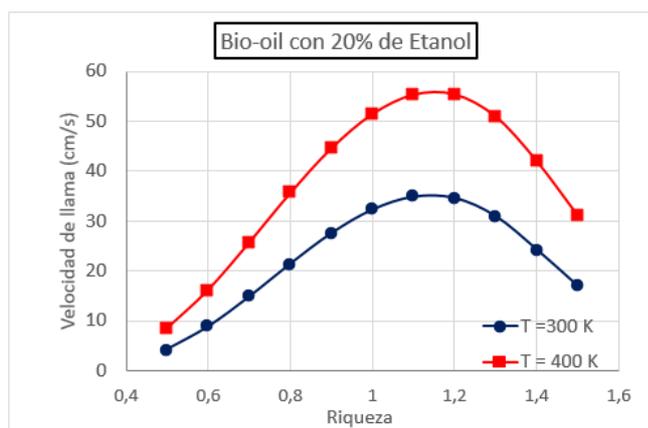


Figura 18. Valores de velocidad de llama en función a la temperatura y riqueza para el bio oil con 20 % de etanol en volumen.

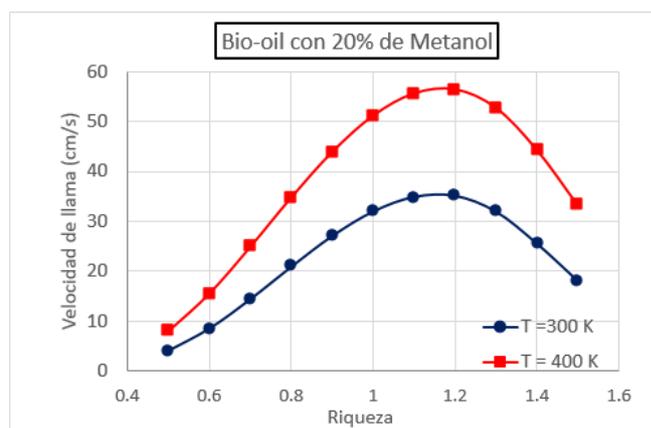


Figura 19. Valores de velocidad de llama en función a la temperatura y riqueza para el bio oil con 20 % de metanol en volumen.

La influencia de la riqueza y temperatura en la velocidad de propagación de llama de premezcla puede entenderse teniendo en cuenta que el frente de llama se propaga debido al transporte de energía y de especies químicas reactivas desde la zona de reacción hacia los reactivos no consumidos, iniciándose nuevas reacciones de oxidación (Wu et al., 2016).

Para bajas riquezas, alrededor de 0,5; la velocidad de llama es pequeña, debido a que existe poco combustible en relación al oxígeno y por tanto la energía liberada en la combustión es mínima. Para riquezas muy superiores a 1 se da el efecto contrario, la poca cantidad de oxígeno disponible impide una combustión eficiente y una adecuada liberación de energía. El valor máximo de velocidad de llama se alcanza a riquezas ligeramente superiores a la unidad.

En cuanto al efecto de la temperatura, a 300 K la velocidad de llama varía entre 4 y 35 cm/s mientras que a 400 K se encuentra entre 8 y 56 cm/s aproximadamente. En todos los casos la velocidad de llama a 400 K es superior a la obtenida a 300 K. Esto se debe a que una mayor temperatura favorece la difusión de especies reactivas, acelera las reacciones químicas y en consecuencia aumenta la velocidad de liberación de energía.

Para el bio-oil puro los valores máximos de velocidad de llama a 300 y 400 K se presentan a una riqueza de 1,1 y 1,2; alcanzando cifras de 32,1 cm/s y 51,3 cm/s respectivamente. El bio-oil con 20 % de etanol alcanzó valores máximos de 34,8 cm/s a 300 K y riqueza de 1,1; y 55,4 cm/s a 400 K y riqueza de 1,2. Por último, para el bio-oil con 20 % de metanol se estimaron valores máximos de 35,2 cm/s a 300 K y 56,4 cm/s a 400 K, ambos a una riqueza de 1,2. Cabe mencionar que las mezclas de bio-oil con etanol y metanol presentan valores mayores de velocidad de llama que el bio-oil puro, muy probablemente debido a la mayor reactividad de estos alcoholes que los demás componentes que forman al bio-oil.

A modo de comparación con otros combustibles, Andrae et al. (2008) indican que para mezclas de gasolina con aire, la velocidad de llama varía entre 20 y 40 cm/s a 353 K y entre 30 y 90 cm/s a 500 K; a 1 bar de presión y riqueza comprendida entre 0,6 y 1,3. Así también Chong y Hochgreb (2010) señalan que la velocidad de llama para mezclas diesel-aire se encuentra comprendida entre 52 y 85 cm/s a 470 K, 1 atmósfera y riqueza entre 0,7 y 1,5.

4.2.3 Perfil de concentración de especies

A continuación se indican valores de fracción másica de los radicales OH, CH y HCO en 254 puntos de una llama estacionaria de premezcla a 1 atmósfera, temperatura 300 K y riqueza estequiométrica. En las Figuras 20 y 21 se indican los perfiles de concentración empleando bio-oil puro y bio-oil con 20 % de etanol en volumen, respectivamente. En la Figura 22 se indican los resultados para el bio-oil con 20 % de metanol en volumen.

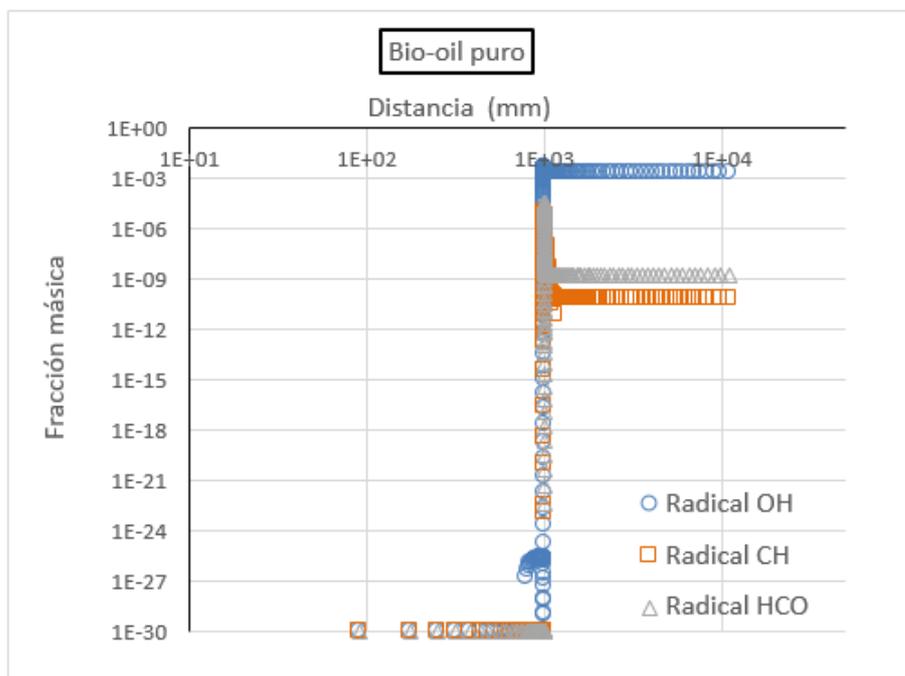


Figura 20. Perfil de concentración de radicales OH, CH y HCO en una llama plana, estacionaria de premezcla para el bio oil puro.

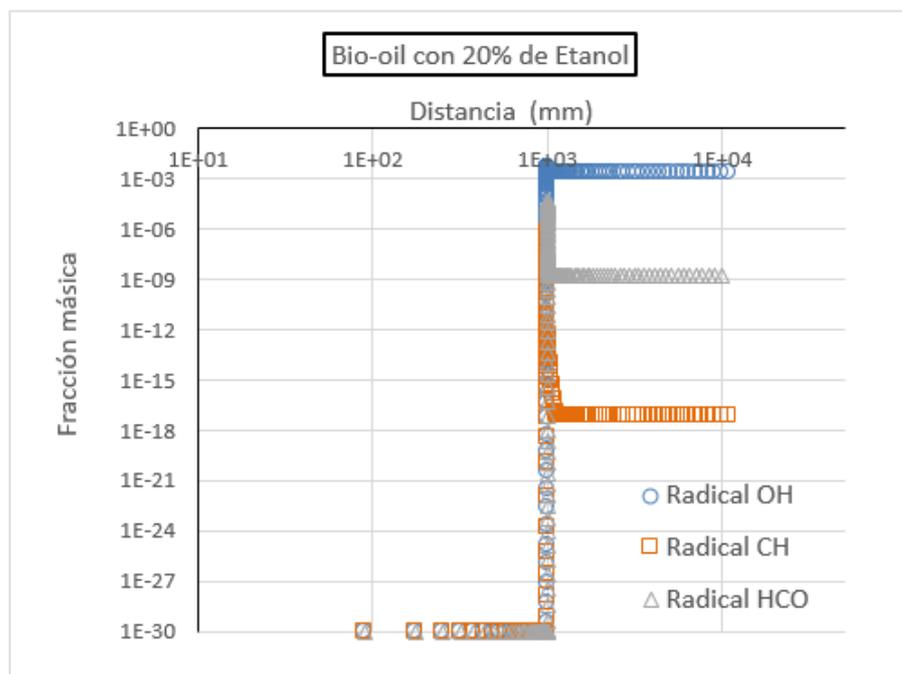


Figura 21. Perfil de concentración de radicales OH, CH y HCO en una llama plana, estacionaria de premezcla para el bio oil con 20 % de etanol en volumen.

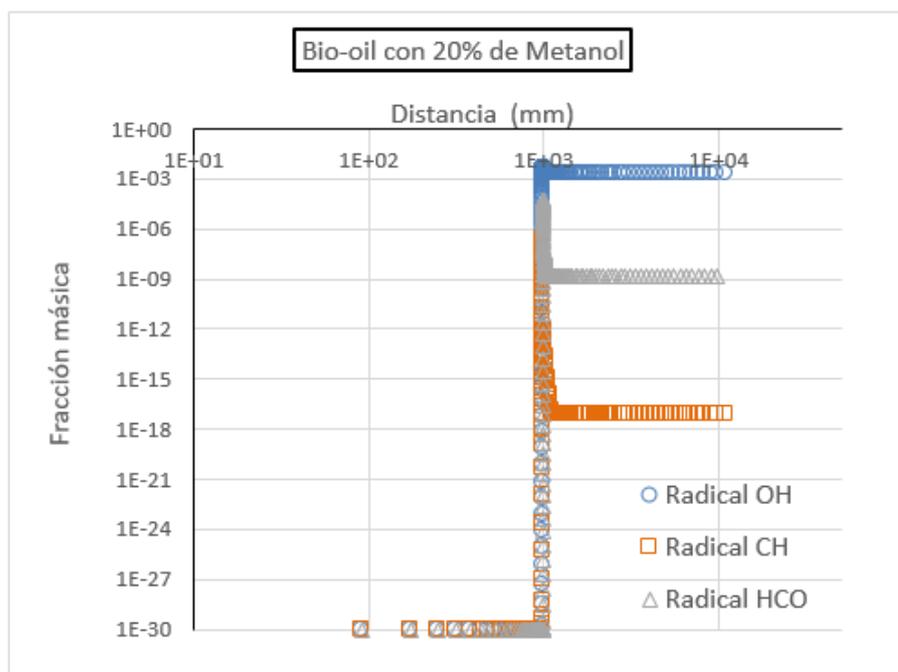


Figura 22. Perfil de concentración de radicales OH, CH y HCO en una llama plana, estacionaria de premezcla para el bio oil con 20 % de metanol en volumen.

Se puede notar en los tres gráficos anteriores un comportamiento similar de los radicales. Inicialmente la concentración de los radicales es prácticamente nula, ya que no ingresan al sistema junto con los reactivos. Esto fue definido como condición de frontera (ecuación 35) para resolver la ecuación 32 de conservación de especies químicas.

A una distancia de aproximadamente 1000 mm se observa un aumento drástico de la concentración de todos los radicales, los cuales pasan de $1\text{E}-30$ a sus valores máximos, para luego descender precipitadamente hasta alcanzar valores estacionarios.

Para el bio-oil puro los radicales OH, CH y HCO alcanzan valores máximos de $4,26\text{E}-3$; $9,42\text{E}-6$ y $3,62\text{E}-5$ a una distancia de 1.001; 1.010 y 1.001 mm respectivamente. Además, alcanzan valores estacionarios de $2,03\text{E}-3$; $7,82\text{E}-11$ y $1,61\text{E}-9$ a 1.288; 1.421 y 1.316 mm respectivamente.

En cuanto al bio-oil con 20 % de etanol en volumen los valores máximos de concentración indicados para los radicales OH, CH y HCO son $4,51\text{E}-3$; $7,04\text{E}-7$ y $4,83\text{E}-5$ todos a una distancia de 1.001 mm aproximadamente. Así mismo estos radicales alcanzan valores estacionarios de $2,1\text{E}-3$; $6,83\text{E}-18$ y $1,53\text{E}-9$ a 1.288; 1.463 y 1.316 mm respectivamente.

Por último para el bio-oil con 20 % de metanol estos tres radicales llegan a una concentración máxima de $4,46E-3$; $2,29E-7$ y $5,41E-05$ a una distancia de 1.001 mm del origen y presentan concentraciones estacionarias de $2,08E-3$; $6,69E-18$ y $1,53E-09$ a los 1.288; 1.421 y 1.288 mm de distancia.

En las Figuras 23 al 25 se puede observar más de cerca el perfil de concentración alrededor del frente de llama, en el intervalo de 995 a 1010 mm.

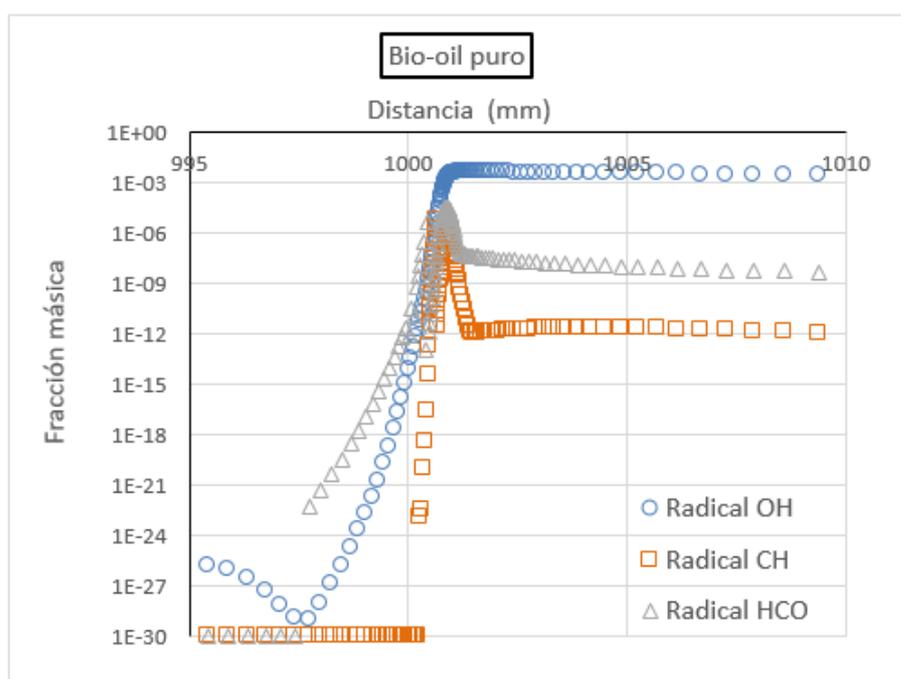


Figura 23. Perfil de concentración de radicales OH, CH y HCO en una llama plana, estacionaria de premezcla para el bio oil puro en el intervalo de 995 a 1010 mm.

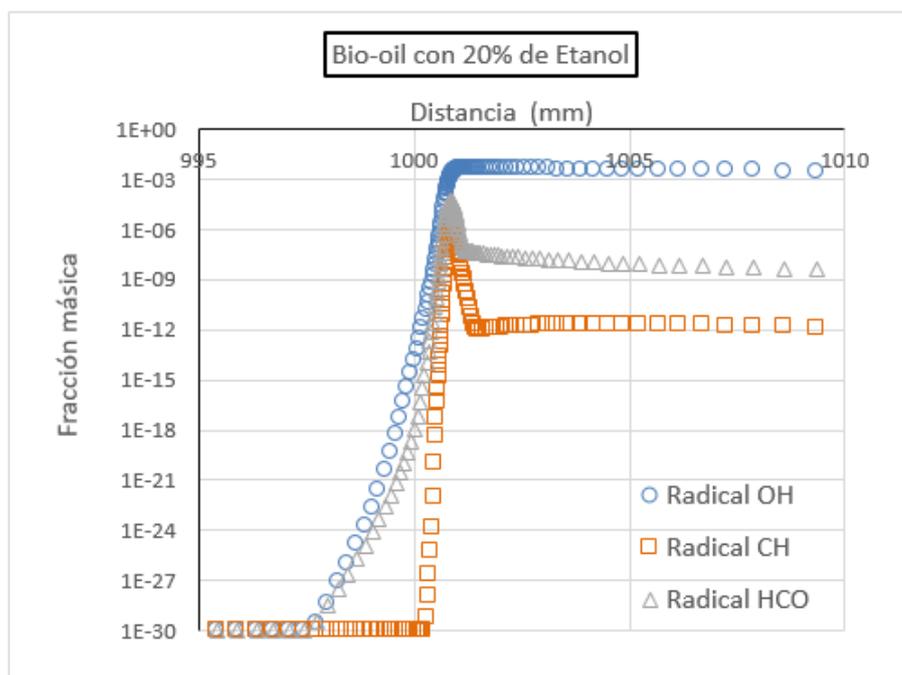


Figura 24. Perfil de concentración de radicales OH, CH y HCO en una llama plana, estacionaria de premezcla para el bio oil con 20 % de etanol en volumen en el intervalo de 995 a 1010 mm.

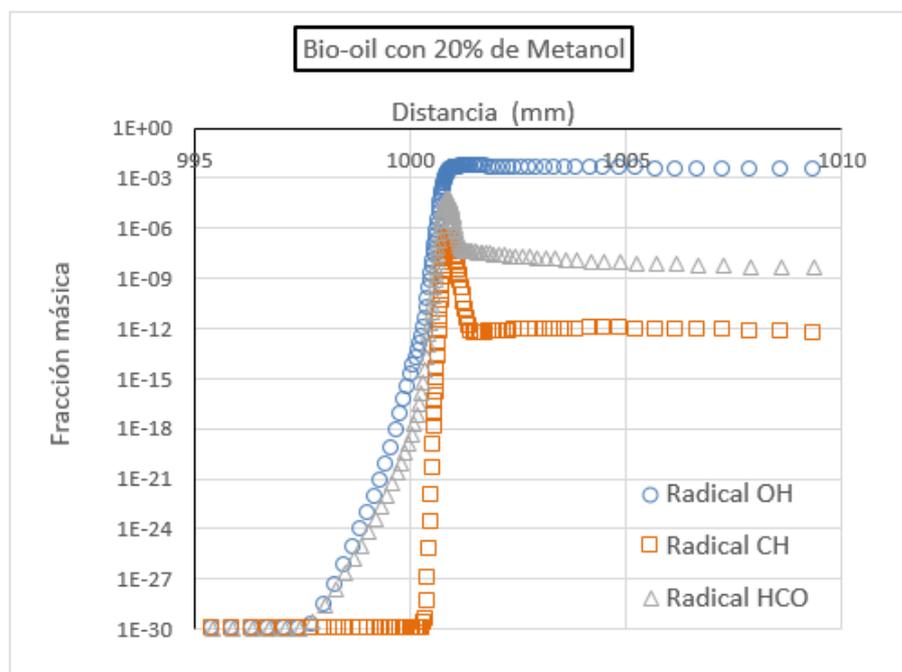


Figura 25. Perfil de concentración de radicales OH, CH y HCO en una llama plana, estacionaria de premezcla para el bio oil con 20 % de metanol en volumen en el intervalo de 995 a 1010 mm.

Capítulo 5

Conclusión

La caracterización química mediante cromatografía y espectrometría permitió determinar 10 de los componentes que forman al bio-oil, correspondientes al 32,5 % de la masa total de la muestra, un porcentaje bastante menor al indicado por Meng et al. (2012). Entre los principales componentes químicos del bio-oil se encuentran el etanol, el ácido acético, y compuestos bencénicos alquilados derivados de las reacciones de despolimerización de la celulosa, hemicelulosa y lignina.

En base a los resultados cromatográficos se propuso como combustible sustituto para el bio-oil puro una mezcla formada por 9,8 % en peso de etanol; 60,8 % de tolueno y 29,4 % de ácido acético. Para la mezcla de bio-oil con 20 % de etanol se utilizaron las mismas sustancias indicadas anteriormente pero en distintas concentraciones; 34,8 % de etanol; 47,8 % de tolueno y 17,4 % de ácido acético. Por último, como sustituto para el bio-oil con 20 % de metanol se eligió una mezcla de 13,4 % de etanol; 13,1 % de metanol; 49,7 % de tolueno y 23,8 % de ácido acético.

De la bibliografía se eligieron mecanismos cinéticos para las sustancias empleadas en los combustibles sustitutos. El mecanismo de Andrae (2011) para el tolueno y etanol, Leplat & Vandooren (2011) para el ácido acético y Westbrook & Dryer (1979) para el metanol. El mecanismo global para el bio-oil puro y el bio-oil con 20 % de etanol fue formado mediante la fusión de los mecanismos de Andrae (2011) y Leplat & Vandooren (2011) y consta de 775 reacciones y 154 especies químicas. El mecanismo propuesto para el bio-oil con 20 % de metanol consiste en la combinación de los mecanismos de Andrae (2011), Leplat & Vandooren (2011) y Westbrook & Dryer (1979) con 794 reacciones y 155 especies químicas.

Los valores de retraso de autoencendido variaron desde décimas de segundo hasta mi-

lloñésimas de segundo. Se observó una fuerte influencia de la temperatura, y en menor medida de la presión, en el retraso de autoencendido. El efecto de la riqueza resultó ser mucho menor que el de la temperatura y presión.

En cuanto a la velocidad de llama, se determinó que se incrementa con la temperatura. Además, alcanza un valor máximo a riquezas ligeramente superiores a la unidad. Para el bio-oil puro y sus mezclas a 300 K la velocidad de llama varía entre 4 y 35 cm/s mientras que a 400 K se encuentra entre 8 y 56 cm/s aproximadamente, valores similares a los reportados por Andrae et al. (2008) y Chong y Hochgreb (2010) para la gasolina y el diesel, respectivamente..

También se obtuvieron los perfiles de concentración de los radicales OH, CH y HCO. Se determinó que a una distancia de 1 metro aproximadamente se presenta un aumento enormemente pronunciado de las concentraciones de estos radicales, alcanzando valores máximos para luego descender precipitadamente hasta valores estacionarios.

5.1 Recomendaciones para trabajos futuros

Llevar a cabo mediciones experimentales de retraso de autoencendido, velocidad de llama y perfil de concentración de radicales con el fin de validar los mecanismos cinéticos propuestos para el bio-oil y sus mezclas.

Utilizar otros métodos de fraccionamiento y analíticos de manera a mejorar la identificación cualitativa y cuantitativa de los componentes del bio-oil.

Evaluar experimentalmente el desempeño del bio-oil y sus mezclas en distintos tipos de quemadores.

Anexos

Anexo A

Combinación de esquemas cinéticos

Al formar un mecanismo para la combustión del bio-oil con metanol se presentan 65 reacciones químicas repetidas con valores diferentes de constantes cinéticas de Arrhenius. Para elegir las constantes que mejor representen la química de la combustión, tanto del bio-oil como del metanol, se dividen las reacciones repetidas en grupos o paquetes de reacciones (I, II y III) teniendo en cuenta la estructura molecular de las especies reactivas. Los 3 paquetes formados se indican a continuación:

- Paquete I: 21 reacciones que contienen las especies OH, H, O, HO₂, H₂O y H₂O₂.
- Paquete II: 17 reacciones que contienen las especies CH₂O, HCO, CH₃OH, CH₂OH, CH₃O y CH₂O.
- Paquete III: 27 reacciones que contienen las especies CH₄, CH₃, CH₂, CH, C₂H₆, C₂H₅, C₂H₄, C₂H₃, C₂H₂ y C₂H.

Cada uno de estos paquetes de reacciones pueden emplear constantes del modelo de Andrae-Leplat, o de Westbrook, y se utilizan para elaborar 8 esquemas distintos como se muestra en la tabla 10.

Tabla 10. Esquemas cinéticos generados. Fuente: Elaboración propia.

Esquema	Paquete de reacciones con constantes de Andrae-Leplat			Paquete de reacciones con constantes de Westbrook		
	I	II	III	I	II	III
A	•	•	•			
B				•	•	•
C		•	•	•		
D	•		•		•	
E	•	•				•
F			•	•	•	
G		•		•		•
H	•				•	•

Todos los esquemas consisten en la fusión de los mecanismos de Andrae-Leplat y Westbrook, sin embargo se diferencian en las constantes cinéticas empleadas para cada paquete de reacciones. El esquema A emplea constantes de Arrhenius provenientes del mecanismo de Andrae-Leplat para todas las reacciones, mientras el esquema B emplea constantes del modelo de Westbrook para todas las reacciones incluidas en los 3 paquetes. El esquema C incluye constantes de Andrae-Leplat para los paquetes II y III mientras que emplea constantes de Westbrook para las reacciones del paquete I. Las constantes utilizadas en los demás esquemas se observan en la tabla 10.

Estos esquemas se emplean en simulaciones de velocidad de llama, a 350 K y riqueza comprendida entre 0.8 y 1.2; y se comparan los resultados obtenidos con los predichos por los mecanismos originales (Andrae-Leplat para el bio-oil y Westbrook para el metanol). De esta forma, el esquema cuyos resultados se aproximen mejor a los de los mecanismos originales será el empleado para la combustión del bio-oil con metanol. En las Figuras 26 y 27 se indican los resultados obtenidos de las simulaciones.

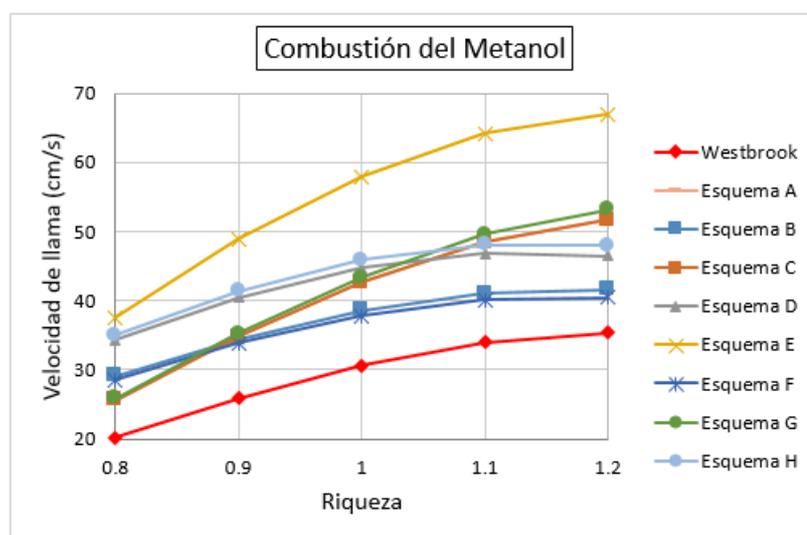


Figura 26. Comparación de valores de velocidad de llama de distintos esquemas cinéticos y el mecanismo de Westbrook & Dryer (1979) para la combustión de metanol.

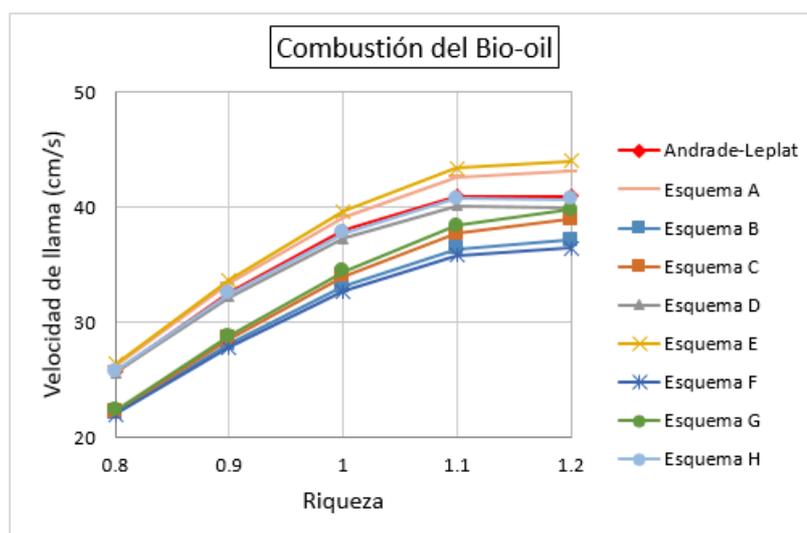


Figura 27. Comparación de valores de velocidad de llama de distintos esquemas cinéticos y el mecanismo de Andrae-Leplat para la combustión de bio-oil.

A fin de cuantificar que tan cercanos son los resultados de los esquemas a los resultados de los modelos originales, se calcula el error como la diferencia entre el valor predicho por el mecanismo original (X_O) y el valor indicado por el esquema (X_E), como se indica a continuación

$$\text{Error} = \frac{X_O - X_E}{X_O} \cdot 100\%$$

El error promediado, de cada esquema con respecto a los mecanismos originales de Andrae-Leplat y Westbrook se indican en la tabla 11

Tabla 11. Comparación de errores porcentuales de los distintos esquemas.

Esquema	Error promedio con respecto a		Error total
	Westbrook	Andrae-Leplat	
A	37.7 %	3.3 %	41 %
B	28.2 %	13.2 %	41 %
C	37.7 %	9.8 %	47.5 %
D	48.3 %	1.6 %	49.9 %
E	88.3 %	4.7 %	93 %
F	25.5 %	13.3 %	38.7 %
G	40.3 %	8.6 %	48.9 %
H	51.9 %	0.4 %	52.3 %

El esquema que presenta menor error porcentual total es el esquema F, con 38.7 %. Sin embargo, al emplearlo en la simulación arroja resultados divergentes en repetidas ocasiones. Por esta razón se optó por emplear otro esquema. Los esquemas A y B poseen igual error total, 41 %. Sin embargo el esquema A posee menor error con relación

al mecanismo de Andrae-Leplat, utilizado para la combustión del bio-oil, el cual se encuentra en mayor cantidad que el metanol en las mezclas (80 % de bio-oil y 20 % de metanol en volumen). Por tanto se emplea el esquema A en las simulaciones de combustión del bio-oil con metanol.

Anexo B

Mecanismos de reacción

A continuación se muestran los mecanismos de oxidación del H_2 , CO y parafinas superiores, según son indicados por Turns (2000).

B.1 Oxidación del Hidrógeno

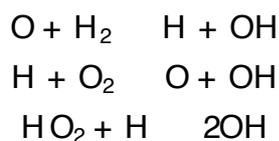
Considerando la combustión del H_2 para dar H_2O el proceso completo puede expresarse con la siguiente reacción global



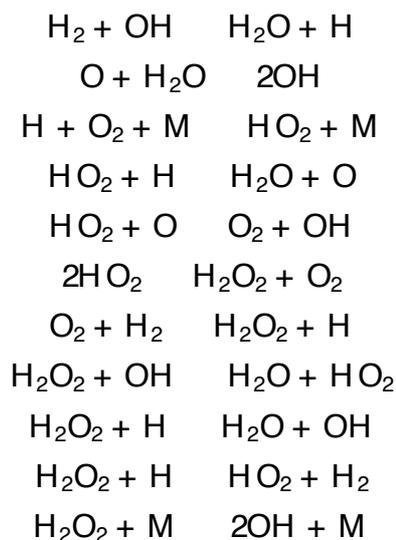
Al principio de la combustión, la fuente de ignición suministra calor y provoca altas temperaturas lo que aumenta las colisiones moleculares, ocurriendo las reacciones de iniciación.



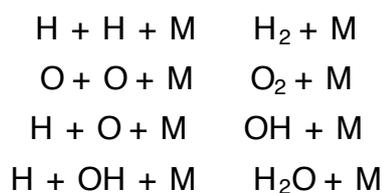
El O_2 colisiona con una tercera molécula M (HO , O_2 , Argón, etc.) y como resultado de la colisión parte de la energía cinética de translación de M se transfiere al O_2 provocando un aumento de su energía interna. Esto a su vez, causa la ruptura de los enlaces de la molécula de O_2 formándose radicales O . Análogamente, el H_2 colisiona también con otra molécula y se descompone en radicales H . También el H_2 y O_2 pueden colisionar entre sí formando el radical hidroperóxido HO_2 e H . A continuación las reacciones de ramificación producen más radicales



Las reacciones de propagación forman radicales y productos finales



Por último, las reacciones de terminación forman los productos finales de la combustión.



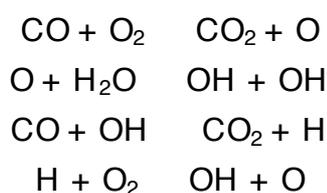
Se pueden presentar entre 20 y 40 reacciones elementales en las que participan 8 especies (H_2 , O_2 , H_2O , OH , O , H , HO_2 y H_2O_2) según las condiciones de temperatura, presión y concentraciones de H_2 y O_2 puestas en contacto.

B.2 Oxidación del Monóxido de Carbono

La oxidación del CO es de gran relevancia en la oxidación de hidrocarburos. La combustión de hidrocarburos, a grandes rasgos, involucra la descomposición de las moléculas de combustible en monóxido de carbono, y posteriormente la oxidación final del CO en CO_2 .

La presencia de pequeñas cantidades de compuestos hidrogenados como H_2O o H_2 puede tener un efecto mayúsculo en la velocidad de oxidación del CO . Esto se debe a que las reacciones elementales de oxidación del CO que involucran radicales hidroxilo son mucho más rápidas que aquellas en las que participan el O_2 o el radical O .

Asumiendo la presencia de H_2O como la principal sustancia hidrogenada, las siguientes 4 reacciones elementales describen la oxidación del CO .



La primera reacción es lenta y no contribuye significativamente a la formación de CO_2 , sin embargo sirve de iniciación de la secuencia de reacciones en cadena. La tercera reacción es clave en el mecanismo, ya que contribuye significativamente no solo a la formación de CO_2 , sino también a la creación de radicales hidroxilo que mediante la cuarta reacción forma los radicales O y OH que retroalimentan a la segunda y tercera reacciones.

Si en el sistema se encuentra presente H_2 en vez de H_2O , todas las reacciones de combustión del H_2 deben ser incluidas para describir la oxidación del CO .

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACROCOMIASOLUTIONS. Utilización Tradicional de la Acrocomia Aculeata (en línea). Consultado 2 jun 2017. Disponible en <http://acrocomiasolutions.com/acrocomia/que-es-acrocomia>.
- ALVISO, D. 2013. Experimental and numerical characterization of the biodiesel combustion in a counterflow burner. Tesis (PhD). San Lorenzo, PY. 191 p.
- ANDRAE, J. C. G.; BRINCK, T.; KALGHATGI, G. T. 2008. HCCI experiments with toluene reference fuels modeled by a semidetalled chemical kinetic model. *Combustion and Flame*. 155:696-712.
- ANDRAE, J. C. G. 2011. A kinetic modeling study of self-ignition of low alkylbenzenes at engine-relevant conditions. *Fuel processing technology*. 92: 2030-2040.
- ANDRAE, J. C. G. 2013. Comprehensive chemical kinetic modeling of toluene reference fuels oxidation. *Fuel*. 107:740-748.
- BARBOSA, A.; SARAIVA, J.; OLIVEIRA, A.; DUARTE, L.; YOSHIMITSU, S.; KUKI, K. 2015. Actual and putative potentials of macauba palm as feedstock for solid biofuel production from residues. *Biomass and Bioenergy*. 85: 18-24.
- BARDALAI, M.; MAHANTA, D. K. 2015. A Review of Physical Properties of Biomass Pyrolysis oil. *International Journal of Renewable Energy Research*. Vol. 5 No. 1, 1-10.
- BP. 2017. BP Statistical Review of WorldEnergy. London. 49 p.
- BRIDGWATER, A. V.; PEACOCKE, G. V. C. 2000. Fast pyrolysis processes for biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. p 1-73.
- BRIDGWATER, A. V. 2011. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy* 38, 68-94.
- BRIZUELA, E.; ROMANO, S. D. 2003. Combustión. Tomo 1. Facultad de Ingeniería. UBA. 112 p.
- BURKE, U.; METCALFE, w. k.; BURKE, S. M.; HEUFER, K. A.; DAGAUT, P.; CURRAN, H. J. 2016. A detailed chemical kinetic modeling, ignition delay time and jet-stirred reactor study of methanol oxidation. *Combustion and Flame*. 165:125-136.
- CENGEL, Y.; CIMBALA, J. 2012. Mecánica de Fluidos: Fundamentos y Aplicaciones. 2ª ed. México: McGraw Hill. 978 p.
- CERDÁ, E. 2012. Energía obtenida a partir de biomasa. Universidad Complutense de Madrid. 24 p.
- CÉSAR, A.; ALMEIDA, F.; SOUZA, R.; SILVA, G.; ATABANI, A. 2015. The prospects of using Acrocomia aculeata (macaúba) a non-edible biodiesel feedstock in Bra-

- zil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 49:1213–1220.
- CHATTERJEE, S. SAITO, T. 2014. *Solvent Fractionation of Lignin*. ACS Symposium Series. Oak Ridge National Laboratory. USA.
- CHEW, J. J.; DOSHI, V. 2011. Recent advances in biomass pretreatment- Torrefaction fundamentals and technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Vol. 15. p 4212–4222.
- CHONG, C. T.; HOCHGREB, S. 2010. Measurements of laminar flame speeds of liquid fuels: Jet-A1, diesel, palm methyl esters and blends using particle imaging velocimetry (PIV). *Proceedings of the Combustion Institute*. 33:979–986.
- CURSO DE COMBUSTIÓN. 2016. Facultad de Ingeniería, UNA. Apuntes presentados por el Dr. Juan Carlos Rolón. San Lorenzo, PY.
- DAVIS, S.G.; WANG, H.; BREZINSKY, K.; LAW, C.K. 1996. *Proceedings of the Combustion Institute*. 26: 1025–1033.
- DUARTE, S.; ALVISO, D.; ALVARENGA, N.; ROLÓN, J. C. 2017(a). Numerical combustion studies of pyrolysis bio-oil from torrefied coconut endocarp. Conferencia y exhibición europea de biomasa. Estocolmo, SE. Trabajo presentado. p 1-5.
- DUARTE, S.; LV, P; ALMEIDA, G.; ROLÓN, J.; PERRÉ, P. 2017(b). Alteration of physico-chemical characteristics of coconut endocarp –*Acrocomia aculeata*- by isothermal pirolisis in the range 250– 550° C. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 126: 88-98.
- DUARTE, S.; LIN, J.; ALVISO, D.; ROLÓN, J. 2016. Effect of Temperature and Particle Size on the Yield of Bio-oil, Produced from Conventional Coconut Core Pyrolysis. *International Journal of Chemical Engineering and Applications (FRA)*. 7 (2): 102-108.
- EIA (ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION, U.S.A.). 2016. *International Energy Outlook*. Washington, DC. 276 p.
- EL-MAHALLAWY, F.; HABIK, S. E.; 2002. *Fundamentals and Technology of Combustion*. 1a ed. Oxford, UK. Elsevier. 835 p.
- FAIRBANKS, D. F.; WILKE, C. R. 1950. Diffusion coefficients in multicomponent gas mixtures. *Industrial and Engineering Chemistry*. p 471-474.
- FELDER, R. M.; ROUSSEAU, R. W. 2013. *Principios Elementales de los Procesos Químicos*. 3a ed. México, MX. Limusa Wiley. 673 p.
- FERNÁNDEZ, J. 2014. *Energías renovables para todos*. Biomasa. Madrid, ES. Iberdola. 20 p.
- GARCÍA F., L. E. 2011. *Obtención de gas combustible a partir de la gasificación de biomasa en un reactor de lecho fijo*. Tesis (M. Eng.). Bogotá, CO. 112 p.

- GARCIA-PEREZ, M.; CHAALA, A.; PAKDEL, H.; KRETSCHMER, D.; ROY, C. 2006. Characterization of bio-oils in chemical families. *Biomass and Bioenergy*. Vol. 31. P. 222-242.
- GORDON, S.; MCBRIDE, B. 1971. Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks and Chapman-Jouguet Detonations. NASA. 273 p.
- HERZLER, J.; JERIG, L.; ROTH, P. 2005. Shock tube study of the ignition of lean n-heptane/air mixtures at intermediate temperatures and high pressures. *Proceedings of the Combustion Institute*. 30:1147–1153.
- HOSSAIN J., M. U.; ROFIQUL I., M.; ALAM B., M. R. 2011. Pyrolysis of coconut Shell for bio-oil. *International Conference on Mechanical Engineering*, Dhaka, Bangladesh.
- IEA (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY). 2016. *World Energy Outlook*. París. 667 p.
- KEE, R.; DIXON, G.; WARNATZ, J.; COLTRIN, M.; MILLER, J. 1986. A Fortran Computer Code Package for the Evaluation of Gas-Phase Multicomponent Transport Properties. Sandia National Laboratories Report. SAND86-8246.
- KEE, R.; GRGAR, J.; SMOOKE, M.; MILLER, J.; MEEKS, E. 1998. PREMIX: A FORTRAN Program for Modeling Steady Laminar One-Dimensional Premixed Flames. *Reaction Design*. San Diego, US.
- KEE, R.; RUPLEY, F.; MILLER, J. 1987. The Chemkin Thermodynamic Database. Sandia National Laboratories Report. 87-8215.
- KRAUCH, F.; ROMÁN, R. 2016. Estudio Numérico de la Combustión de Mezclas Diésel-Biodiesel Mediante la Fusión de Modelos Cinéticos. Tesis (Ing. Electromecánica). San Lorenzo, PY. 142 p.
- LAW, C. K. 2006. *Combustion Physics*. 1a ed. Cambridge, UK. Cambridge University Press. 716 p.
- LEFEBVRE, A.; FREEMAN, W.; COWELL, L. 1986. Spontaneous Ignition Delay Characteristics of Hydrocarbon Fuel/Air Mixtures. NASA Contractor Report 175064.
- LEPLAT, N.; VANDOOREN, J. 2011. Numerical and experimental study of the combustion of acetic acid in laminar premixed flames. *Combustion and Flame*. 159: 493-499.
- LEVINE N., I. 2004. *Fisicoquímica*. 5a ed. España, SP. McGraw Hill. 2 v.
- LIN Y., J. 2014. Evaluación del rendimiento y propiedades principales del bio-oil obtenido por pirólisis convencional del carozo de coco. Tesis (Ing Qca.) San Lorenzo, PY. FCQ. UNA.

- LÓPEZ, J.; LITTLE, E., RITZ, G.; ROMBOLD, J.; HAHN, W. 2002. Árboles comunes del Paraguay: Ñande yvyramata kuéra. 2da ed. Asunción: Cuerpo de Paz.
- MALDONADO C., H. A. 2014. Estudio de la Composición y Emisiones del Gas Natural del Chaco Paraguayo. Tesis (Ing. Elmca.). San Lorenzo, PY. FI. UNA. 116 p.
- MARSHALL H., M. 2008. Autoignition delay measurements for natural gas fuel components and their mixtures. Tesis (M. Sc.). Universidad de Maryland. 315 p.
- MARTÍNEZ, I. 1992. Termodinámica básica y aplicada. 1a ed. Madrid, ES. Dossat. 641 p.
- MENDU, V.; HARMAN, A.; CROCKER, M.; JAE, J.; STORK, J.; MORTON, SAMUEL.; PLACIDO, A.; HUBER, G.; DEBOLT, S. 2011. Identification and thermochemical analysis of high-lignin feedstocks for biofuel and biochemical production. *Biotechnology for Biofuels*. p 4-43.
- MENG, J.; PARK, j.; TILOTTA, D.; PARK, S. 2012. The effect of torrefaction on the chemistry of fast-pyrolysis bio-oil. *Bioresource Technology*. 111:439–446.
- NAUMAN, B. 2008. *Chemical Reactor Design, Optimization and Scaleup*. 2^a ed. New Jersey. Wiley. 595 p.
- OASMAA, A.; PEACOCKE, C. 2010. Properties and fuel use of biomass-derived fast pyrolysis liquids. A guide. VTT Technical Research Centre of Finland.
- OLADEJI, J. T.; ITABIYI, E. A.; OKEKUNLE, P. O. 2015. A comprehensive review of biomass pyrolysis as a process of renewable energy generation. *Journal of Natural Sciences and Research*.
- PATWARDHAN, P. R. 2010. Understanding the product distribution from biomass fast pyrolysis. Tesis (PhD.). Iowa State University. USA.
- PÉREZ, J.; MENDIETA, M. 2012. Medidas de emisión espectral de la combustión del biodiesel. Tesis(Ing. Electromecánica). San Lorenzo, PY.
- POETSCH, J.; HAUPENTHAL, D.; LEWANDOWSKI, I.; OBERLANDER, D.; HILGER, T. 2012. *Acrocomia Aculeata - a sustainable oil crop*. *Scientific World*. Rural 21(GER). 46: 41-44.
- RAVEENDRAN, K.; GANESH, A.; KHILAR, K. C. 1996. Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. *Fuel* Vol. 75 No. 8, 987-998.
- ROUT, T. K. 2013. Pyrolysis of coconut Shell. Tesis (M. Tech.). Rourkela, IN. National Institute of Technology Rourkela.
- SARUBBI, M. B. 2014. Producción y caracterización de carbón activado en un reactor de lecho fijo, a partir de carozo de coco –Acrocomia aculeata- del Paraguay. Tesis (Ing. Qca.). San Lorenzo, PY. FCQ. UNA.
- SESHADRI, K.; LU, T.; HERBINET, O.; HUMER, S.; NIEMANN, U.; PITZ, W.;

- SEISER, R.; LAW, C. K. 2009. Experimental and kinetic modeling study of extinction and ignition of methyl decanoate in laminar non-premixed flows. *Proceedings of the Combustion Institute (US)*. 32: 1067-1074..
- STAS, M.; KUBICKA, D.; CHUDOBA, J.; POSPISIL, M. 2014. Overview of analytical methods used for chemical characterization of pyrolysis bio-oil. *Energy Fuels*. Vol. 28. p 385-402.
- SHEN, H. S.; VANDEROVER, J.; OEHLSCHLAEGER, M. A. 2009. A shock tube study of the auto-ignition of toluene/air mixtures at high pressures. *Proceedings of the Combustion Institute*. 32:165-172.
- STASHENKO, E.; MARTÍNEZ, J. R. 2010. GC Y GC-MS: Configuración del Equipo versus Aplicaciones. *Scientia Chromatographica*. Vol. 2. N° 3. P. 33-59.
- SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. 2014. *Fundamentals of analytical chemistry*. 9° ed. USA. Cengage Learning. 1090 p.
- SUDARAM, E. G.; NATARAJAN, E. 2009. Pyrolysis of coconut Shell: An Experimental Investigation. *The Journal of Engineering Research*. Vol. 6, No. 2: 33-29.
- TAPASVI, D.; KHALIL, R.; SKREIBERG, O.; TRAN, K.; GRONLI, M. 2012. Torrefaction of Norwegian Birch and Spruce: An Experimental Study Using Macro-TGA. *Energy & Fuels*. p 5232-5240.
- TANAKA, S.; AYALA, F.; KECK, J. C.; HEYWOOD, J. B. 2003. Two-stage ignition in HCCI combustion and HCCI control by fuels and additives. *Combustion and Flame* 132. P 219-239.
- URNS, S. R. 2000. *An introduction to combustion. Concepts and Applications*. 2a ed. Singapur, SG. Mc Graw Hill. 676 p.
- WESTBROOK, C. K.; DRYER, F. L. 1979. A Comprehensive Mechanism for Methanol Oxidation. *Combustion Science and Technology*. 20: 125-140.
- WILSON, W. FRISTROM, R. 1963. RADICALS IN FLAMES. *John Hopkins Applied Physics Laboratory, Technical Digest (US)*. 2(6):2-7.