

# Estudio experimental y modelado cinético de la oxidación de 1-butanol

Eduardo Royo, Luis López, 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, Spain.  
Tel. +34-876555451, e-mail: [eduardor@unizar.es](mailto:eduardor@unizar.es)

## Abstract

Se ha estudiado la oxidación de 1-butanol en diferentes condiciones de estequiometría. El aumento de la cantidad de oxígeno produce un desplazamiento de la oxidación hacia temperaturas más bajas y disminuye la producción de hidrocarburos. Se ha desarrollado un modelo cinético que simula los resultados experimentales obtenidos y describe la oxidación de 1-butanol.

## Introducción

Los combustibles fósiles son la fuente de energía más utilizada en el sector del transporte. Los contaminantes que generan en su combustión y su carácter no renovable hacen que sea necesaria la búsqueda de combustibles alternativos, siendo los biocombustibles, una de las posibles opciones. El bio-butanol (principalmente compuesto por 1-butanol) es un biocombustible de segunda generación que puede ser producido mediante la fermentación de cultivos no comestibles y residuos biológicos [1], y presenta mejores características como combustible (e.g. baja volatilidad, alto poder calorífico) que las de otros biocombustibles como el etanol [2]. Existen diversos estudios relacionados con la conversión de 1-butanol tanto experimentales como de modelado cinético, realizados en diferentes condiciones (tipo de reactor, presión, intervalos de temperatura...). Rakopoulos y cols. [3] concluyen que el 1-butanol reduce las emisiones de *smoke*,  $\text{NO}_x$  y CO cuando se usa como aditivo del diésel. Cai y cols. [4] han desarrollado un modelo cinético para simular la conversión de 1-butanol bajo diferentes condiciones experimentales con buena concordancia entre los resultados simulados y experimentales, especialmente en condiciones de pirólisis.

En este contexto, y debido a la escasez de estudios en reactores de flujo, el objetivo del presente trabajo es estudiar el efecto de la estequiometría y la temperatura en la oxidación de 1-butanol en un

reactor de flujo, así como desarrollar un modelo cinético para describir el proceso y validarlo con los resultados experimentales obtenidos.

## Metodología experimental

La instalación y metodología experimentales están explicadas más detalladamente en otros trabajos del grupo de investigación (e.g. [5]) por lo que no se indica aquí. Los principales productos obtenidos ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_4\text{H}_8$ ,  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ) se cuantifican mediante un micro-GC y se utiliza un analizador continuo para CO y  $\text{CO}_2$ . Las condiciones experimentales están recogidas en la Tabla 1.

**Tabla 1. Condiciones experimentales:** T = 800-1375 K, 1 atm, caudal = 1000 mL (STP)/min,  $t_r$  (s) = 195/T (K), 6000 ppm  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  para cerrar el balance.

Exp.	[1-butanol] (ppm)	$\lambda^*$
1	440	0.79
2	410	0.85
3	510	0.98
4	563	8.85

\*relación de exceso de aire

## Modelo cinético

Se ha construido un modelo cinético a partir del mecanismo base de Abián y cols. [6] desarrollado para la oxidación de diversos hidrocarburos y alcoholes. A dicho mecanismo, se le han añadido reacciones de conversión de 1-butanol procedentes del trabajo de Cai y cols. [4]. Este mecanismo ha sido validado con los resultados experimentales obtenidos.

## Resultados

Las concentraciones de 1-butanol obtenidas a la salida del reactor (normalizadas en relación a la concentración de entrada de 1-butanol) para diversas estequiometrías se muestran en la Figura

1. El 1-butanol comienza a reaccionar a 950 K en condiciones reductoras (Exp. 1 y 2) y, a medida que aumenta la cantidad de oxígeno, la temperatura de inicio de la reacción se desplaza a temperaturas más bajas, hasta llegar a 900 K en condiciones oxidantes (Exp. 4). Además, el intervalo de temperaturas en el que se alcanza una conversión del 100% de 1-butanol se reduce a medida que aumenta la concentración de oxígeno. Las concentraciones de algunos de los principales productos se muestran en la Figura 2, para los valores extremos de estequiometría estudiados ( $\lambda=0.79$  y  $8.85$ ). Para todas las condiciones estudiadas, el  $C_2H_4$  aumenta hasta un máximo de concentración. El aumento de la cantidad de oxígeno desplaza la temperatura de máxima concentración a valores más bajos y disminuye la concentración máxima. El resto de hidrocarburos sigue un comportamiento similar. El  $H_2$  también se ve afectado por la estequiometría. Para condiciones reductoras, el  $H_2$  producido en la reacción aumenta con la temperatura ya que no existe oxígeno suficiente para consumirlo y formar agua. Para condiciones oxidantes, la concentración de  $H_2$  aumenta hasta un máximo, alcanzado a una determinada temperatura que disminuye a medida que aumenta la cantidad de oxígeno.  $CO$  y  $CO_2$  siguen las tendencias esperadas en las reacciones de oxidación. Para condiciones reductoras, el  $CO$  no llega a consumirse completamente, mientras que, en condiciones oxidantes, todo el carbono disponible para la reacción forma  $CO_2$ , produciéndose, por lo tanto, la combustión completa del 1-butanol.

Los experimentos se han simulado con el modelo descrito anteriormente, obteniéndose unos resultados muy acordes con los resultados experimentales. A modo de ejemplo, en la Figura 3 se muestran los resultados de concentración de 1-butanol para  $\lambda=0.79$ . El modelo también se ha utilizado para analizar los caminos de reacción que sigue el 1-butanol hasta la obtención de los productos finales en las condiciones experimentales utilizadas. El comienzo de la oxidación se da cuando se produce la abstracción de un átomo de hidrógeno de la molécula de 1-butanol produciendo diferentes radicales  $C_4H_8OH$ , dependiendo del carbono que pierde el hidrógeno. Cada uno de estos radicales se descompone siguiendo diferentes caminos de reacción, que dependen de las condiciones de estequiometría, formando hidrocarburos más pequeños, principalmente  $C_2H_4$ .

## Conclusiones

Se han realizado experimentos de oxidación de 1-butanol en condiciones reductoras, estequiométricas y oxidantes. El incremento de la cantidad de oxígeno produce que el comienzo de la reacción se produzca a temperaturas más bajas. Así mismo, afecta a la formación de los diversos productos obtenidos, haciendo que los máximos de concentración se den a menores temperaturas y con valores de concentración más bajos. El modelo cinético desarrollado permite obtener resultados similares a los obtenidos experimentalmente.

## Agradecimientos

Los autores agradecen al programa europeo Horizon 2020 y al proyecto Waste2Fuels (Nº 654623), al Gobierno de Aragón y Fondo Social Europeo, y a MINECO y FEDER (proyecto CTQ2015-65226) por la financiación recibida.

## Referencias

- [1]. KRAEMER, K., HARWARDT, A., BROENNEBERG, R. and MARQUARDT, W. Separation of butanol from acetone-butanol-ethanol fermentation by hybrid extraction-distillation process. *Comp. & Chem. Eng.* 2011, 35, 949-963.
- [2]. JIN, C., YAO, M., LIU, H., LEE, C.F. and JI, J. Progress in the production and application of n-butanol as a biofuel. *Renew. Sust. Energy.* 2011, 15, 4080-4106.
- [3]. RAKOPOULOS, D.C., RAKOPOULOS, C.D., HOUNTALAS, D.T., KAKARAS, E.C., GIAKOURIS, E.G. and PAPAGIANNAKIS R.G. Investigation of the performance and emissions of bus engine operating on butanol/diesel fuel blends. *Fuel.* 2010, 89, 2781-2790.
- [4]. CAI, J., ZHANG, L., ZHANG, F., WANG, Z., CHENG, Z., YUAN, W. and QI, F. Experimental and kinetic modeling study of n-butanol pyrolysis and combustion. *Energy & Fuels.* 2012, 26, 5550-5568.
- [5]. ALZUETA, M.U., BILBAO, R. and FINESTRA, M. Methanol oxidation and its interaction with nitric oxide. *Energy & Fuels.* 2001, 15, 724-729.
- [6]. ABIÁN, M., MILLERA, Á., BILBAO, R. and Alzueta, M.U. An experimental and modeling study of the influence of flue gases recirculated on ethylene conversion. *Combust. Flame.* 2014, 161, 2288-2296.

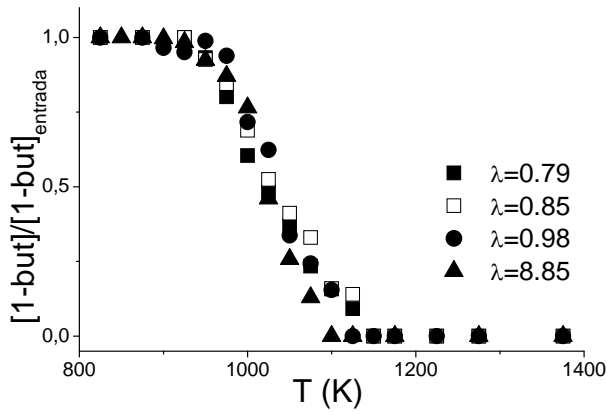


Figura 1. Efecto de la temperatura y la estequiometría en la concentración de 1-butanol.

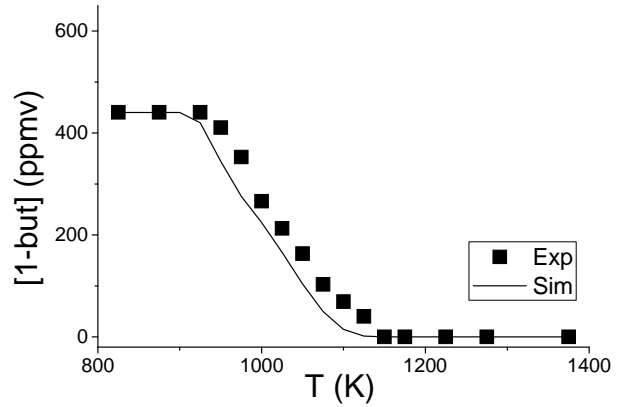


Figura 3. Comparación de concentraciones experimentales y simuladas para 1-butanol con  $\lambda=0.79$ .

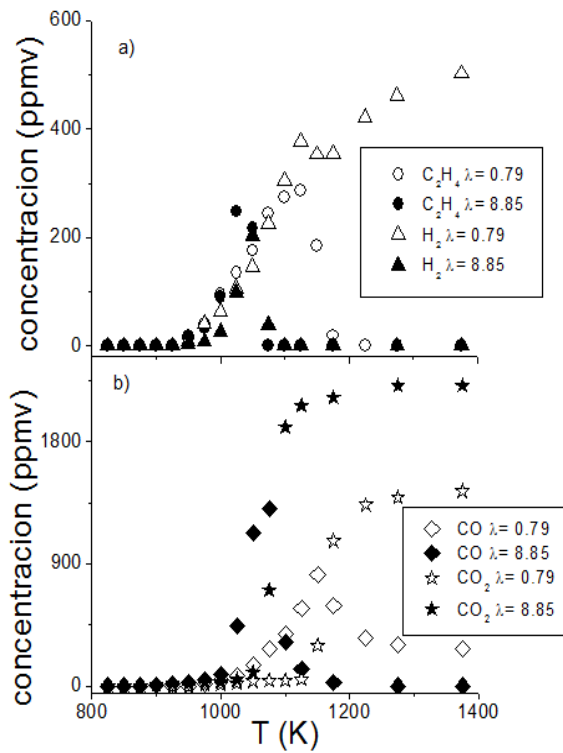


Figura 2. Efecto de la temperatura y la estequiometría en la concentración de a)  $C_2H_4$  y  $H_2$  y b)  $CO$  y  $CO_2$