

Conversión de 2-metilfurano en condiciones de combustión

Katuska Alexandrino, Ángela Millera, Rafael Bilbao, María U. Alzueta

Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT).
Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A).
Universidad de Zaragoza, Mariano Esquillor s/n, 50018, Zaragoza, España.
Tel. +34-876555484, e-mail: katyalex@unizar.es.

Resumen

El 2-metilfurano (2-MF, C_5H_6O) es un importante intermedio en la conversión de 2,5-dimetilfurano (2,5-DMF, C_6H_8O), y debido a sus propiedades y a la mejora en su método de producción, ha ganado interés como biocombustible. Para contribuir al conocimiento de la conversión de 2-MF en condiciones de combustión, este trabajo se centra en el estudio de la oxidación de 2-MF en un reactor de flujo.

Introducción

Recientemente, los derivados de furano (principalmente, 2,5-DMF y 2-MF) han incrementado su interés en el campo de los nuevos biocombustibles. Además, el 2-MF posee una alta entalpía de vaporización y muestra una mayor estabilidad en la combustión, cuando se compara con el etanol, lo que lo hace atractivo como combustible.

El potencial de 2-MF como biocombustible ya ha sido testado en motores de encendido por chispa (a gasolina), mostrando que las emisiones de CO, hidrocarburos inquemados, NO_x y material particulado son comparables a las obtenidas con otros combustibles testados, mientras que las emisiones de aldehídos son mucho menores que las obtenidas con gasolina o etanol [1].

Han sido diversos los trabajos de laboratorio donde se ha estudiado la combustión de 2-MF: reactores de flujo, onda de choque, llamas premezcladas, etc. Sin embargo, se necesitan más datos experimentales obtenidos bajo condiciones de laboratorio, muy bien controladas, para validar los modelos cinéticos químicos, y así poder predecir los principales productos de la conversión de 2-MF cuando se trabaja en condiciones específicas.

En este trabajo, se estudia la oxidación de 2-MF en un reactor de flujo a diferentes temperaturas y utilizando diferentes concentraciones de O_2 . Adicionalmente, los datos experimentales obtenidos en este trabajo, así como de literatura, se utilizan

para validar un modelo cinético químico desarrollado.

Metodología experimental

Los experimentos se realizan a presión atmosférica en un reactor de flujo, el cual se localiza dentro de un horno eléctrico asociado a un controlador de temperatura. La concentración inicial de 2-MF se mantiene constante (100 ppm), mientras que la concentración de O_2 se varía desde 180 hasta 30000 ppm (condiciones muy reductoras hasta muy oxidantes). Además, se introducen al reactor aproximadamente 70000 ppm de vapor de agua para minimizar el efecto *quenching*. El caudal total de gas utilizado es 1000 mLN/min, usándose N_2 para cerrar el balance. El intervalo de temperatura estudiado es 800-1400 K. La salida del reactor está conectada a un microcromatógrafo de gases (Agilent 3000A) para detectar y cuantificar los principales productos gaseosos (CO , CO_2 , H_2 , C_2H_2 , C_2H_6 , CH_4), así como 2-MF que no haya reaccionado.

Modelado

Se ha implementado un modelo cinético químico para describir la oxidación de 2-MF, usando como base el mecanismo previamente desarrollado en nuestro grupo y adicionando el submecanismo de conversión de 2-MF del trabajo de Somer y cols. [2]. Las simulaciones se realizan con el código SENKIN usando CHEMKIN-II.

Resultados

En general, los resultados del modelo desarrollado siguen la tendencia de los resultados experimentales obtenidos en este trabajo. Además, este modelo ajusta bien los datos experimentales del tiempo de retardo de autoignición de la literatura. Por lo cual, se puede considerar un modelo válido para estudiar la oxidación de 2-MF.

En relación a la influencia de la concentración de O_2 sobre la oxidación de 2-MF, bajo condiciones muy reductoras (180 ppm O_2) y estequiométricas (600

ppm O₂), el inicio de consumo de 2-MF no se ve modificado (~1050 K). Sin embargo, para condiciones oxidantes (3000 ppm O₂) y muy oxidantes (30000 ppm O₂), la conversión de 2-MF se desplaza hacia temperaturas más bajas cuanto mayor es la concentración de O₂.

Para todas las concentraciones de O₂ estudiadas, el consumo de 2-MF está acompañado por la formación de CO, cuyo perfil de concentración alcanza un máximo, excepto para condiciones muy reductoras, el cual se desplaza a menores temperaturas al aumentar la concentración de O₂. Este máximo coincide con el inicio de formación de CO₂, ocurriendo la total oxidación de CO a CO₂ a altas temperaturas. Sin embargo, para condiciones muy reductoras, la falta de oxígeno impide la oxidación completa. Además, en condiciones muy reductoras y estequiométricas el consumo de 2-MF también está acompañado por la formación de H₂. En condiciones muy reductoras, la concentración de H₂ aumenta con el aumento de la temperatura, mientras que en condiciones estequiométricas el perfil de concentración de H₂ alcanza un máximo (~1280 K). En este caso, el H₂ reacciona con radicales OH para formar agua y radicales H. Además de las especies mencionadas, también se detectaron otras especies, como C₂H₄ y C₂H₂, pero sólo en condiciones muy reductoras y en muy pequeñas concentraciones.

Usando el modelo cinético químico desarrollado, se ha realizado un análisis de consumo de 2-MF que indica que su conversión puede ocurrir a través de 6 caminos principales diferentes, dependiendo de la concentración inicial de O₂:

- 1) Bajo condiciones muy reductoras ocurre la descomposición térmica de 2-MF involucrando intermedios de carbeno para formar radicales propargilo y acetilo.
- 2) Bajo condiciones muy reductoras y estequiométricas ocurre la descomposición térmica de 2-MF que involucra intermedios de carbeno para formar 1-butino y CO.
- 3) Desde condiciones muy reductoras hasta oxidantes, ocurre la adición de átomos H a la posición C5 de 2-MF para dar 1,3-butadienilo y radicales metilo.
- 4) Para todas las condiciones de concentración de O₂ estudiadas, ocurre la abstracción de un átomo H del grupo metilo del 2-MF por acción de radicales H (principalmente en condiciones muy

reductoras y estequiométricas) y por acción de radicales OH (principalmente en condiciones oxidantes y muy oxidantes) para dar como producto intermedio radicales 2-metilfuranilo. Posteriormente, ocurre la abertura del anillo por medio de la ruptura del enlace C-O, para finalmente dar origen a radicales n-butadienilo y CO.

- 5) Bajo condiciones oxidantes y muy oxidantes, ocurre la adición de un radical OH en la posición C5 de 2-MF para formar acroleína y, finalmente, formar radicales vinilo y CO.
- 6) Bajo condiciones oxidantes y muy oxidantes, ocurre la adición de un radical OH en la posición C2 de 2-MF para formar metil-vinil cetona y, finalmente, formar radicales vinilo y CO.

Conclusiones

Los resultados obtenidos muestran que la concentración de O₂ influye en la oxidación de 2-MF, modificando los perfiles de concentración de los principales gases analizados (CO, CO y H₂).

La temperatura de inicio de la conversión de 2-MF no se modifica en condiciones muy reductoras y estequiométricas, ya que la descomposición térmica parece ser el principal camino para el consumo de 2-MF. Sin embargo, bajo condiciones oxidantes y muy oxidantes, el inicio de consumo de 2-MF se desplaza hacia temperaturas más bajas a medida que aumenta la concentración de O₂, debido a que la principal vía de consumo de 2-MF es su reacción con radicales OH.

Agradecimientos

Los autores expresan su gratitud al Gobierno de Aragón, a MINECO y a FEDER (CTQ2015-65226) por la financiación concedida. K. Alexandrino agradece a MINECO por su beca pre-doctoral (BES-2013-063049).

REFERENCIAS

- [1]. WANG, C., XU, H., DANIEL, R., GHAFOURIAN, A., HERREROS, J.M., SHUAI, S., MA, X. Combustion characteristics and emissions of 2-methylfuran compared to 2,5-dimethylfuran, gasoline and ethanol in a DISI engine. *Fuel*. 2013, 103, 200-211.
- [2]. SOMERS, K., SIMMIE, J., METCALFE, W., CURRAN, H. The pyrolysis of 2-MF: a quantum chemical, statistical rate theory and kinetic modeling study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014, 16, 5349-536.