



ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES

Universidad de Valladolid

GRADO EN INGENIERÍA MECÁNICA

ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

TRABAJO FIN DE CARRERA

CARACTERIZACIÓN CINÉTICA DEL PROCESO DE COMBUSTIÓN DE ETANOL Y LA INFLUENCIA DE LA ADICCIÓN DE HIDRÓGENO

Autora: D^a Azucena Álvarez Sánchez

Tutora: Dra. Miriam Reyes Serrano

D^a Rosaura Sastre Zamora

Valladolid, mayo, 2023

RESUMEN

El crecimiento de la contaminación atmosférica en la actualidad y la escasez de combustibles fósiles, da lugar a la utilización de nuevos combustibles procedentes de energías renovables. Este es el principal motivo de la realización de este trabajo, en el cual se pretende caracterizar el proceso de combustión de etanol y la influencia de la adición de hidrógeno.

Para ello, se realiza un estudio paramétrico del proceso de combustión de etanol a partir de los datos obtenidos por modelado cinético haciendo uso del software Cantera. Se obtienen resultados de variables como la velocidad de combustión laminar, así como de las emisiones contaminantes para diferentes condiciones iniciales.

Un estudio analítico a partir de Statgraphics, aporta información de estas variables para un campo más amplio de condiciones iniciales.

Finalmente, se lleva a cabo un estudio paramétrico del proceso de combustión para diferentes mezclas de etanol/hidrógeno con el fin de observar su influencia.

Palabras clave: Etanol, mezclas etanol/H₂, modelado cinético, diseño experimental, velocidad de combustión.

ABSTRACT

The significant growth of air pollution today and the shortage of fossil fuels, gives rise to the development of new fuels from renewable energies. This is the main reason that gives rise to carry out this work, in which it is intended to characterize the process of combustion of ethanol and the influence of hydrogen addition.

To this end, a parametric study of the ethanol combustion process is carried out from the data obtained by kinetic modeling using the Cantera software. Results are obtained for variables such as laminar burning velocity and pollutant emissions for different initial conditions.

An analytical study from Statgraphics, provides information of these variables for a biggest field of initial conditions.

Finally, a parametric study of the combustion process is carried out for different ethanol/hydrogen mixtures in order to observe their influence.

Keywords: Ethanol, ethanol/H₂ mixtures, kinetic modeling, experimental design, laminar burning velocity.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradecer a mi tutora la Dra. Miriam Reyes y a D^a Rosaura Sastre Zamora por su esfuerzo y dedicación aportado en este trabajo, así como su apoyo desde el primer momento sacando siempre lo mejor de mí. Gracias a todos los miembros del GIR de la Universidad de Valladolid por transmitirme sus amplios conocimientos y acogerme como una más.

Finalmente, gracias a mi familia, en especial a mis padres por confiar y creer en mi incluso cuando ni yo lo hacía. Este es el resultado de su esfuerzo y apoyo incondicional desde el primer al último día.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	13
1.1. ANTECEDENTES Y JUSTIFICACIÓN DEL TFG.....	14
1.2. OBJETIVOS.....	14
1.3. ESTRUCTURA DEL TRABAJO DE FIN DE CARRERA.....	15
2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1. BIOCOMBUSTIBLES.....	18
2.1.1. ETANOL.....	18
2.1.2. HIDRÓGENO.....	24
2.2. PROCESO DE COMBUSTIÓN.....	27
2.3. COMBUSTION LAMINAR PREMEZCLADA.....	27
2.3.1. VELOCIDAD DE COMBUSTIÓN LAMINAR.....	28
2.3.2. INFLUENCIA DE PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS EN LA VELOCIDAD DE COMBUSTIÓN LAMINAR.....	29
2.3.3. TASA DE STRETCH.....	30
2.3.4. MÉTODOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE COMBUSTIÓN LAMINAR.....	32
2.4. EMISIONES CONTAMINANTES.....	38
3. METODOLOGÍA EMPLEADA.....	43
3.1. MODELADO CINÉTICO.....	43
3.1.1. DEFINICIÓN DE CANTERA.....	43
3.1.2. DATOS DE ENTRADA EN CANTERA.....	44
3.1.3. PROGRAMACIÓN EN CANTERA.....	46
3.2. DISEÑO EXPERIMENTAL CON STATGRAPHICS.....	47
4. RESULTADOS.....	52
4.1. VALIDACIÓN DE EXPERIMENTOS.....	52
4.2. ESTUDIO PARAMÉTRICO DEL ETANOL.....	56
4.2.1. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA INICIAL DE COMBUSTIÓN EN LA VELOCIDAD DE COMBUSTIÓN LAMINAR.....	56
4.2.2. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA INICIAL DE COMBUSTIÓN EN LAS DIFERENTES EMISIONES CONTAMINANTES.....	59
4.2.3. INFLUENCIA DE LA PRESIÓN INICIAL DE COMBUSTIÓN EN LA VELOCIDAD DE COMBUSTIÓN LAMINAR.....	64
4.2.4. INFLUENCIA DE LA PRESIÓN INICIAL DE COMBUSTIÓN EN LAS DIFERENTES EMISIONES CONTAMINANTES.....	65
4.3. ESTUDIO DE SENSIBILIDAD DE ETANOL.....	69

4.4.	ESTUDIO ANALÍTICO A PARTIR DE STATGRAPHICS.....	70
4.4.1.	ANÁLISIS DE LA VELOCIDAD DE COMBUSTIÓN LAMINAR.....	70
4.4.2.	ANÁLISIS DE EMISIONES CONTAMINANTES.....	78
5.	RESULTADOS DE LA EXPERIMENTACIÓN CON MEZCLAS ETANOL/H2	94
5.1.	VALIDACIÓN DE EXPERIMENTOS	94
5.2.	ESTUDIO PARAMÉTRICO DE MEZCLAS C ₂ H ₅ OH/H ₂	95
5.2.1.	INFLUENCIA DEL H ₂ EN LA VELOCIDAD DE COMBUSTIÓN LAMINAR. .	95
5.2.2.	INFLUENCIA DE LA PRESIÓN Y LA TEMPERATURA EN MEZCLAS C ₂ H ₅ OH/H ₂	96
5.2.3.	INFLUENCIA DEL H ₂ EN LAS EMISIONES CONTAMINANTES.....	99
6.	CONCLUSIONES	105
6.1.	CONCLUSIONES GENERALES.....	105
6.2.	CONCLUSIONES ESPECÍFICAS	106
6.3.	TRABAJOS FUTUROS	107

NOMENCLATURA BÁSICA

Símbolos latinos

A	Área del frente de llama
F	Dosado de la mezcla
Fr	Dosado relativo de la mezcla
Fe	Dosado estequiométrico de la mezcla
K	Tasa stretch
P	Presión (MPa)
T	Temperatura (K)
Q	Calor
U_l	Velocidad laminar de combustión (m/s)
S_l	Velocidad de propagación de la llama
C_{arr}	Velocidad de arrastre
d_l	Diferencial longitud
d_t	Diferencial tiempo
L_b	Longitud Markstein

Símbolos griegos

β	Exponente de la presión
α	Exponente de la temperatura

Subíndices

0	Instante inicial del proceso de combustión
q	Zona de quemados
sq	Zona del sin quemados

Siglas

BCVC	Bomba de Combustión a Volumen Constante
MEP	Motor de Encendido Provocado
GIR	Grupo de Investigación Reconocido

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

Por todos es conocida actualmente la escasez de energía y de combustibles fósiles debido a la enorme demanda existente, concretamente en el sector del transporte.

El inevitable crecimiento de la población mundial (previsto que supere los 9.700 millones de habitantes en 2050) y el desarrollo de las tecnologías en el sector industrial, conlleva un gran incremento en el consumo de energía. Se prevé que dicho consumo en países desarrollados crezca hasta un 84% y que al menos un 30% de ella proceda de fuentes renovables como son los biocombustibles.

El aumento masivo del consumo de combustibles fósiles trae consigo el agotamiento de dichos recursos y fuentes de energía no renovables cuyos efectos provocan una pésima calidad del aire. La contaminación atmosférica aumenta notablemente con el paso del tiempo siendo el CO_2 el combustible que más contribuye a dicha contaminación debido a las toneladas generadas por la actividad humana.

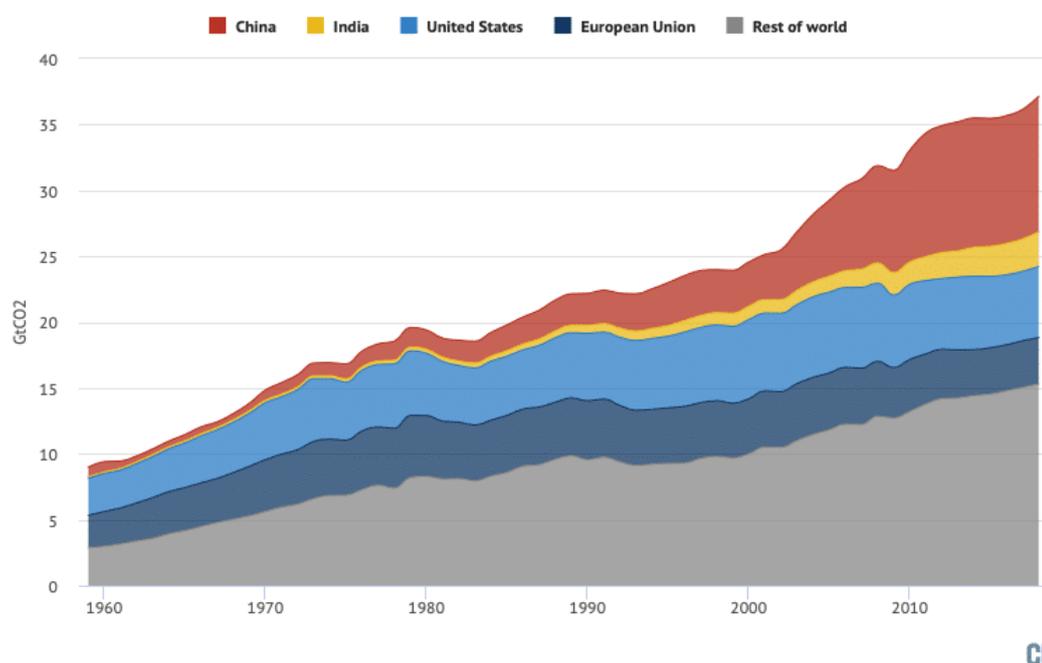


Figura 1. Emisiones de CO_2 desde 1960 hasta 2020 en los principales países del mundo [1].

Este ascenso progresivo que se aprecia en las emisiones contaminantes se verá reflejado en un aumento en los problemas de salud, así como del número de muertes prematuras debidas a una escasa calidad del aire. La Organización Mundial de la Salud (OMS) estima que cerca de 3 millones de personas mueren cada año por problemas originados por contaminación ambiental.

La resolución de dicho problema lleva a la búsqueda y desarrollo de nuevas fuentes de energía renovables que sean capaces de disminuir dichos valores de contaminación. A estos nuevos combustibles se los conoce como combustibles alternativos o biocombustibles. Actualmente, España ocupa el cuarto puesto en el mercado mundial de energías renovables, ranking que encabezan China, USA y

Alemania, situándose los biocombustibles por detrás del uso de energía eólica y la hidráulica que siguen siendo pioneras en nuestro país.[2]

1.1. ANTECEDENTES Y JUSTIFICACIÓN DEL TFG

El planteamiento de la problemática acerca de la contaminación provocada por los combustibles fósiles, así como su escasez con el paso del tiempo, ha dado lugar a la realización del presente Trabajo de Fin de Carrera, con la finalidad de caracterizar el comportamiento de nuevos combustibles como es el etanol a través de modelos cinético-químicos con el software Cantera. Dicho trabajo se está desarrollando en el GIR, Motores Térmicos y Energías Renovables de la Universidad de Valladolid, donde cuentan una bomba de combustión a volumen constante en la que ya se han caracterizado de forma experimental procesos de combustión con diferentes biocombustibles, entre ellos, bioetanol. Una de las principales motivaciones de este trabajo es la comparación de los resultados experimentales obtenidos en dicha bomba, con los resultados obtenidos a partir del software Cantera economizando así tanto el tiempo como el dinero que suponen los experimentos en la bomba de combustión del laboratorio.

1.2. OBJETIVOS

El objetivo principal perseguido en el presente Trabajo Fin de Carrera es la caracterización del proceso de combustión de etanol haciendo uso del modelado cinético, así como la influencia de la adición de H₂ a dichas mezclas de etanol/aire.

A continuación, se presentan los objetivos secundarios llevados a cabo con el fin de alcanzar dicho objetivo:

- Revisión del estado del arte del proceso de combustión laminar del bioetanol e hidrógeno, así como las propiedades físico-químicas que influyen en dicho proceso.
- Estudio paramétrico de factores como la presión, la temperatura y dosado relativo sobre la velocidad de combustión laminar y las diferentes emisiones contaminantes con el fin de observar la influencia de estos en el proceso de combustión de etanol.
- Estudio de sensibilidad para determinar la reacción más dominante del proceso de combustión, así como los compuestos que intervienen.
- Definición de un diseño de experimentos a partir del software STATGRAPHICS con el fin de obtener información de la velocidad de combustión laminar, así como de las emisiones contaminantes en un mayor rango de presiones, temperaturas y dosados relativos más amplio
- Análisis de la influencia del hidrógeno en el proceso de combustión para diferentes mezclas de etanol/ H₂

1.3. ESTRUCTURA DEL TRABAJO DE FIN DE CARRERA

El presente Trabajo de Fin de Grado está estructurado en cuatro bloques principales. El primero de ellos corresponde con el Capítulo 2, donde se realiza una exhaustiva revisión bibliográfica de los combustibles a estudiar como son el bioetanol y el hidrógeno, así como su relevancia en la actualidad. En el Capítulo 2 también es posible encontrar una definición precisa del proceso de combustión laminar, así como de los parámetros más influyentes en él.

En el Capítulo 3 se describen las diferentes metodologías empleadas en el presente estudio como son el modelado cinético a partir del Software Cantera y los diferentes ficheros que contienen la información que hace posible su uso. Se describe brevemente el diseño experimental realizado a partir de STATSGRAPHICS.

Los Capítulos 4 y 5 serán los encargados de recopilar toda la información en cuanto a los resultados obtenidos tanto para el proceso de combustión con etanol, como para las mezclas etanol/ H_2 . El Capítulo 4 recoge un estudio paramétrico del etanol, un estudio de sensibilidad, y un estudio analítico. En el Capítulo 5 se investiga sobre la influencia del hidrógeno en el proceso de combustión de mezclas etanol/ H_2 .

Por último, en el Capítulo 6 se realiza una recopilación de las conclusiones tanto generales del trabajo como más específicas de cada uno de los capítulos anteriores y se hace referencia a los posibles estudios que pueden complementar a este Trabajo de Fin de Grado en un futuro.

CAPÍTULO 2

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En el capítulo anterior se explica de forma general el tema a tratar en el proyecto que nos ocupa, así como la motivación para llevarlo a cabo y sus objetivos. A continuación, se realizará una revisión bibliográfica más detallada acerca de los biocombustibles, en concreto el bioetanol. Finalmente, se describirá el proceso de combustión laminar junto con los principales parámetros que lo definen, así como las metodologías existentes para la determinación de la velocidad de combustión laminar realizando explicaciones más detalladas de los métodos utilizados en el laboratorio de Motores y Máquinas térmicas de la Universidad de Valladolid.

2.1. BIOCOMBUSTIBLES

Su definición viene especificada formalmente en el artículo 2 de la Directiva 2003/30/CE del Parlamento Europeo y el consejo, del 8 de mayo de 2003 [3] cuya finalidad es fomentar el uso de biocarburantes u otros combustibles renovables en el transporte y se define “biocarburante” como *“el combustible líquido o gaseoso para transporte producido a partir de biomasa”*, entendiendo como concepto de biomasa *“a fracción biodegradable de los productos, desechos y residuos procedentes de la agricultura (incluidas las sustancias de origen vegetal y de origen animal), de la silvicultura y de las industrias conexas, así como la fracción biodegradable de los residuos industriales y municipales”*.

Los biocombustibles reducen notablemente las emisiones de gases de efecto invernadero y debido a su origen puede ayudar a la reducción de residuos agrícolas. Se trata de fuentes de energía limpia e inagotables que además cuyo uso reduce el precio de los combustibles derivados del petróleo.

2.1.1. ETANOL

El etanol o alcohol etílico es un compuesto químico, que se presenta como un líquido incoloro e inflamable en condiciones normales de temperatura y presión, por lo que es importante mantenerlo alejado del calor, chispas o fuentes de ignición ya que los vapores generados pueden dar lugar a explosiones en presencia de aire. Su punto de ebullición es de 78,6°C. Su fórmula química empírica es C_2H_6OH . Su fórmula química semidesarrollada es CH_3CH_2OH y su masa molar de 46,07 g/mol. Es miscible en agua. Cuando dicho alcohol se obtiene por medio de procesos metabólicos, se le da el nombre de bioetanol.

A continuación, se presentan las diferentes etapas del proceso de obtención de bioetanol más detalladamente:

1. Preparación de la materia prima
2. Fermentación alcohólica mediante el uso de levaduras
3. Recuperación de co-productos a partir de destilación.

Actualmente, podría decirse que es la única alternativa a la gasolina cuyo uso es inmediato sin tener que realizar modificaciones significativas en la forma en la que se distribuye el combustible.

Algunas características tanto físicas como químicas se muestran a continuación:

PROPIEDADES FÍSICAS

• Estado de agregación líquido
• Apariencia incoloro
• Densidad 810 kg/m ³
• Masa molecular 46,07 g/mol
• Punto de fusión 158,9K
• Punto de ebullición 351,6 K
• Temperatura crítica 514K
• Presión crítica 63 atm

Tabla 1. Propiedades físicas del etanol. [4]

PROPIEDADES QUÍMICAS

• Solubilidad en agua miscible
• Termoquímica
• H ₀ gas -235,3 KJ/mol
• H ₀ líquido -27706 KJ/mol
• S ₀ líquido, 1bar 161,2 $\frac{J}{(mol*K)}$

Valores en SI y en condiciones normales (0°C y 1atm), salvo que se indique lo contrario

Tabla 2. Propiedades químicas del etanol. [4]

2.1.1.1. TIPOS DE BIOETANOL SEGÚN SU ORIGEN

Es posible clasificar los tipos de bioetanol en función del tipo de biomasa utilizada para su producción, diferenciándolos en tres generaciones [5]:

- I. **Primera generación:** se denominan combustibles de primera generación a aquellos cuya materia prima son productos como el maíz y la caña de azúcar, que se utilizan principalmente en los Estados Unidos y Brasil, o el trigo y la remolacha azucarera que se utilizan comúnmente en Europa. La principal desventaja del etanol de primera generación es que el suministro de alimentos a gran parte de la población puede verse amenazado ya que parte de la producción de algunos alimentos se utilizará en la producción de bioetanol, lo cual supondría un aumento de los precios debido a que disminuye la oferta y aumenta la demanda.

- II. Segunda generación:** se produce a partir de biomasa lignocelulósica, incluyendo en este tipo de biomasa residuos forestales, residuos agrícolas y desechos urbanos. La celulosa será el componente principal de estos residuos, aunque también están presentes otros compuestos como la lignina y la hemicelulosa.

- III. Tercera generación:** con el fin de eclipsar las desventajas de las dos generaciones anteriores, el uso de algas macroscópicas y microscópicas se plantea como una nueva forma para la producción de bioetanol. Las principales ventajas del uso de algas como materia prima son la rápida generación de biomasa en cortos periodos de tiempo, así como su cultivo, que puede realizarse en tierras cuyo uso es el cultivo de vegetales comestibles.

2.1.1.2. BIOETANOL COMO COMBUSTIBLE

A lo largo de los años, el uso del bioetanol como combustible, ha pasado por varias etapas. En el inicio de la industria del automóvil, se plantea como el principal combustible para el uso de motores de ciclo Otto. Años después se desarrolla la industria del petróleo, siendo esta de mayor interés y atractivo para los fabricantes de motores. Vuelve a ponerse en auge el desarrollo del bioetanol como combustible con la llegada en los años 20 de la crisis del petróleo. Fue Brasil el primer país que desarrolló los primeros automóviles que podían funcionar con alcohol hidratado cuya composición sería de 95% de etanol y 5% de agua, dando lugar así en la década de los 80 a una gran variedad de coches diseñados para funcionar exclusivamente con etanol.

El principal motivo hasta la década de los 80 para el uso de bioetanol como combustible en automoción era reducir las importaciones de petróleo y por tanto disminuir también las irregularidades económicas que los precios de este suponían en el mercado. Años más tarde, con la llegada de las políticas medioambientales cuyo objetivo es reducir las emisiones de contaminantes para intentar disminuir los problemas causados por el efecto invernadero, se incentiva el desarrollo y uso de bioetanol, así como de otros combustibles renovables. En cuanto a las emisiones de CO₂ que son las que se dan en mayores cantidades, algunos autores se atreven a decir que el balance es cero. La explicación es que la combustión del bioetanol produce el mismo CO₂ que absorbió la planta durante su crecimiento, si no se tiene en cuenta la cantidad de este compuesto que es emitida en su proceso de su producción [6].

Actualmente, es necesaria una serie de modificaciones en algunas partes de vehículo si se desea que este funcione con bioetanol. De aquí surge en los últimos años los denominados Vehículos de combustible flexible (FFV).

Se denominan Vehículos de combustible flexible (FFV) aquellos automóviles diseñados para trabajar con gasolina, etanol o mezcla de ambos compuestos. Estos automóviles trabajan a partir de las señales de un sensor que llevan integrado cuya función es informar de la relación etanol/gasolina y en función de la mezcla ajustar la carburación del motor. La presencia del etanol modifica la mezcla de aire y combustible con el fin de obtener valores óptimos de la potencia y el consumo del automóvil. La mezcla más utilizada es el E85 que está compuesto de un 85% de etanol y un 15% de gasolina, pero también existen mezclas de hasta un 10% de etanol en las que no es necesario modificar el motor. Mezclas del 5% o 10% de etanol se denominan E5 y E10 respectivamente.

Las principales desventajas que presenta el uso del etanol como combustible es que contiene menos energía por litro que las gasolinas, dando lugar a un menor rendimiento del motor, pudiendo llegar hasta un 30% menos cuando se utiliza el E85. Otra de sus desventajas es la corrosión en el metal y en las piezas de goma si su uso es habitual.

Las principales ventajas son que el etanol tiene un octanaje en torno a 110, valor mucho mayor que el de las gasolinas convencionales. Se quema mejor con mayor compresión pudiendo mejorar la potencia del motor hasta en un 2%. Mejora los arranques es frío ya que es un magnífico anticongelante.

A continuación, se muestra una tabla con el uso típico de etanol como combustible, así como la materia prima utilizada en su obtención:

País	Típico uso	Materia prima
Brasil	E26	Caña de azúcar
Estados Unidos	E10, E85	Maíz, sorgo
China	E10	Maíz, mandioca, caña de azúcar, boniato, arroz
India	E5	Caña de azúcar
Colombia	E10	Caña de azúcar
Tailandia	E10	Caña de azúcar, tapioca, mandioca
Perú	E7.8	Caña de azúcar
Suiza	E5, E85	Forestal, trigo
Uruguay	E5	Caña de azúcar, sorgo dulce

Tabla 3. Usos típicos del etanol y materia prima para su generación en las principales potencias mundiales del sector.[7]

2.1.1.3. PRODUCCION Y CONSUMO MUNDIAL DE BIOETANOL

EEUU y Brasil encabezan la producción y consumo mundial de bioetanol. La producción de estos dos países es aproximadamente el 85% de la producción total a nivel mundial. Se diferencian principalmente en la materia prima utilizada para su obtención donde EEUU opta por el uso del maíz y Brasil de la caña de azúcar. La UE se posiciona en tercer lugar seguido de China y Canadá. En cuanto al consumo, el consumo de bioetanol en el mundo creció siendo de un 50 % en la última década (2010-2019).

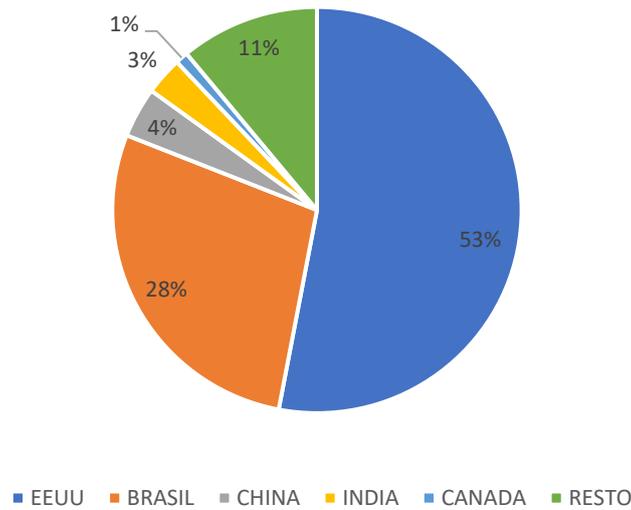


Figura 2. Distribución porcentual de la producción de bioetanol en el mundo en 2019.[8]

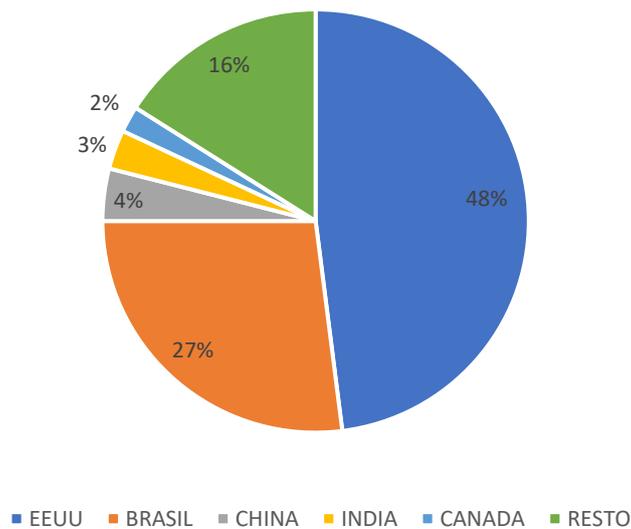


Figura 3. Distribución porcentual del consumo de bioetanol en el mundo en 2019. [8]

En vistas al futuro, se prevé una disminución de la producción mundial de etanol del 9% en el que se encuentra en el periodo base a un 7% en 2029, es decir, el mercado de etanol seguirá teniendo baja presencia en el día a día. España contará con las exportaciones de etanol provenientes de Estados Unidos, sin embargo, es posible que, debido a la demanda interna del propio país y la baja producción en él, existan problemas de abastecimiento. No es posible contar con exportaciones de Brasil, otro de los países pioneros en la producción de etanol como se ha visto anteriormente, ya que con su producción solo es capaz de cubrir la demanda interna del país.

2.1.1.4. BENEFICIOS DE USO DE BIOETANOL

El bioetanol puede tener múltiples beneficios en diferentes ámbitos de la vida que están presentes en el día a día de cualquier persona. Algunos de ellos son los siguientes [9]:

I. PARA LA ECONOMÍA

El bioetanol incentiva la demanda de productos procedentes del campo y con ello el aumento del uso de nuevas tierras para su producción, lo cual dará lugar a la creación de nuevos puestos de trabajo evitando en parte la despoblación rural que se está dando en España en los últimos años.

II. PARA EL PAIS

La producción de bioetanol en el país evitaría las importaciones de petróleo ya que se dispondría de energía autóctona. A la hora de distribuir el bioetanol, no es necesario invertir en tecnología o infraestructuras para su suministro ya que se puede utilizar los surtidores existentes.

III. PARA EL AGRICULTOR

Generación de nuevos puestos de trabajo debido al aumento de la demanda de materias primas procedentes del campo ya que la mayor parte del etanol se obtiene de ellas. Aumento de rentas y ayudas por parte del estado que en otra situación irían destinadas a países productores de petróleo.

IV. PARA EL GANADERO Y NUESTRA ALIMENTACIÓN

El proceso de producción de bioetanol da lugar a la producción de piensos útiles para la alimentación ganadera. Estudios muestran que estos piensos tendrán mayores propiedades proteicas y menores valores de grasa, lo cual beneficia el consumo saludable de carne.

V. PARA EL MEDIO AMBIENTE

A mayores cantidades de etanol mezclado con gasolina, se ve reducidas las emisiones de contaminantes al ambiente. Se ha demostrado que con el paso del uso de E5 a E10, las emisiones de NO_x se reducen en un 34%, el HC en un 60% y las partículas en más de un 90%.

2.1.2. HIDRÓGENO

El hidrógeno fue descubierto en el año 1799 por Henry Cavendish y es el primer elemento químico de la tabla periódica. Se trata del elemento químico más ligero conocido hasta la actualidad y el más abundante, pero para hacer uso de él no puede tomarse directamente de la naturaleza ya que aparece combinado con otros elementos, sino que es necesario fabricarlo.

Las principales propiedades hidrógeno aparecen en la Tabla 4 que se presenta a continuación [10].

PROPIEDADES QUÍMICAS

- | |
|---|
| • Estado de agregación gaseoso en C.N |
| • Apariencia incoloro, inodoro e insípido |
| • Densidad 0,071g/ml |
| • Masa atómica 1,008 g/mol |
| • Punto de fusión -259,2°C |
| • Punto de ebullición -252,7°C |
| • Valencia 1 |
| • Número atómico 1 |

Tabla 4. Propiedades químicas de hidrógeno [10]

Las principales aplicaciones del hidrógeno son industriales destacando su uso en la producción de amoníaco y el refinado del petróleo. Se utiliza en ámbitos tan diferentes como puede ser la fabricación de productos cosméticos, así como en electrónica.

El hidrógeno puede utilizarse como combustible en motores de combustión interna, pero el caso que ocupa a su desarrollo actualmente es su uso en pilas de combustible debido su alta eficiencia y limpieza como se destallará más adelante.

2.1.2.1. PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

Como se ha mencionado anteriormente, no es posible hacer uso del hidrógeno tal y como aparece en la naturaleza. Este aparece combinado con oxígeno formando agua o con otros elementos como el carbono formando hidrocarburos.

Para llevar a cabo la producción de hidrógeno, existen diferentes factores influyentes en el proceso como son: las materias primas utilizadas, los procedimientos a llevar a cabo, así como las fuentes de energía empleadas

La clasificación más empleada actualmente es dependiendo de su proceso de producción siendo posible diferenciar tres tipos de hidrógeno: gris, azul y verde [11].

- **Hidrógeno gris:** A pesar de que se trata del tipo de hidrógeno más perjudicial para la atmósfera debido a sus emisiones de CO₂, es el más abundante en la producción actual de hidrógeno. Tiene su origen en la transformación de metano a vapor haciendo uso de gas natural.
- **Hidrógeno azul:** Su producción es similar a la del hidrógeno gris marcando su principal diferencia en las emisiones de CO₂. Durante la producción de hidrógeno azul, se utilizan metodologías de captación de CO₂, evitando emitir dicho compuesto a la atmósfera.
- **Hidrógeno verde:** Tiene su origen en las energías renovables siendo así su producción la más limpia conocida actualmente evitando emitir partículas de CO₂ a la atmósfera. El foco de desarrollo de cara al futuro está puesto en este tipo de hidrógeno

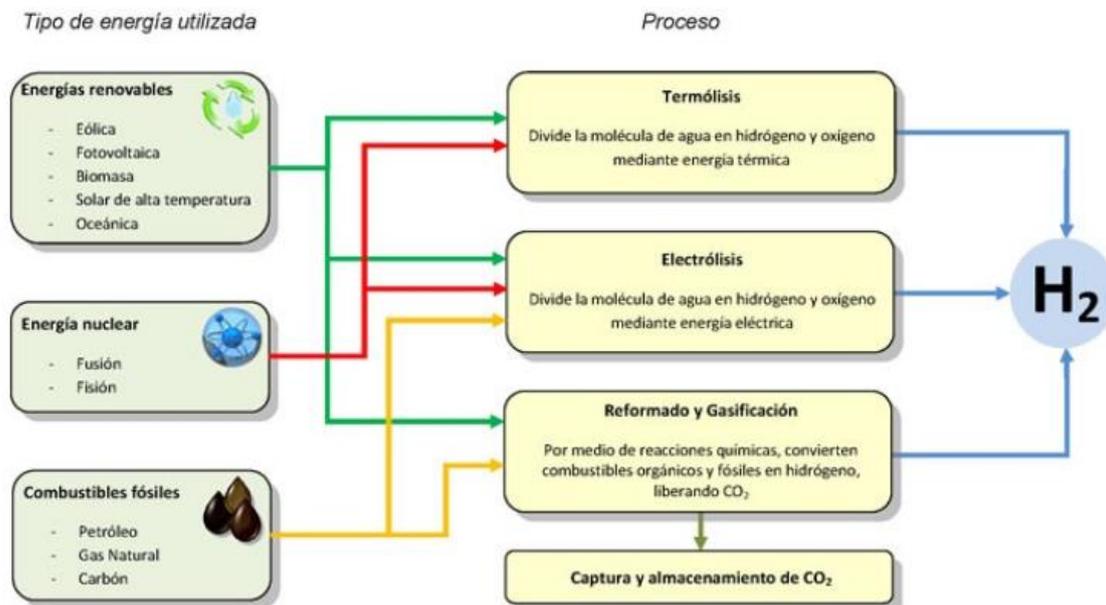


Figura 4. Tipos de energías utilizadas y tipos de procesos realizados para la producción de hidrógeno.[11]

2.1.2.2. EL HIDRÓGENO EN LA ACTUALIDAD

Actualmente, como se ha explicado en la introducción de este trabajo, el uso de otro tipo de combustibles como es el hidrógeno es debido una mayor preocupación por el cambio climático y las duras restricciones en las leyes de emisiones contaminantes haciendo especial mención a las emisiones de carbono.

Puede decirse que el hidrógeno es el combustible por excelencia en el camino a conseguir una mayor descarbonización sin perder de vista una alta eficiencia energética. Se trata de un elemento capaz de almacenar una gran cantidad de energía en relación con su masa, pero su principal desventaja para su desarrollo en

la actualidad aparece en su baja densidad energética, es decir, ocupa mucho espacio en comparación con la energía que es capaz de contener. Para hacer uso de él, es necesario comprimirlo.

No es posible hablar de la situación del hidrógeno en la actualidad sin mencionar las pilas de combustible. Se trata de un dispositivo electroquímico capaz de transformar energía química en eléctrica de forma directa a partir de una reacción química suministrando corriente continua a un circuito externo. En este caso existe un combustible que será el hidrógeno y un comburente que en la mayoría de los casos será oxígeno [11].

Sus tres partes principales son:

- **Electrodo negativo (ánodo):** en él se oxida el combustible generando electrones.
- **Electrodo positivo (cátodo):** en él se produce una reacción de reducción del oxidante de tal forma que este es capaz de detectar los electrones que circulan por el circuito externo.
- **Electrolitos:** se sitúan entre los electrodos permitiendo el tránsito de iones entre el ánodo y el cátodo.

A diferencia de las baterías, no tienen capacidad límite para almacenar energía ya que los reactivos son inagotables.

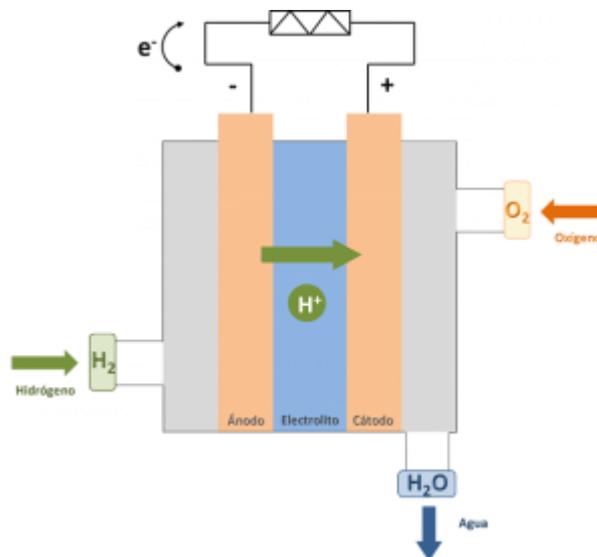


Figura 5. Esquema de funcionamiento de las pilas de combustible [11].

Los principales focos de desarrollo en el hidrógeno como combustible de cara al futuro, están puestos en el desarrollo de las pilas de combustible con el fin de hacer uso de ellas en la industria del transporte, la producción de una mayor cantidad de hidrógeno verde y el desafío que supone el gran volumen que ocupan para hacer uso de él.

2.2. PROCESO DE COMBUSTIÓN

El proceso de combustión es conocido generalmente por tratarse de una reacción química exotérmica en la que una serie de elementos químicos, se ponen en contacto con oxígeno produciéndose la oxidación de estos a los que se denomina reactivos de la combustión. El resultado da lugar a una serie de nuevos elementos químicos llamados productos de la combustión liberando así energía térmica.

Realmente, la combustión se trata de un proceso más complejo. En primer lugar, cabe destacar que no existe una única reacción química que genere productos de la combustión, si no varias, aunque si es cierto que una de ellas será la reacción dominante como se estudiará en el Capítulo 3.

De relevante importancia es el tipo de llama a partir del cual se produce la combustión. Existen llamas planas y llamas esféricas que serán estudiadas en el capítulo que nos ocupa detalladamente, así como algunas de las propiedades que las caracterizan y los métodos empleados para el estudio de su desarrollo dentro de la bomba de combustión.

2.3. COMBUSTION LAMINAR PREMEZCLADA

La combustión premezclada laminar se da cuando existe una mezcla homogénea antes de dar paso al proceso de combustión. Conociendo su número de Reynolds, y teniendo en cuenta que las propiedades del flujo serán laminares, es posible cuantificar dicho parámetro.

El proceso de oxidación del combustible genera una serie de reacciones exotermas que dan lugar a la propagación de la llama. El volumen ocupado por la llama premezclada presenta una concentración de reactivos (s_q) que disminuye a medida que avanza la combustión aumentando la concentración de productos (q). Existen dos zonas que caracterizan la llama premezclada laminar: zona de precalentamiento y zona de reacción. El gradiente de temperaturas de la llama se inicia con la temperatura de los reactivos (T_{sq}) avanzando de forma creciente hacia la temperatura de los productos (T_q).

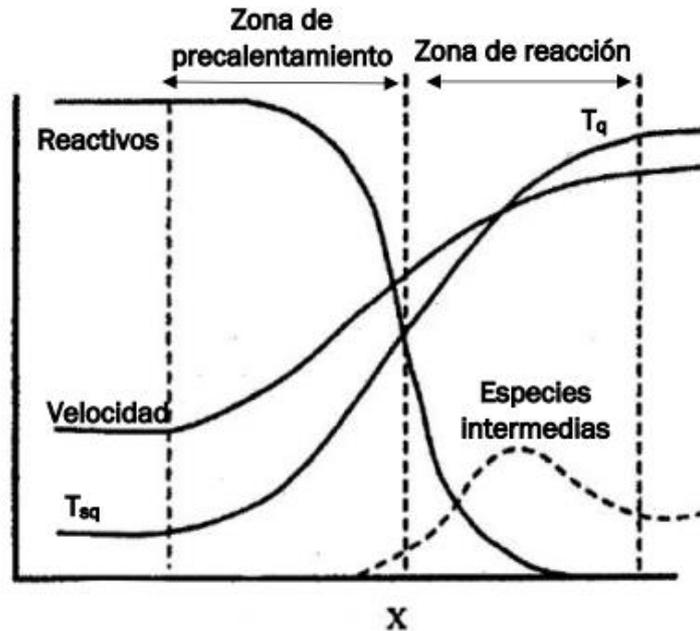


Figura 6. Esquema de llama premezclada. Evolución de la concentración de reactivos y productos y el gradiente de temperatura [12].

2.3.1. VELOCIDAD DE COMBUSTIÓN LAMINAR

La velocidad de combustión laminar (u_l) se define como la velocidad del frente de llama respecto de los reactivos. Junto con la velocidad de propagación de la llama (Sl) y la velocidad de arrastre ($Carr$), la velocidad de combustión laminar es uno de los principales parámetros utilizados para estudiar el proceso de combustión.

La suma de la velocidad de combustión y la de arrastre, da como resultado la velocidad de propagación, que se define como la velocidad del frente de llama respecto de la cámara de combustión.

$$Sl = u_l + Carr \quad \text{Ec 2.1}$$

De esta ecuación es posible deducir que la velocidad de propagación de la llama (Sl), siempre será mayor que la velocidad de combustión laminar.

Conocida la velocidad de combustión laminar en un proceso de combustión de mezcla homogénea utilizados en motores MEP, es posible desarrollar otra serie de parámetros como son los mecanismos químicos de reacción. También es posible realizar un estudio acerca de la estructura de la llama, así como estimar las emisiones generadas durante la combustión.

2.3.2. INFLUENCIA DE PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS EN LA VELOCIDAD DE COMBUSTIÓN LAMINAR

La velocidad de combustión laminar será diferente para cada proceso de combustión de mezclas aire/combustible. Los parámetros de los que depende fundamentalmente son los siguientes:

- ***Dosado de la mezcla***

Propiedad química. Relación entre la masa de combustible y la masa de aire de la mezcla. El dosado estequiométrico (F) relaciona la masa de aire que es necesaria para quemar toda la masa de combustible existente en la mezcla. Habitualmente se trabaja con dosados relativos (F_r), que es la relación entre el dosado (F) y el estequiométrico (F_e).

- ***Presión de la mezcla (P)***

Parámetro físico. La velocidad de combustión se ve disminuida cuando se produce un aumento en la presión de la mezcla. Al aumentar la presión de la mezcla, el valor de su densidad también lo hace disminuyendo el proceso de difusión. Por otra parte, cabe destacar que el intervalo de valor del exponente de la presión en la ecuación Ec 2.2, será $-0.5 < \beta < 0$.

- ***Temperatura inicial de la mezcla o de la mezcla sin quemar (T_{s0})***

Parámetro físico. Un aumento en la temperatura de la mezcla fresca conlleva un aumento en la velocidad de combustión. Los valores entre los que estará comprendido el exponente de la temperatura en la ecuación Ec 2.2 serán $1 < \alpha < 2$, es decir, al duplicar el valor de la temperatura, el valor de la velocidad de combustión laminar se incrementa entre 2 y 4 veces. El aumento de la temperatura de la mezcla sin quemar produce cambios en su densidad, lo cual conlleva una disminución de la velocidad de combustión laminar en condiciones iniciales (U_{l0})

- ***Temperatura de la llama o productos (T_q)***

Parámetro físico. Un aumento de la temperatura de los quemados o productos de la combustión supone un aumento en la velocidad de combustión laminar ya que existe un incremento de la tasa de reacción y de la difusión. Este aumento de temperatura también implica una mayor concentración de radicales libres al favorecer la disociación. La temperatura adiabática de la llama puede modificarse de forma indirecta mediante el

dosado relativo o los inertes presentes en la mezcla sin quemar, cuyos efectos se tratan en los siguientes puntos.

- **Difusividad térmica e inertes**

La existencia de gases inertes que no participan en la reacción de combustión hace que la temperatura de la llama disminuya, y por consiguiente también lo hace la velocidad de combustión laminar. Si además los inertes que se encuentran en la mezcla, tienen una baja difusividad térmica, fomentará una menor velocidad de combustión laminar.

Es posible obtener ecuaciones que relacionan dichos parámetros como es la siguiente:

$$Ul = Ulo * \left(\frac{Tsq}{Tsq,0}\right)^\alpha * \left(\frac{P}{P0}\right)^\beta \quad \text{Ec. 2.2}$$

donde Ulo es la velocidad de combustión en las condiciones iniciales $Tsq,0$ y $P0$.

Una vez conocidos los posibles valores que tomarán tanto el exponente α como β , es correcto decir que la temperatura tiene mayor influencia que la presión en la velocidad de combustión laminar.

Por supuesto, el tipo de combustible utilizado también jugará un papel importante en los resultados a obtener, lo cual da una idea acerca de las características y el comportamiento de este.

2.3.3. TASA DE STRETCH

Es conocido que las llamas reales difieren de las llamas ideales unidimensionales pudiendo presentar curvaturas, arrugamientos, etc. Existe un factor geométrico llamado stretch, definido como la expansión o estiramiento, que recoge todos estos efectos que pueden afectar las características de la llama.

Dichas deformaciones se pueden cuantificar a partir de la tasa de stretch, k :

$$k = \frac{1}{A} * \frac{dl}{dt} \quad \text{Ec. 2.3}$$

Donde A es el área del frente de llama. Las unidades de la tasa de Stretch son s^{-1} .

De la ecuación Ec 2.3, se puede deducir que para valores de $k > 1$, la llama se expande o estira, mientras que para valores de $k < 1$, la llama se encoge o comprime.

Existe una relación entre la velocidad de propagación de llama libre (S_l^0) y la velocidad de propagación de la llama a una tasa de stretch k (Sl):

$$Sl = S_l^0 - L_b * k \quad \text{Ec. 2.4}$$

L_b es parámetro conocido como longitud de Makstein que indica la influencia del stretch en la velocidad de propagación de la llama comparándola con la velocidad de propagación de la llama plana (S_l^0). Si el L_b toma valores positivos, la velocidad de propagación de la llama disminuye a medida que aumenta el stretch. Por el contrario, si L_b toma valores negativos, la velocidad de la llama aumenta a medida que lo hace el stretch. El valor de L_b dependerá de parámetros como el número de Lewis, el combustible utilizado o la energía de activación.

El valor de k disminuye a medida que avanza el proceso de combustión.

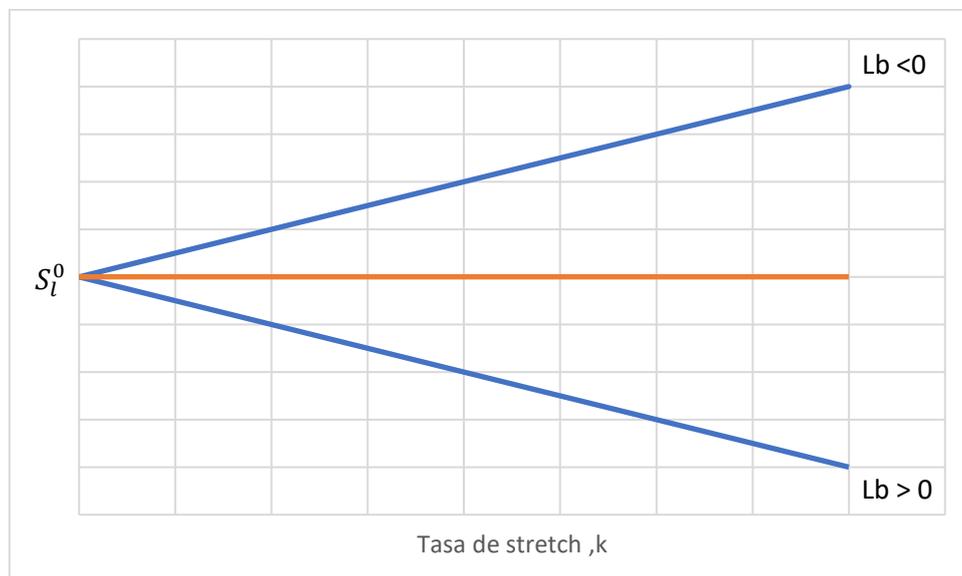


Figura 7. Variación la velocidad de propagación de la llama en función de la tasa de stretch y la longitud de Makstein.

2.3.4. MÉTODOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE COMBUSTIÓN LAMINAR

Es posible obtener valores de la velocidad de combustión laminar de un proceso de combustión a partir de métodos teóricos y experimentales.

Es posible clasificarlas dependiendo si trabajan con llamas estacionarias o llamas que se propagan libremente para la obtención de la velocidad de combustión.

2.3.4.1. MÉTODOS EXPERIMENTALES

Existe un amplio abanico de posibilidades a la hora de trabajar con métodos experimentales para la determinación de la velocidad de combustión laminar. Entre los métodos desarrollados a lo largo de la historia destacan:

- Métodos que utilizan llamas planas estabilizadas en un flujo divergente
- Métodos que emplean un quemador
- Método del tubo de llama
- Métodos que emplean una bomba a volumen constante

Es posible clasificarlas dependiendo si trabajan con llamas estacionarias o llamas que se propagan libremente para la obtención de la velocidad de combustión.

Tanto los métodos de flujo divergente como los que emplean un quemador, basarán su experimentación en el uso de llamas estacionarias. El método del tubo de llama y aquellos que emplean una bomba a volumen constante, trabajarán con llamas que se propagan libremente.

En el presente trabajo, únicamente serán explicados detalladamente los métodos que emplean una bomba a volumen constante ya que son los utilizados en el laboratorio de Motores y Máquinas térmicas de la Universidad de Valladolid. Más concretamente, desarrollan sus experimentos con una bomba cilíndrica a volumen constante. Para obtener información más detallada acerca del resto de métodos experimentales nombrados es posible acceder al TFM desarrollado por D.Iglesias [13]

- MÉTODOS EXPERIMENTALES A PARTIR DE BOMBA A VOLUMEN CONSTANTE

Son métodos cuya finalidad es medir velocidades de combustión laminar basando su funcionamiento en la deflagración de una mezcla de combustible que se encuentra en el interior de una cámara de volumen constante. Dicha cámara puede ser esférica o cilíndrica, presentando cada una de ellas unas ciertas ventajas y desventajas dependiendo de la medición que se desee realizar.

Una vez introducida la mezcla en la bomba, se hace saltar la chispa en el centro geométrico del volumen ocupado por esta, dando lugar al inicio de la combustión. Se produce un frente de llama que irá avanzando hacia la mezcla fresca hasta chocar con las paredes de la bomba, momento en el cual termina el proceso de combustión.

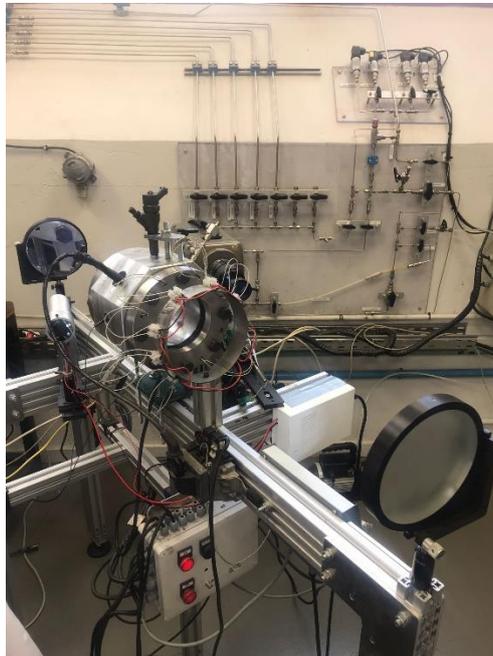


Ilustración 1. Instalación de la bomba de combustible a volumen constante del Laboratorio de Motores y Máquinas térmicas de la Uva.

- ***Medición de la presión en una bomba de volumen constante***

Esta metodología basa su funcionamiento en el registro de la presión instantánea dentro de la cámara de combustión a volumen constante. Posteriormente se procede al tratamiento de los datos obtenidos con el modelo de diagnóstico de dos zonas, ya que no es inmediata la relación que existe entre la presión medida y la velocidad de combustión laminar.

El modelo de dos zonas divide el volumen ocupado por la mezcla en zona de productos quemados y una zona de inquemados. Basa su funcionamiento en el uso de ecuaciones de conservación termodinámicas aplicadas a cada una de las zonas. Un desarrollo elaborado de dichas ecuaciones aplicadas por este modelo puede encontrarse en el trabajo realizado por A. Hornillos [14]

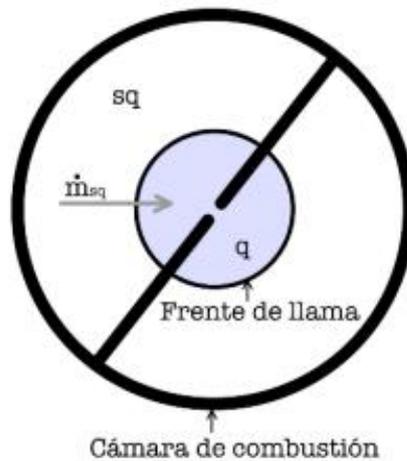


Figura 8. Esquema representativo del modelo de dos zonas [15].

Es necesario aplicar una serie de hipótesis que son:

- Zonas con temperatura y composición química uniformes.
- Presión uniforme e igual en ambas zonas
- El frente de llama es una superficie esférica centrada en la bujía.
- Comportamiento de gas ideal en ambas zonas.
- No es considerada la transferencia de calor a las paredes ni entre zonas.
- Solo se tendrá en cuenta el flujo másico transferido de la zona de sin quemados a la zona de productos quemados.

- **Registro de imágenes durante la combustión**

Haciendo uso de una bomba a volumen constante con acceso óptico, se toman una serie de fotogramas en varios instantes del proceso de combustión, de forma que se obtiene un registro del radio del frente de llama con respecto al tiempo. Las imágenes serán tratadas posteriormente a través de un software adecuado como puede ser Matlab.

El laboratorio de motores y máquinas térmicas de la Universidad de Valladolid utiliza en sus experimentos la metodología Schlieren, la cual basa su funcionamiento en la diferencia de densidades que existen entre la mezcla quemada y la mezcla fresca en la cámara de combustión.

Para hacer uso de esta metodología, la instalación contará con un láser cuya función es generar un haz de luz que será recibido por un espejo cóncavo colimador. Desde allí, los rayos de luz serán enviados perpendicularmente a la cámara de combustión llegando hasta un segundo espejo cóncavo cuya

función es reflejar dichos rayos y dirigirlos hacia el filo. El filo se encarga de eliminar las radiaciones de fondo. En último lugar, la cámara de alta velocidad capta el haz de luz recogiendo imágenes de los rayos desviados en el proceso de combustión. Todos los elementos irán colocados en una configuración llamada en "Z" con el fin de ocupar el menor espacio posible.

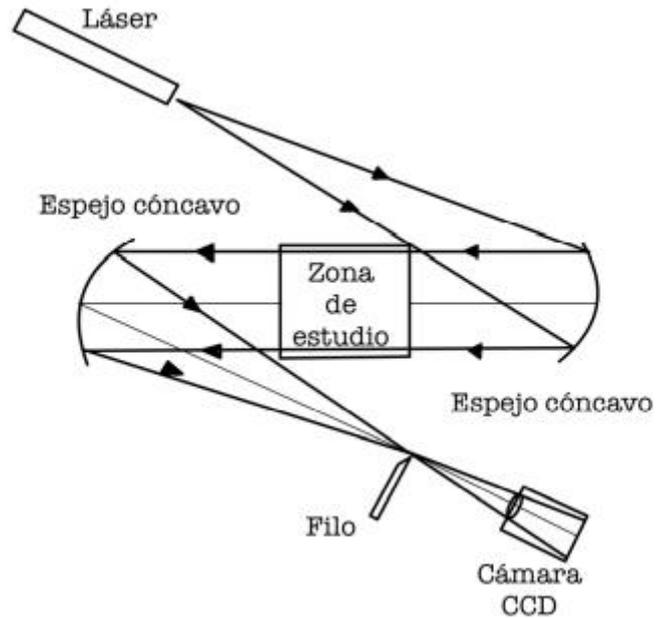


Figura 9. Esquema de la instalación utilizada para el registro de imágenes durante la combustión [15].

En la Figura 10, se presenta un breve esquema de las dos metodologías explicadas anteriormente en el laboratorio de Motores y Máquinas Térmicas de la Universidad de Valladolid.

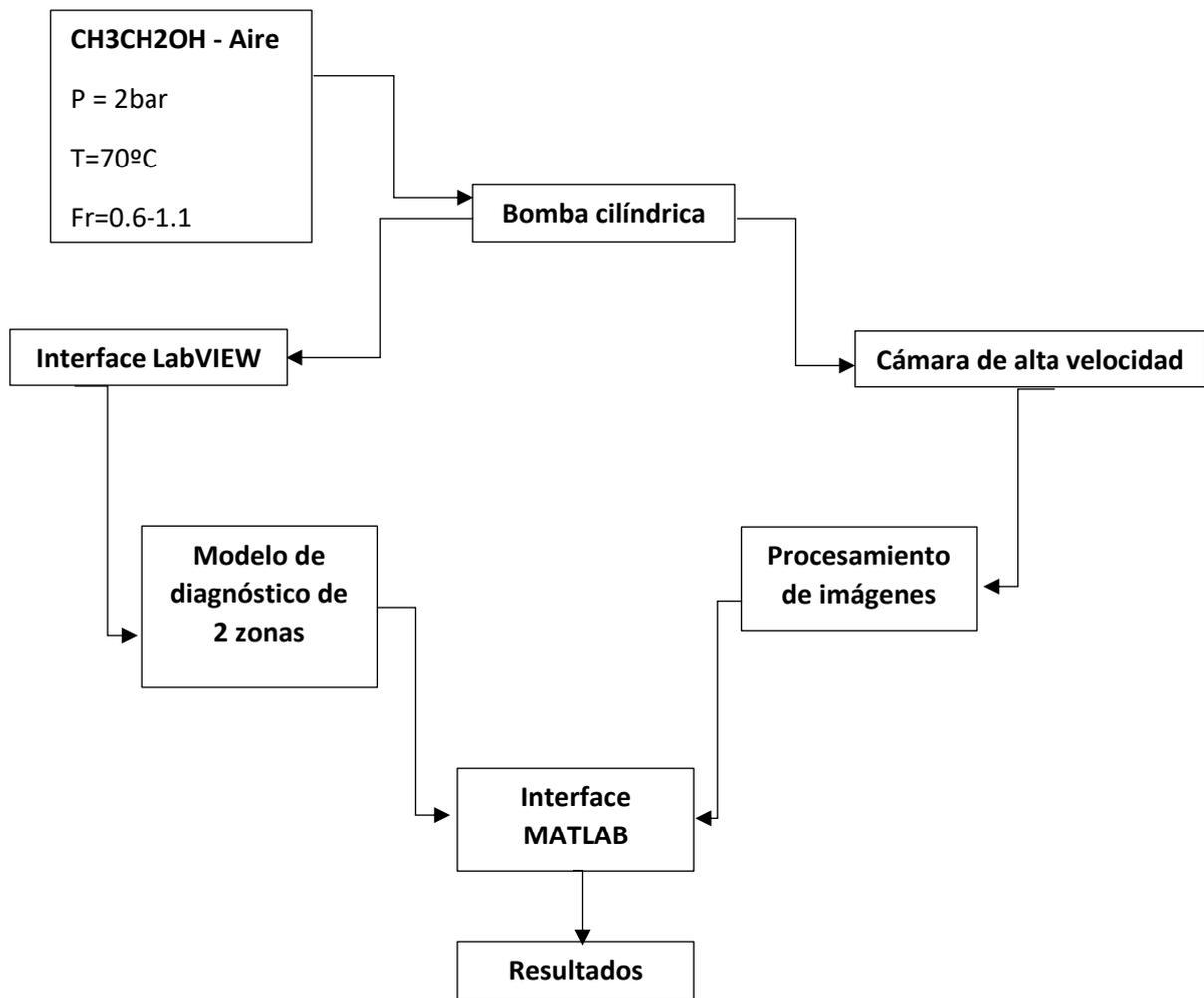


Figura 10. Esquema de las dos metodologías explicadas anteriormente en el laboratorio de Motores y Máquinas Térmicas de la Universidad de Valladolid.

2.3.4.2. MÉTODO TEÓRICO A PARTIR DE MODELADO CINÉTICO

La cinética química se encarga del estudio de las velocidades de las reacciones químicas y de los mecanismos que dan lugar a ellas.

El estudio de un proceso de combustión a partir de modelos cinéticos es de gran ayuda a la hora de verificar los resultados obtenidos a partir de métodos experimentales. Es interesante destacar la gran eficiencia tanto económica como temporal que proporciona el uso de esta metodología. Actualmente, existe gran variedad de software que permiten el modelado cinético, basando todos ellos su funcionamiento en la resolución de sistemas de ecuaciones complejos a través del uso de códigos computacionales y mecanismos de reacción. A continuación, se define cada una de estas herramientas.

- Códigos computacionales

Se denomina código computacional, al conjunto de líneas que definen los pasos a seguir por el software utilizado para ejecutar correctamente un programa.

Para el caso del modelado cinético, se han desarrollado una gran cantidad de códigos computacionales cuya finalidad es la resolución de una serie de ecuaciones que permiten conocer la estructura y propiedades de las llamas de manera objetiva. Actualmente, el código computacional de referencia en ámbito de la combustión es CHEMKIN-PRO. Destaca por su facilidad de realizar cálculos complejos de forma rápida y precisa, lo cual permite obtener datos tanto de la combustión como de las emisiones. En el caso del trabajo que nos ocupa, el software a utilizar será CANTERA. Se trata de una herramienta libre capaz de resolver problemas en flujos laminares. Se puede hacer uso de las herramientas que ofrece este software desde Python, Matlab o aplicaciones escritas en lenguaje C/C++. La definición del software CANTERA será desarrollada más ampliamente en el siguiente capítulo.

- Mecanismos de reacción

Los mecanismos cinéticos describen los procesos químicos a nivel molecular, es decir, la forma en que los reactivos se transforman en productos. Estos mecanismos contienen un gran número de especies y reacciones elementales, que variarán según las propiedades del combustible empleado en el estudio que se quiera realizar. Cada una de las reacciones elementales, lleva asignada una constante de velocidad que, multiplicada por la concentración de reactivos existentes, indica la velocidad de la reacción. La velocidad de un mecanismo vendrá marcada por la reacción elemental más lenta.



$$v = k_1 * [NO] * [F_2] \quad \text{Ec. 2.7}$$

Actualmente, existen técnicas capaces de reducir los mecanismos de reacción, eliminando los elementos menos influyentes en los resultados. De esta forma, se reduce el tiempo de cálculo requerido.

Los mecanismos de reacción se definen a partir de tres ficheros de entrada en el caso de CHEMKIN-PRO:

- Mecanismos de reacción: define las especies y reacciones del proceso.
- Datos para las propiedades de transporte: define la conductividad térmica, la viscosidad, y los coeficientes de difusión másica y térmica.
- Datos termodinámicos: define las propiedades termodinámicas de cada especie.

2.4. EMISIONES CONTAMINANTES

Como ya se ha mencionado anteriormente, uno de los principales problemas de la combustión de motores MEP, es la contaminación química que produce. A lo largo de los años, en Europa se han ido desarrollando una serie de normativas anticontaminación cuyo objetivo es definir unos límites en las emisiones de NO_x, HC y CO. Actualmente, la normativa en vigor es la Euro 6, siendo reemplazada según lo previsto por la Euro7 en el año 2023, esta última aún más restrictiva que la anterior. Este es otro de los motivos que llevan a desarrollar este trabajo y el estudio de biocombustibles como es bioetanol.

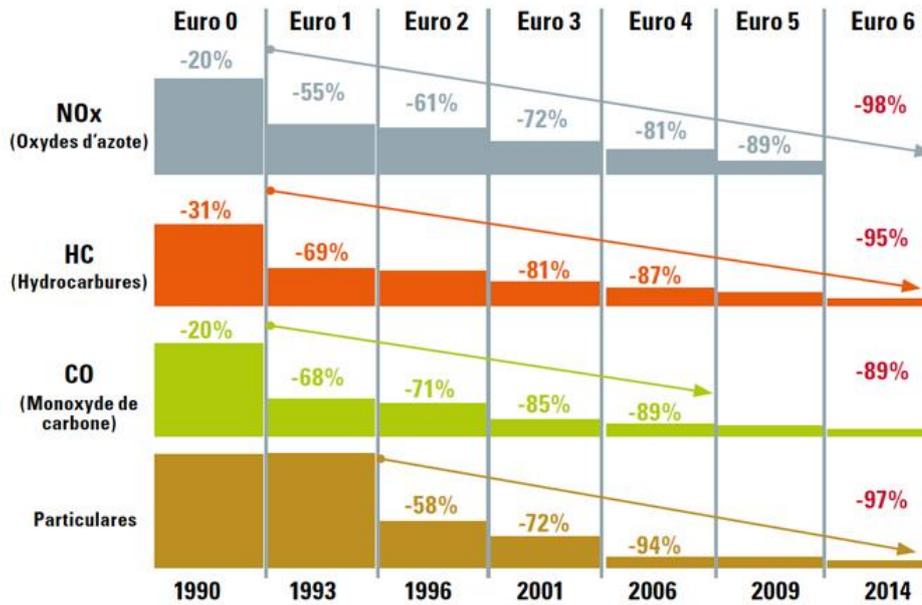


Figura 11. Evolución de las emisiones contaminantes según la normativa Euro desde 1990 hasta 2014.

Las principales emisiones contaminantes que serán objeto de estudio en el presente trabajo serán CO, CO₂, NO_x, OH y C₂H₂ [16].

CO₂: El dióxido de carbono es actualmente el gas de efecto invernadero más abundante. Es un gas incoloro e inodoro. Se utiliza principalmente como refrigerante o para fabricar otras sustancias químicas entre otros.

CO: El monóxido de carbono es el contaminante con mayores efectos negativos sobre la salud ya que es venenoso. La inhalación durante un tiempo prolongado de aire con un 0,3% de CO, puede producir la muerte. Aparece generalmente cuando no hay suficiente cantidad de O₂, es decir, en mezclas ricas, impidiendo la conversión a CO₂.

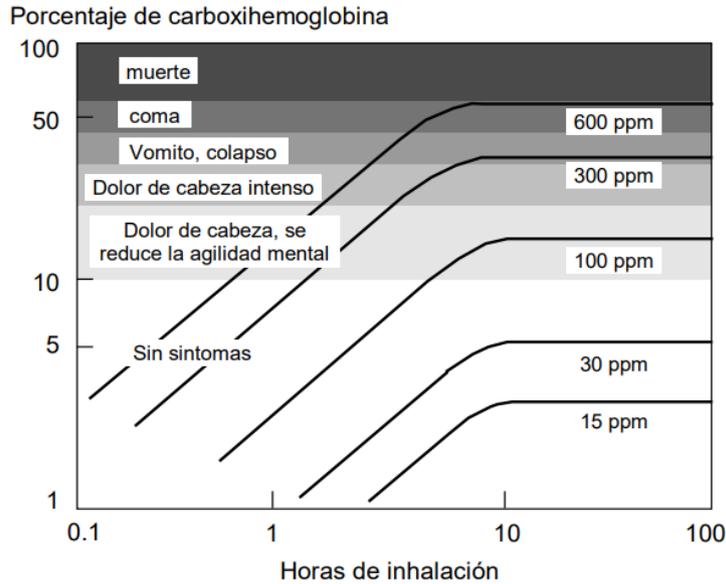


Figura 12. Efectos sobre la salud en función del tiempo de inhalación y el porcentaje de CO inhalado [16].

NO_x: Los óxidos de nitrógeno aparecen cuando coexisten a altas temperaturas oxígeno y nitrógeno. En presencia de agua, forma ácido nítrico produciendo lluvia ácida. La emisión de NO_x contribuye a la destrucción de la capa de ozono y a la formación de smog fotoquímico. Provoca problemas respiratorios. En el caso del estudio que nos acoge, ni si quiera se tendrán en cuenta las emisiones de NO_x ya que las temperaturas en dicho proceso de combustión no son suficientes como para generarlos en cantidades importantes.

OH: Se trata de una molécula formada por un átomo de hidrógeno y uno de oxígeno. Es uno de los gases más reactivos de la atmósfera. Se forma cuando los rayos ultravioletas reaccionan con el vapor de agua (H₂O) y el ozono (O₃) en la atmósfera.

C₂H₂: El acetileno es un hidrocarburo altamente inflamable. Al incendiarse, genera una serie de gases tóxicos intervinientes en la contaminación ambiental. Este hidrocarburo es de importancia en el presente trabajo debido a que es precursor del soot. Es cierto que suele generarse en cantidades prácticamente despreciables en el proceso de combustión de etanol.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA EMPLEADA

3. METODOLOGÍA EMPLEADA

En el Capítulo 3, se procede a realizar una definición más amplia de la metodología utilizada para la obtención de resultados del presente trabajo. Para ello, se emplea tanto el modelado cinético haciendo uso del software Cantera, así como el diseño experimental a partir de STATGRAPHICS.

3.1. MODELADO CINÉTICO

3.1.1. DEFINICIÓN DE CANTERA

El software utilizado para el desarrollo de este trabajo será Cantera [17].

Cantera es un software de código abierto capaz de resolver a través de sus herramientas problemas relacionados con la termodinámica, procesos de transporte y cinética química en flujos laminares. Generalmente sus aplicaciones incluyen combustión, celdas de combustible, detonación, etc.

Entre otras cosas, se puede utilizar para:

- Evaluar las propiedades termodinámicas y de transporte de las mezclas
- Calcular el equilibrio químico
- Evaluar las tasas de producción química de las especies
- Realizar simulaciones cinéticas con grandes mecanismos de reacción
- Simular llamas unidimensionales
- Realizar análisis de la ruta de reacción
- Crear simulaciones de procesos utilizando redes de reactores agitados
- Modelar fluidos no ideales

Las ventajas que presenta la elección de este software son varias. En primer lugar, ofrece la mayoría de las funciones de C++ pero el entorno de trabajo es más sencillo y flexible a la hora de hacer uso de él. Cabe destacar que es un software muy utilizado actualmente por lo que existe una gran cantidad de información acerca de él, así como numerosas mezclas de las que se puede hacer uso facilitando gran parte del trabajo.

Se puede hacer uso de las funciones de este software desde Python, Matlab o aplicaciones escritas en lenguaje C/C++.

Para el desarrollo del trabajo presente, el entorno utilizado será Python. Más concretamente, el entorno de trabajo utilizado será Spyder [18]. Para trabajar en dicho entorno, será necesario el uso de módulos incorporados en el código a ejecutar. Los módulos principales serán:

- CANTERA: contiene toda la información acerca de los mecanismos y las especies que interactúan.
- NumPy: encargado de las funciones matemáticas
- Matplotlib: útil en la representación de resultados gráficamente

- Csv: necesario para exportar los resultados en formato csv y posteriormente interpretarlos en formato XLSX.

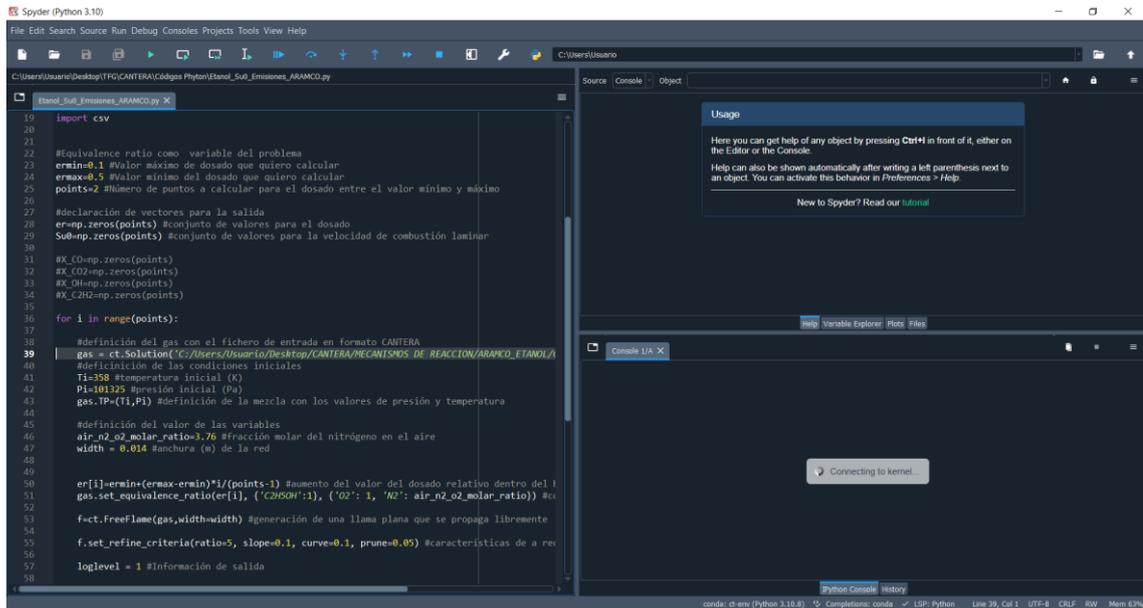


Figura 13. Captura de pantalla del entorno de trabajo Spyder utilizado durante la realización del estudio basado en el modelado cinético [18].

3.1.2. DATOS DE ENTRADA EN CANTERA

3.1.2.1. CONVERSIÓN DE CHEMKIN A CANTERA

Uno de los principales problemas del uso de CANTERA, es que trabaja con un formato propio a la hora de representar e interpretar los mecanismos de reacción. La gran mayoría de mecanismos de reacción actualmente utilizados, se encuentran en formato CHEMKIN, como es este caso. Como ya ha sido comentado anteriormente, los mecanismos de reacción se definen en tres ficheros que contienen información acerca de los datos termodinámicos, los datos de transporte y las reacciones y especies intervinientes. Para poder trabajar con ellos en formato CANTERA, será necesario transformarlos en un único archivo a través del convertidor CloudFrame [19].

```

<?xml version="1.0"?>
<ctml>
  <validate species="yes" reactions="yes"/>
  <!-- phase gas -->
  <phase id="gas" dim="3">
    <elementArray datasrc="elements.xml">C H N O Ar He</elementArray>
    <speciesArray datasrc="#species_data">
      H          H2          O          O2          OH
      OH*        H2O         N2         HO2         H2O2
      AR         CO          CO2        CH2O        HCO
      HO2CHO     HCOH       O2CHO     HOCHO       OCHO
      HOCH2O2H  HOCH2O2  OCH2O2H  HOCH2O      CH3OH
      CH2OH     CH3O         CH3O2H   CH3O2       CH4
      CH3       CH2         CH2(S)   C           CH
      CH*       C2H6     C2H5     C2H4       C2H3
      C2H2     C2H         CH3CHO  C2H3OH    C2H2OH
      CH3CO   CH2CHO     O2CH2CHO HO2CH2CO  CH2CO
      HCCO    HCCOH     CH3CO3H CH3CO3    CH3CO2
      C2H5OH  C2H5O     PC2H4OH SC2H4OH   O2C2H4OH
      C2H5O2H C2H5O2    C2H4O2H  C2H4O1-2  C2H3O1-2
      CH3COCH3 CH3COCH2  CH3COCH2O2 C3KET21   C2H3CHO
      C2H3CO   C2H5CHO   C2H5CO   CH3OCH3   CH3OCH2
      CH3OCH2O2 CH2OCH2O2H CH3OCH2O2H CH3OCH2O  O2CH2OCH2O2H
      HO2CH2O2CHO OCH2O2CHO HOCH2O2CO CH3OCHO   CH3OCO
      CH2OCHO   HE         C3H8     IC3H7     NC3H7
      C3H6      C3H5-A    C3H5-S  C3H5-T   C3H4-P
      C3H4-A    C3H3      C3H5O   C3H6OOH1-2 C3H6OOH1-3
      CC3H4     H2CC      C3*CC*CC*O C*CC*CCJ*O C3*CC*O
      C*CC*CCJ C*CC*CC   C*CC*CCOH HOC*CC*O   HOC*CCJ*O
      H2CCC(S)  #CC*CCJ  HOCO</speciesArray>
    <reactionArray datasrc="#reaction_data"/>
    <state>
      <temperature units="K">300.0</temperature>
      <pressure units="Pa">101325.0</pressure>
    </state>
    <thermo model="IdealGas"/>
    <kinetics model="GasKinetics"/>
    <transport model="Mix"/>
  </phase>

```

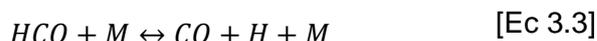
Figura 14. Captura de pantalla del fichero de entrada del software CANTERA en formato .XML. convertido de los archivos de entrada en formato .TXT de ARAMCO 1.3 a través de Cloudflame.

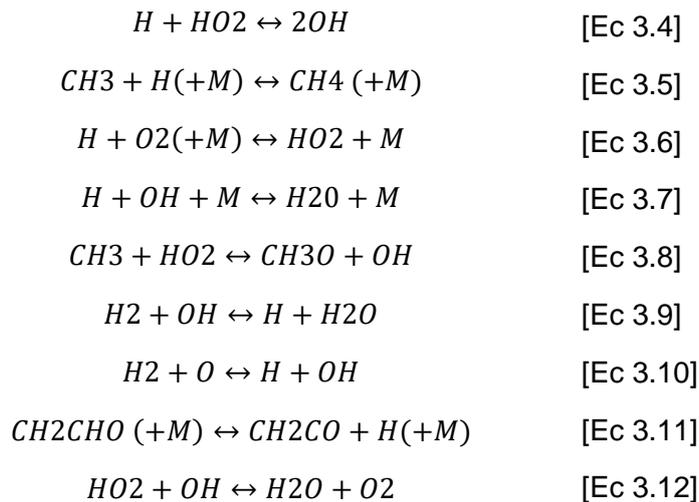
3.1.2.2. MECANISMOS DE REACCIÓN EMPLEADOS EN EL ESTUDIO DE ETANOL

Existe gran variedad de mecanismos de reacción a los que acceder de forma sencilla para el estudio de combustibles tanto en estado líquido como gaseoso. En el caso del trabajo que nos ocupa, los mecanismos de reacción de etanol con los que se trabajará serán ARAMCO 1.3 y San Diego. La fiabilidad de cada uno de los mecanismos vendrá marcada por el número de especies y reacciones que emplean para el desarrollo del proceso de combustión laminar. Un mayor número de estos supone una mayor fiabilidad del proceso, pero necesitarán mayor tiempo de desarrollo computacional.

Los mecanismos de reacción de oxidación del etanol pueden diferir entre sí dependiendo de algunos factores como son el número de reacciones y especies que se han considerado en el estudio, así como de algunos parámetros como el intervalo de presión y de temperatura aplicados.

Considerando las condiciones de presión y temperatura utilizadas en el presente trabajo (343 K y 0,2 MPa) para un dosado estequiométrico de la mezcla, las reacciones intervinientes de mayor influencia sobre los resultados de la velocidad de combustión son:





Las reacciones intervinientes, han sido obtenidas a partir de la realización de un estudio de sensibilidad que será presentado en detalle próximamente.

La letra M indica la presencia de un inerte, es decir, un elemento que no reacciona químicamente y por tanto aparece en los productos de igual forma que se encontraba en los reactivos

3.1.3. PROGRAMACIÓN EN CANTERA

En el código se definen las condiciones iniciales de presión, temperatura (líneas 32 y 33, Figura 15) y el rango de dosados relativos que se desea estudiar (líneas 16 y 17, Figura 15). Dos de estos parámetros se mantendrán constantes, y el tercero será aquel que se desea modificar dentro de un rango de valores para obtener un número concreto de puntos en ese rango. El número de puntos será marcado inicialmente a conveniencia. Para recorrer los diferentes valores del parámetro variable, será necesario crear un bucle for.

Para la definición de una llama plana que se propaga libremente, se utilizará la función Freeflame (línea 44, Figura 15).

Finalmente, los resultados de la velocidad de combustión laminar quedan recogidos en un vector Su_0 , y se exportan a formato .CSV. Para una correcta lectura y tratamiento de datos en EXCEL, será necesario convertir el archivo de formato .CSV a .XLSX.

Es posible la obtención directa de graficas a través del comando plot, pero no se pueden obtener de ellas una lectura concreta del valor de cada punto representado por lo que las gráficas del presente trabajo serán realizadas con EXCEL.

```

15
16 ermin=0.6 #Valor mínimo de dosado
17 ermax=1.2#Valor máximo del dosado
18 points=31
19
20
21
22 #declaración de vectores para la salida
23 er=np.zeros(points) #conjunto de valores para el dosado
24 Su0=np.zeros(points) #conjunto de valores para la velocidad de combustión laminar
25
26
27 for i in range(points):
28
29     #definición del gas con el fichero de entrada en formato CANTERA
30     gas = ct.Solution('C:/Users/Azucena/Desktop/CANTERA/MECANISMOS_DE_REACCION/ARAMCO_ETHANOL/CANTE
31     #definición de las condiciones iniciales
32     Ti=358 #temperatura inicial (K)
33     Pi=200000 #presión inicial (Pa)
34     gas.TP=(Ti,Pi) #definición de la mezcla con los valores de presión y temperatura
35
36     #definición del valor de las variables
37     air_n2_o2_molar_ratio=3.76 #fracción molar del nitrógeno en el aire
38     width = 0.014 #anchura (m) de la red
39
40
41     er[i]=ermin+(ermax-ermin)*i/(points-1) #aumento del valor del dosado relativo dentro del bucle
42     gas.set_equivalence_ratio(er[i], {'C2H5OH':1}, {'O2': 1, 'N2': air_n2_o2_molar_ratio}) #composi
43
44     f=ct.FreeFlame(gas,width=width) #generación de una llama plana que se propaga libremente
45
46     f.set_refine_criterias(ratio=5, slope=0.1, curve=0.1, prune=0.05) #características de a red
47
48     loglevel = 1 #Información de salida
49
50     f.solve(loglevel=loglevel, auto=True) #cálculo
51     Su0[i] = f.u[0] #vector con la velocidad de combustión laminar para cada dosado relativo
52
53

```

Figura 15. Código para la obtención de la velocidad de combustión laminar en función del dosado relativo para una mezcla C2H5OH/aire.

3.2. DISEÑO EXPERIMENTAL CON STATGRAPHICS

STATGRAPHICS Centurion [20] se trata de un programa capaz de realizar un diseño de experimentos para el análisis de una o varias variables intervinientes en un proyecto. Un diseño experimental consiste en la planificación y realización de un conjunto de pruebas o ensayos con el fin de obtener datos que más tarde serán analizados estadísticamente. A partir de dichos resultados es posible la obtención de una serie de diagramas como es el de Pareto, el cual indica la influencia de cada una de las variables en el resultado. También es capaz de relacionar las variables de entrada con la variable de salida a partir de una correlación que el propio programa nos indica.

Haciendo uso de dicho software, se ha realizado un estudio paramétrico con el fin de observar la influencia de algunas variables en la velocidad de combustión laminar, así como, en las diferentes emisiones contaminantes generadas durante el proceso de combustión, como son el CO, CO₂, OH y C₂H₂.

Para ello se ha generado un diseño factorial multinivel, que consiste en un experimento diseñado con el fin de conocer los efectos que varios factores pueden tener sobre una respuesta al variar todos ellos observando a su vez las interacciones que existen entre dichos factores.

En este caso existen 4 variables de respuesta, es decir, aquellas de las cuales se desea obtener resultados experimentales a partir de la influencia de 3 variables de entrada. Las variables respuesta del experimento que nos ocupa serán la velocidad de combustión laminar, así como las emisiones de CO, CO₂, OH y C₂H₂. Las variables de entrada serán la temperatura y presión inicial del proceso de combustión, así como el dosado relativo. Todos ellos tendrán 7 niveles por lo que se genera un factorial de 343 ejecuciones.

El objetivo de dicho estudio se basa en conocer a partir de una serie sencilla de experimentos, como sería el comportamiento en un amplio rango de valores que cubre todos los intervalos propuestos.

A continuación, se presentan en la Tabla 5 los diferentes rangos de valores utilizados para cada una de las variables.

Factores	Bajo	Alto	Niveles	Unidades
Presión	0,1	1	7	Bar
Temperatura	300	400	7	K
Dosado relativo	0,6	1,2	7	

Tabla 5. Resumen de los rangos de valores de cada uno de los factores experimentales de entrada, así como sus niveles, utilizados en el factorial que nos ocupa.

Los puntos a estudiar con el diseño experimental a realizar con Statgraphics para cada uno de los diferentes dosados relativos se presentan en la Figura 16.

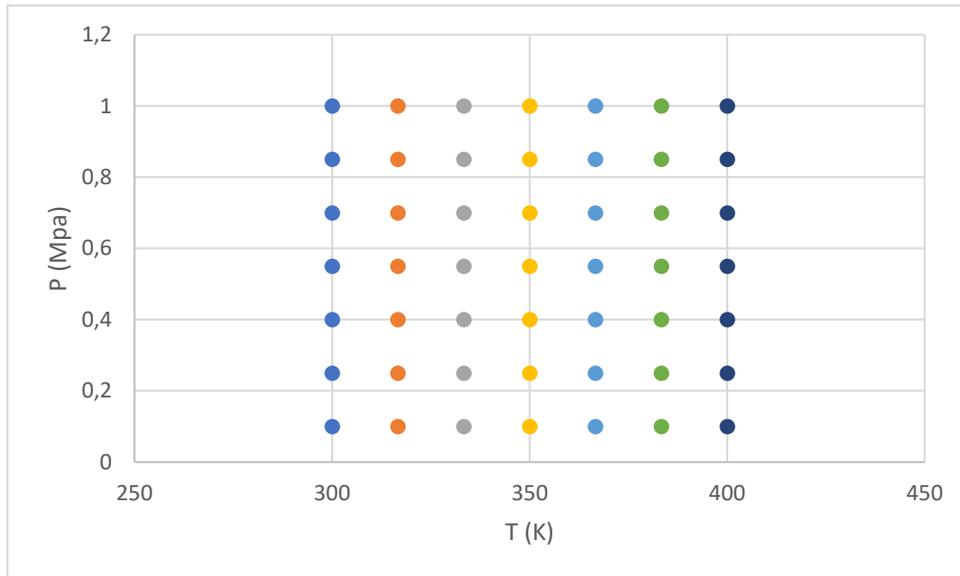


Figura 16. Puntos de estudio del diseño experimental realizado con Statgraphics, en función de la presión y temperatura inicial del proceso de combustión laminar para cada uno de los dosados a estudiar.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

4. RESULTADOS

En el capítulo que nos ocupa, se procede a la exposición de los resultados obtenidos de la experimentación con bioetanol. En primer lugar, se realizará una validación de los diferentes mecanismos de reacción posibles de utilizar a través del cálculo de las velocidades de combustión laminar en diferentes condiciones, así como una comparativa con otros autores con el fin de elegir aquel que se adecue mejor a las condiciones de trabajo de este proyecto. Se procederá a la realización de un análisis a través de CANTERA para observar cómo influyen los diferentes parámetros en la velocidad de combustión del etanol.

Además, se realizará un análisis de sensibilidad con el fin de determinar cuál es la reacción más influyente en el proceso. Finalmente, se realizará un estudio analítico haciendo uso del software STATGRAPHICS a partir de un diseño factorial que permite alcanzar una visión global de un rango más amplio de posibles condiciones iniciales en el proceso de combustión del bioetanol.

4.1. VALIDACIÓN DE EXPERIMENTOS

Como se ha mencionado anteriormente, existe gran variedad de mecanismos de reacción capaces de proporcionar resultados acerca del proceso de combustión del bioetanol. Los resultados entre unos y otros difieren en el número de reacciones y especies que utilizan al hacer uso de ellos, cuanto mayor sea el número de estos, mayor será la precisión de los resultados, pero también conllevará más carga y tiempo computacional. Otros de los factores influyentes en los resultados obtenidos con CANTERA, será el estado en que se encuentra el combustible a estudiar.

A continuación, se demostrará lo dicho a través de la realización de un mismo experimento haciendo uso de los mecanismos de reacción San Diego [21], Aramco Mech 1.3 [22] y LLNL (Lawrence Livermore National Laboratory) [23].

Las condiciones iniciales utilizadas para este experimento serán una presión de 2 bar y una temperatura de 343K. Dichas condiciones son elegidas ya que con ellas se puede ensayar fácilmente en una bomba de combustión a volumen constante, que se trata de una instalación para el estudio de llamas laminares, como lo hace Cantera.

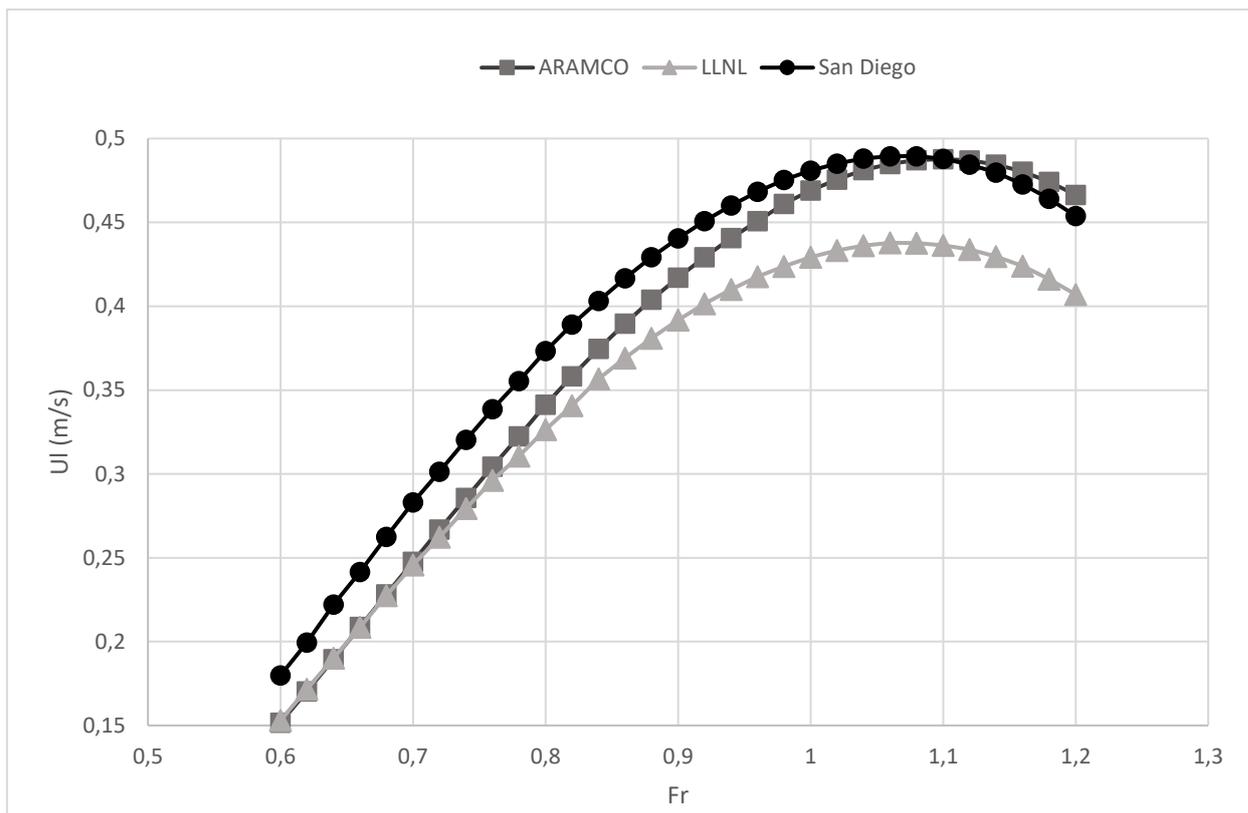


Figura 17. Comparación de los resultados obtenidos a partir de los mecanismos de reacción Aramco Mech 1.3[22], LLNL[23] y San Diego[21]

El desarrollo del trabajo se hará únicamente haciendo uso de uno de los mecanismos. Para tomar la mejor decisión y ver cuál de ellos es más fiable y adecuado al biocombustible que nos ocupa, se definen las especies y reacciones utilizadas por cada uno de ellos.

Mecanismos	Reacciones	Especies
San Diego	235	47
ARAMCO 1.3	2716	497
LLNL	383	54

Tabla 6. Número de reacciones y especies de las que hacen uso los mecanismos de reacción Aramco Mech 1.3[22], LLNL[23] y San Diego[21]

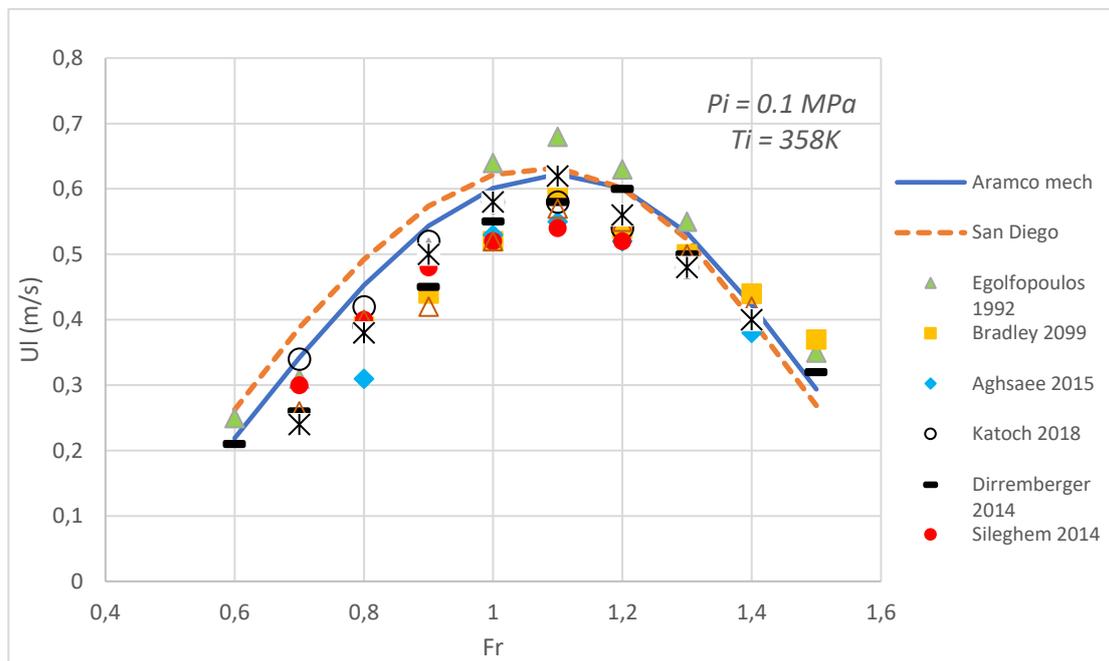
Se observa que Aramco Mech 1.3 es el mecanismo de reacción que utiliza un mayor número de reacciones siendo estas 2716 y de especies siendo 497, por lo que será el que proporcione datos más precisos, aunque su desarrollo computacional sea más complejo.

Finalmente se decide hacer uso del mecanismo de reacción Aramco Mech 1.3 en el desarrollo de todos los experimentos que se desarrollarán a lo largo de este trabajo en CANTERA.

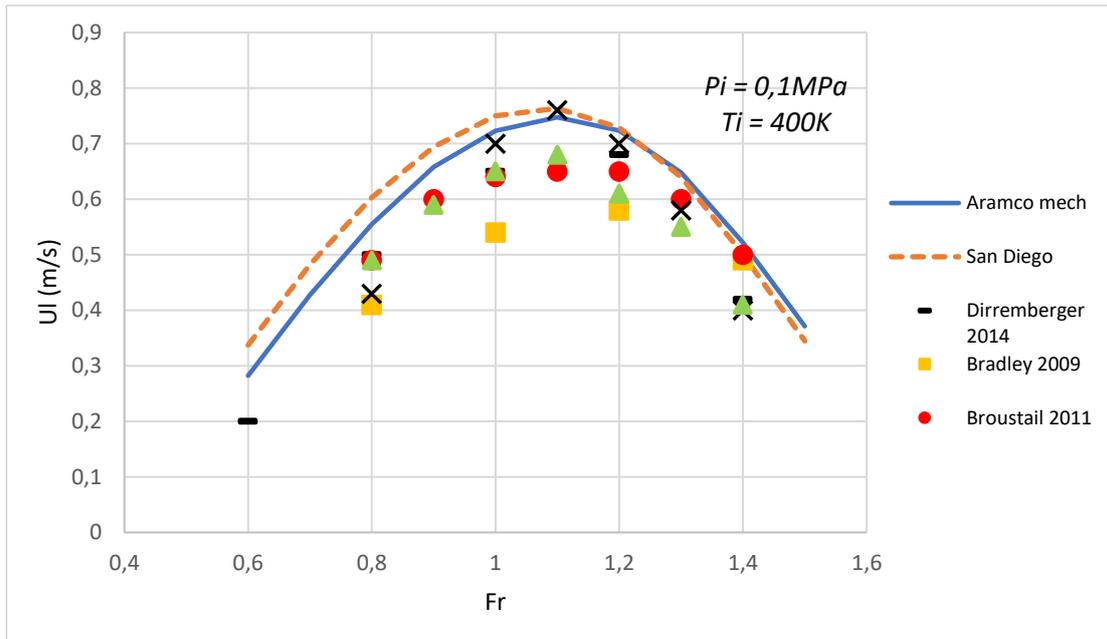
Aramco Mech 1.3 es un mecanismo cinético químico detallado recientemente desarrollado por el Centro de Química de Combustión de la Universidad de Galway y Saudi Aramco

Con el fin de asegurar que los resultados obtenidos para la velocidad de combustión laminar haciendo uso del mecanismo de reacción Aramco Mech 1.3 son adecuados, se compararán con los obtenidos por otros autores en sus artículos, concretamente con el desarrollado por Konnov et al [24] . En dicho estudio, se muestran tanto resultados obtenidos a través de métodos experimentales por otros investigadores, como por modelado cinético. En el caso que nos ocupa, se presta especial atención a estos últimos, en concreto a los realizados con Aramco Mech 1.3.

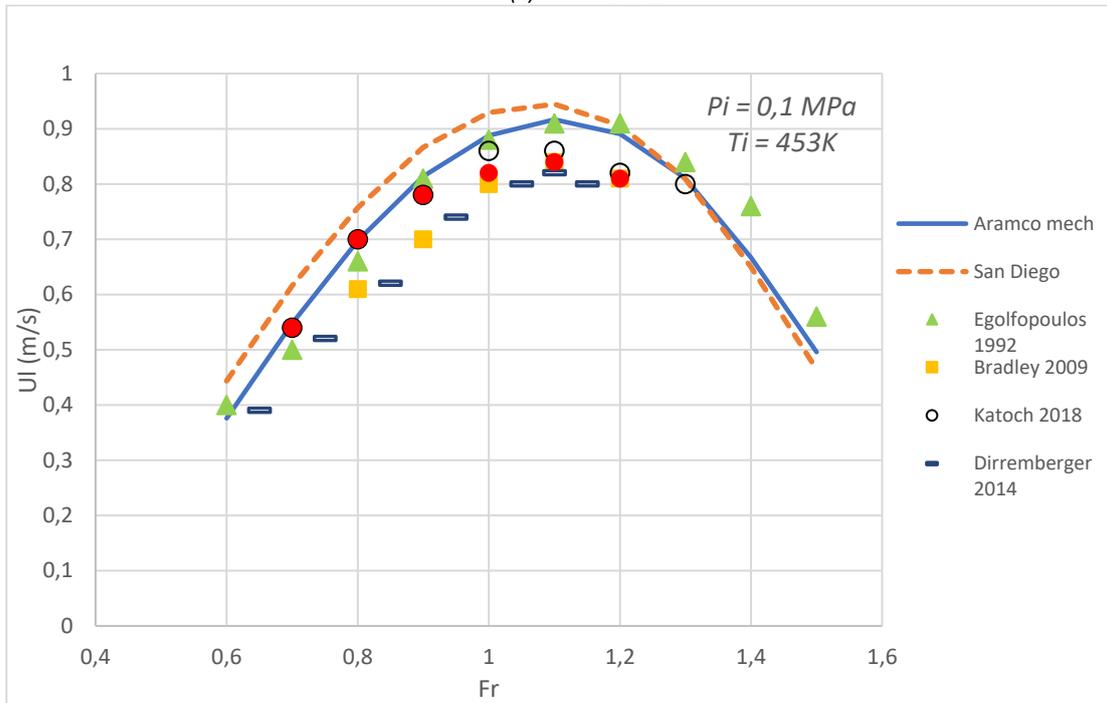
Los experimentos realizados para dicha comparación tendrán como condiciones iniciales de presión 0,1MPa para todos ellos, y temperaturas iniciales de 358K, 400K y 453 K. Es posible ampliar la información experimental utilizando otros rangos de valores y presiones y iniciales posibles en el artículo de M.B Raida, G.J Hoetmer, A.A. Konnov, J.A. van Oijen y L.P.H de Goeij [25].



(i) 358K



(ii) 400 K



(iii) 453 K

Figura 18. Velocidad de combustión de etanol frente al dosado relativo.

Cabe destacar cómo los resultados obtenidos experimentalmente por los diferentes autores, convergen más con los resultados obtenidos a partir de mecanismos cinéticos a medida que la temperatura inicial disminuye su valor, siendo los resultados más precisos los obtenidos para T_i 358K que se muestran en la Figura 2.

Los resultados obtenidos en CANTERA, toman valores ligeramente superiores a los resultados experimentales, incrementándose esta diferencia para dosado estequiométrico o ligeramente superior. Existe una excepción para los resultados obtenidos por Egolfopoulos en su estudio donde estos son mayores a los obtenidos por mecanismos cinéticos, concretamente cuando se trabaja con dosados superiores al estequiométrico. Los resultados extraídos a partir de la experimentación con el mecanismo de Aramco Mech 1.3, se adaptan mejor que los del mecanismo de San Diego a los ya obtenidos por otros autores.

4.2. ESTUDIO PARAMÉTRICO DEL ETANOL

Se procede a estudiar la variación de la velocidad de combustión laminar al hacer uso de etanol en función de la temperatura y la presión inicial del proceso, así como del dosado relativo. También se obtendrán datos de las emisiones contaminantes de CO , CO_2 , OH y C_2H_2 en función de los mismos parámetros.

Los rangos de valores establecidos entre los que variarán los diferentes parámetros a estudiar son los siguientes:

- Dosado relativo: 0,6 – 1,2
- Temperatura inicial: 300K – 400K
- Presión inicial: 0,1MPa – 0,4MPa

4.2.1. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA INICIAL DE COMBUSTIÓN EN LA VELOCIDAD DE COMBUSTIÓN LAMINAR

En primer lugar, se realizará un estudio de la influencia de la temperatura inicial del proceso de combustión sobre la velocidad de combustión laminar, fijando la presión inicial en 0,2MPa y variando el parámetro a estudiar desde 300K a 400K. A su vez se determina cómo influye la variación del dosado relativo.

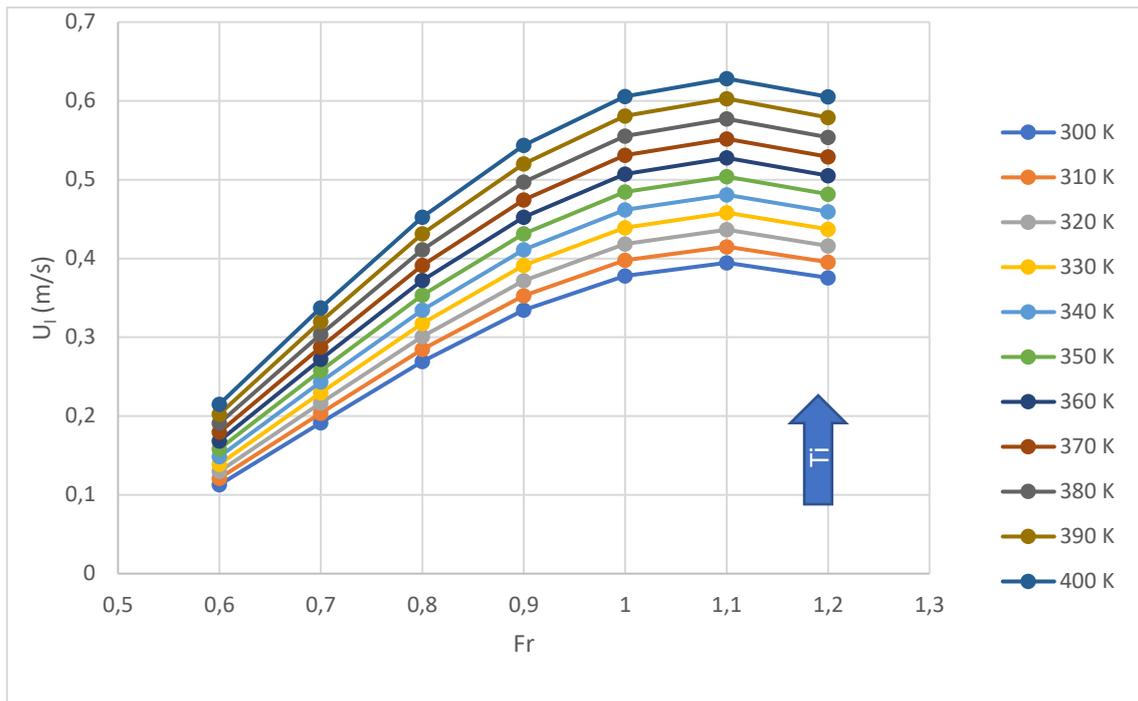


Figura 19. Estudio de la influencia de la temperatura inicial de combustión en la velocidad de combustión laminar del etanol frente al dosado relativo. $P_i=0,2\text{MPa}$.

La velocidad de combustión laminar aumenta a medida que lo hace la temperatura inicial del proceso de combustión. Un aumento de la temperatura provoca un incremento en la energía cinética de las moléculas alcanzando un mayor número de dichas moléculas la energía de activación.

Se observa que dicha velocidad de combustión laminar también aumenta a medida que lo hace el dosado relativo tomando su valor máximo para dosado relativo 1,1 sea cual sea la temperatura inicial de combustión. Dicho valor es 0,62 m/s cuando la temperatura inicial toma un valor de 400K. Una vez superado el dosado estequiométrico o valores cercanos a él, la velocidad de combustión descende ya que contamos con una mezcla demasiado rica donde no existe suficiente cantidad de oxígeno capaz de reaccionar con el combustible.

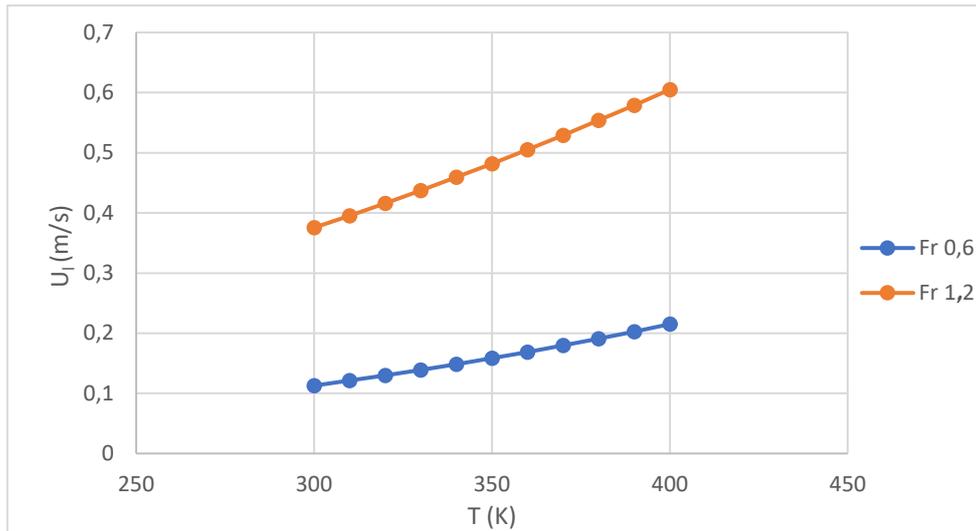
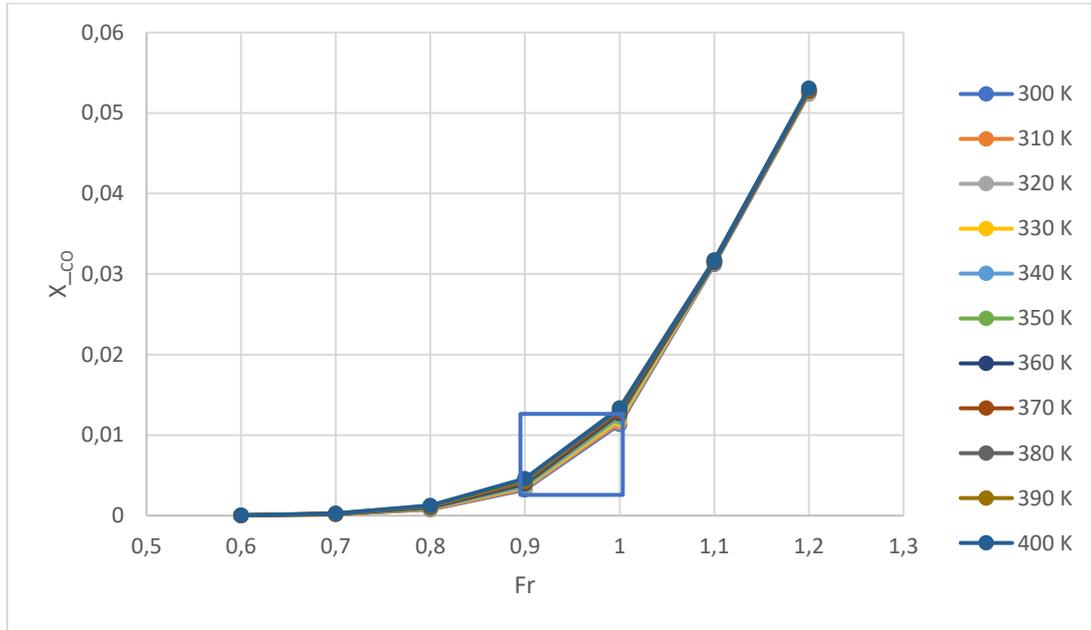


Figura 20. Velocidad de combustión laminar de etanol frente a la temperatura inicial para $Fr = 0,6$ y $Fr = 1,2$.

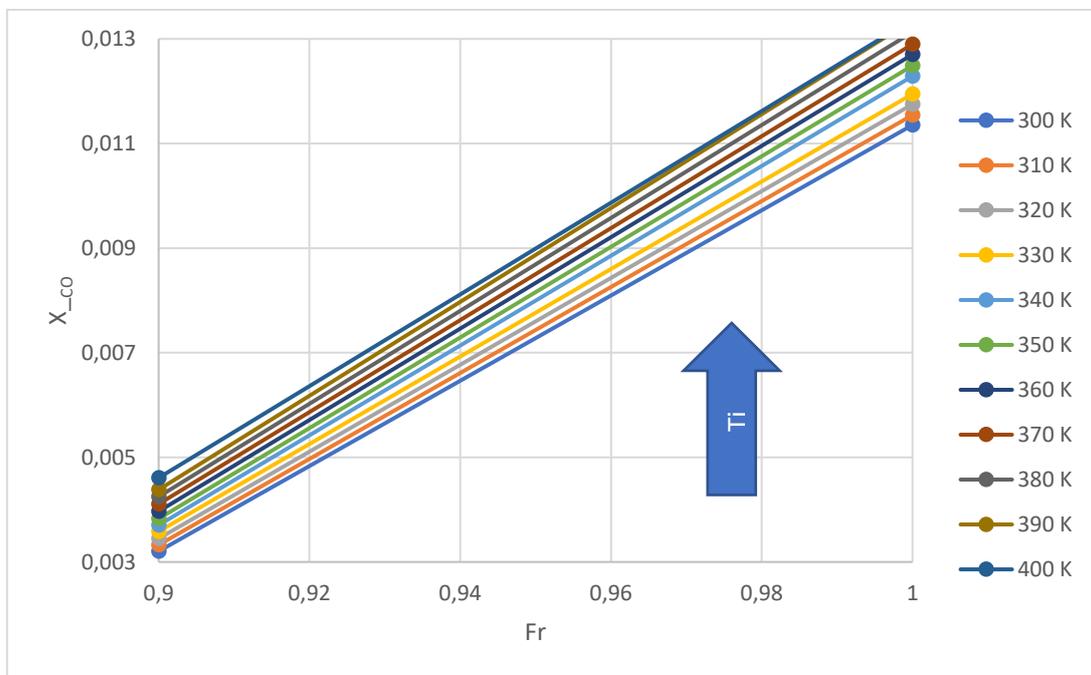
Es importante destacar cómo la variación de la velocidad de combustión laminar a medida que aumenta la temperatura inicial del proceso para un dosado relativo dado, crece de forma prácticamente lineal. A medida que aumenta el dosado relativo, también aumenta la pendiente de la gráfica debido a la presencia de mayor cantidad de reactivos.

4.2.2. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA INICIAL DE COMBUSTIÓN EN LAS DIFERENTES EMISIONES CONTAMINANTES.

A continuación, se estudia la influencia de la temperatura inicial de combustión en las diferentes emisiones contaminantes generadas durante el proceso de combustión, fijando la presión inicial en 0,2MPa.



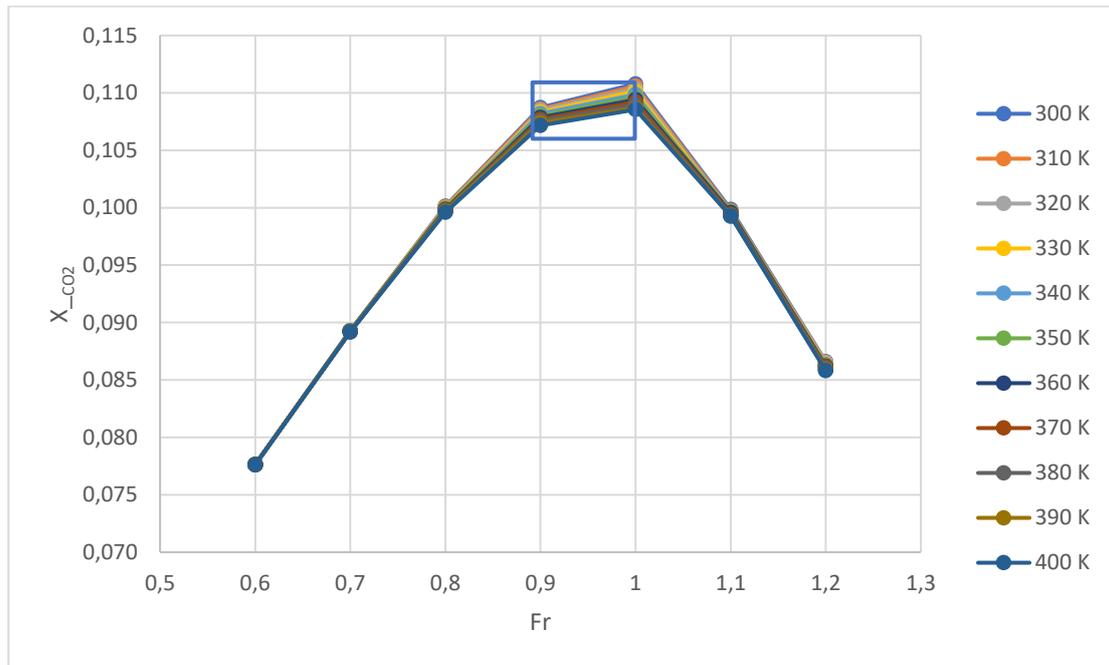
(i)



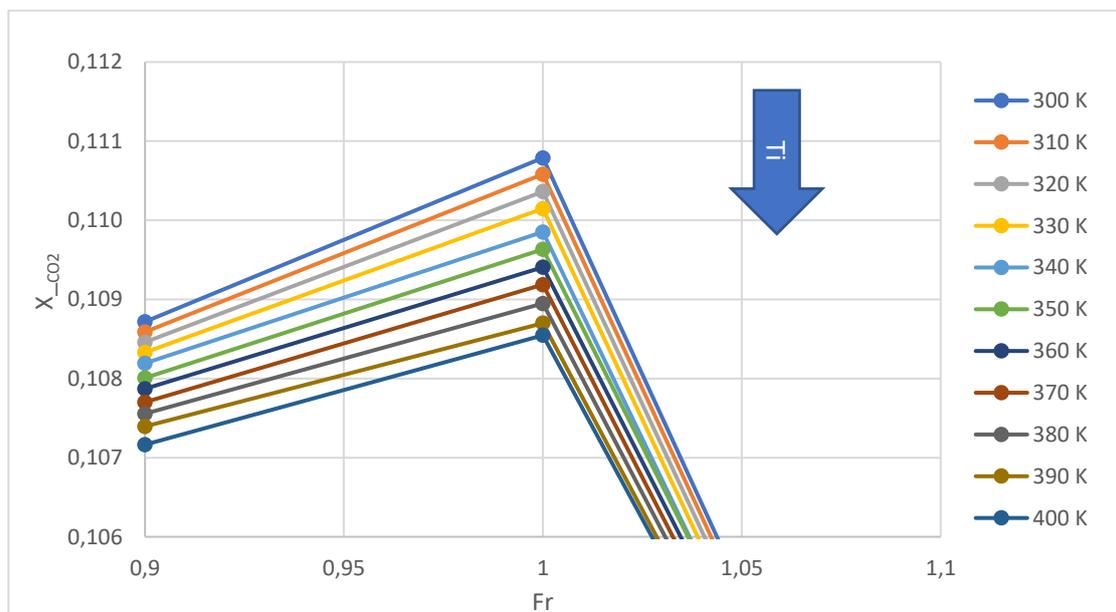
(ii) Zoom CO

Figura 21. Influencia de la temperatura inicial sobre las emisiones de CO en el proceso de combustión de etanol frente al dosado relativo. $P_i = 0,2\text{MPa}$.

Las emisiones de CO crecen a medida que lo hace la temperatura inicial de combustión laminar. Dicho crecimiento es lineal sea cual sea el dosado relativo con el que se está trabajando. En cuanto a la influencia del dosado relativo, cuando este es pobre las emisiones de CO son muy bajas y depende muy poco él. Para dosados próximos al estequiométrico, el equilibrio desplaza la reacción de descomposición del CO₂ hacia el CO incrementando las emisiones de CO de forma brusca y disminuyendo la de CO₂.



(i)



(ii) Zoom CO₂

Figura 22. Influencia de la temperatura inicial sobre las emisiones de CO₂ en el proceso de combustión de etanol frente al dosado relativo. $P_i = 0,2\text{MPa}$

Al contrario de lo ocurrido con las emisiones de CO las emisiones de CO₂ disminuyen al aumentar la temperatura inicial de combustión.

Las emisiones de CO₂ se ven incrementadas a medida que lo hace el dosado relativo hasta alcanzar su máximo para dosado estequiométrico sea cual sea la temperatura inicial de combustión. Posteriormente, comienzan a disminuir los niveles de CO₂ debido a que para dosados próximos al estequiométrico, el equilibrio desplaza la reacción de descomposición del CO₂ hacia el CO como se explicó anteriormente.

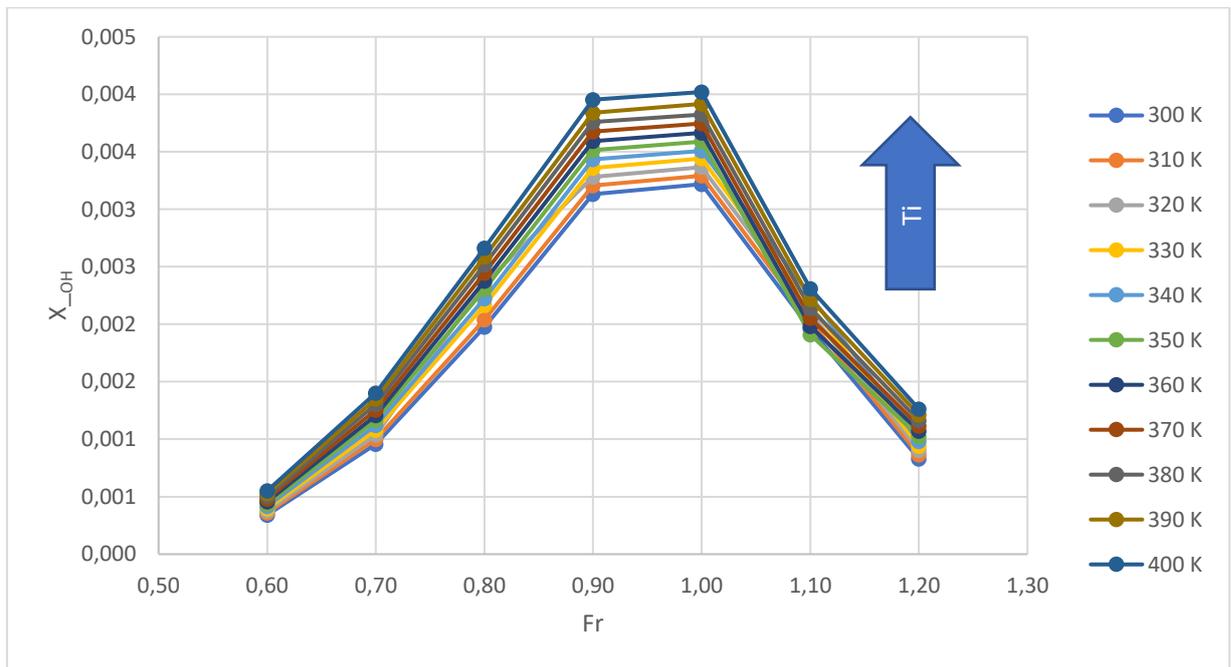
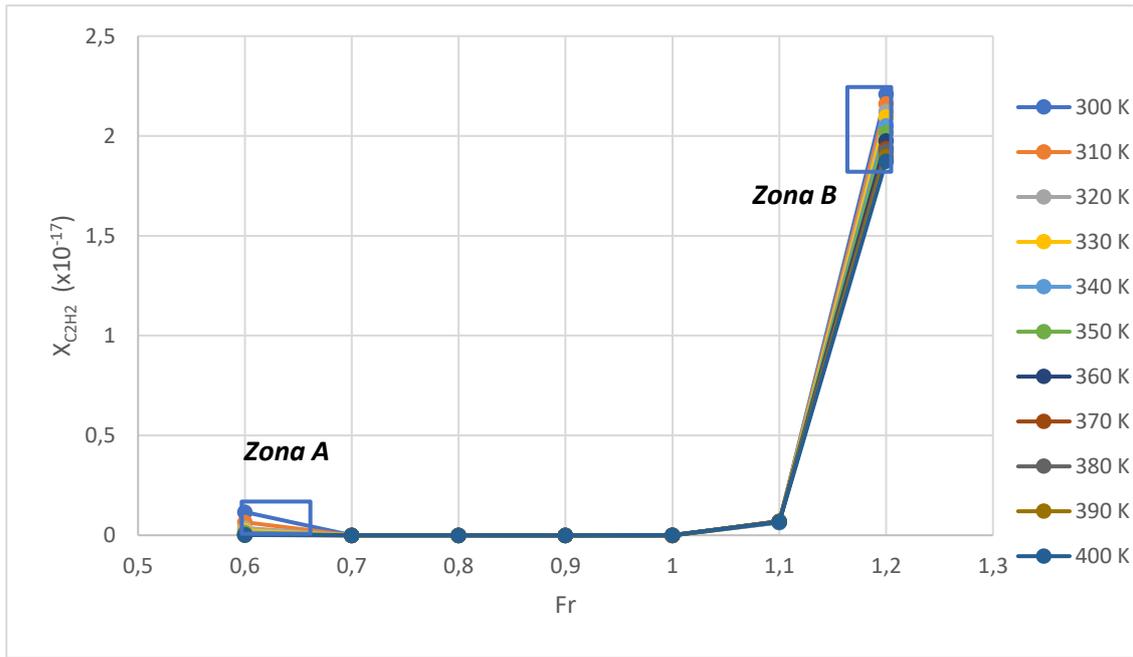
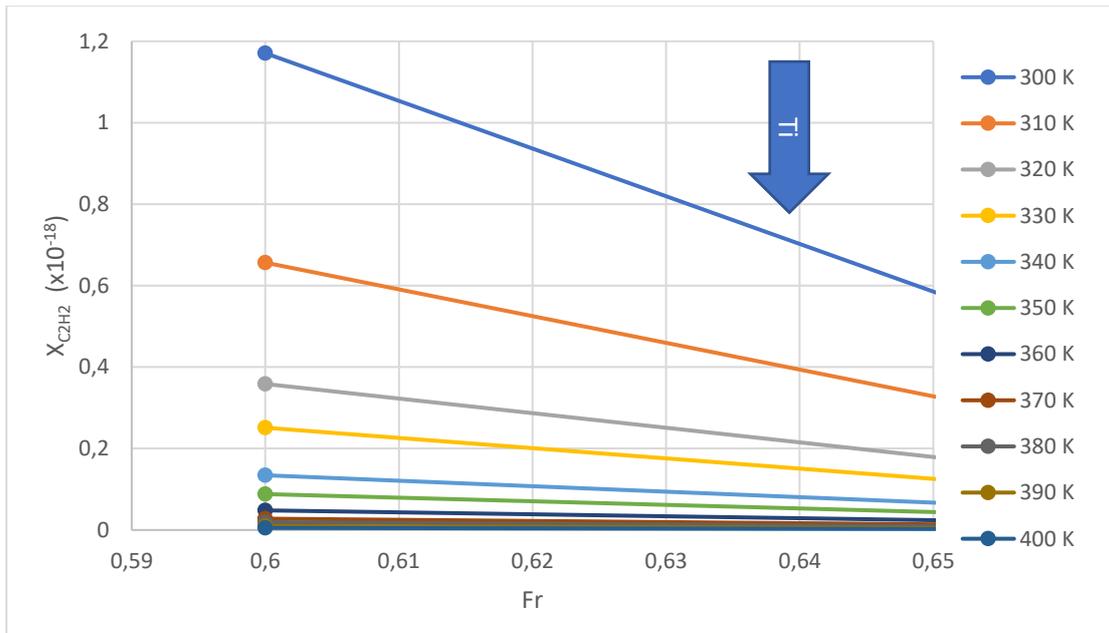


Figura 23. Influencia de la temperatura inicial sobre las emisiones de OH en el proceso de combustión de etanol frente al dosado relativo. $P_i = 0,2\text{MPa}$

Sin duda es el compuesto que presenta mayores diferencias en sus niveles de emisiones al variar la temperatura. A medida que la temperatura aumenta, lo hacen sus valores de emisiones por la misma razón que ocurría con el CO, es decir, la velocidad de combustión aumenta y el combustible tiene menor tiempo para reaccionar. Los valores de emisiones crecen a medida que lo hace el dosado relativo hasta alcanzar valores ligeramente inferiores al dosado estequiométrico para posteriormente disminuir. Los valores de emisiones para dosados relativos entre 0,9 y 1 se mantienen prácticamente constantes sin depender de la temperatura inicial de combustión.



(i)



(iii) Zoom zona A

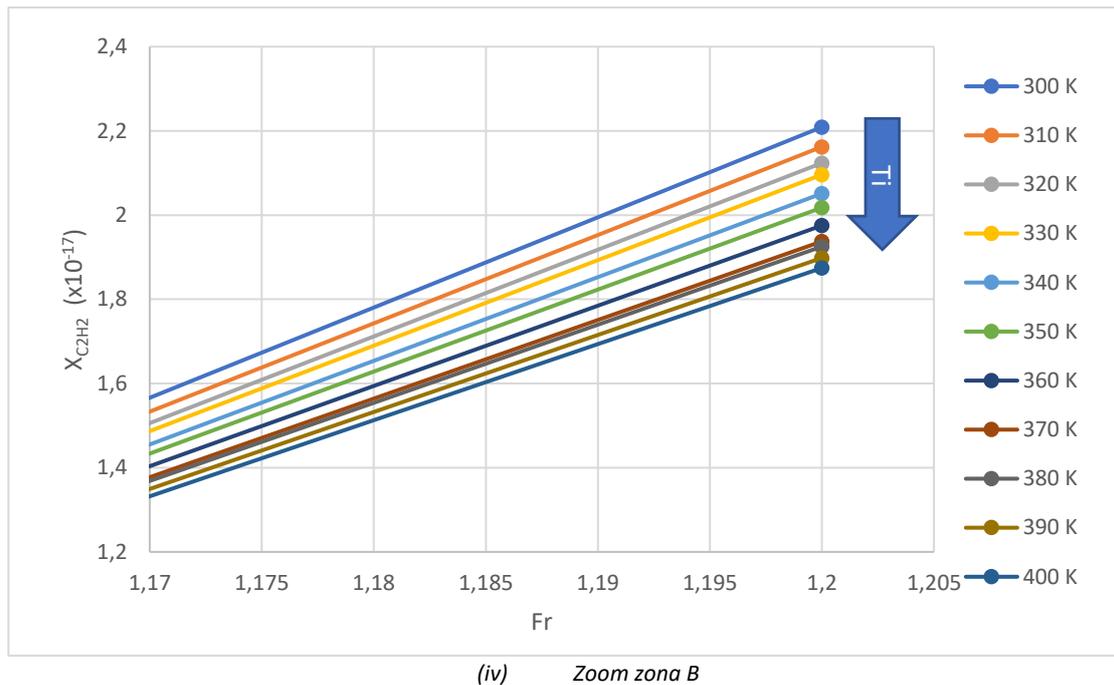


Figura 24. Influencia de la temperatura inicial sobre las emisiones de C_2H_2 en el proceso de combustión de etanol frente al dosado relativo. $P_i = 0,2MPa$

Las emisiones de C_2H_2 , han sido estudiadas por el interés que presenta la influencia de este contaminante como precursor del soot.

Existe un significativo aumento de las emisiones de C_2H_2 al aumentar el dosado de 1,1 a 1,2. Esto se debe a que al trabajar con dosados muy ricos, existe una mayor cantidad de combustible que de oxígeno y no es capaz de reaccionar en su totalidad, formando con el combustible restante las emisiones contaminantes, entre ellas, una pequeña proporción de C_2H_2 ,

La variación de emisiones de C_2H_2 , para un mismo dosado relativo, apenas varía con la temperatura para dosados relativos por encima del estequiométrico, pero sí que lo hace para dosados relativos por debajo de 0,7. En estos casos, es fácil observar que la influencia de la temperatura aumenta a medida que disminuye el dosado relativo.

Se observa un crecimiento de las emisiones de C_2H_2 para dosados ricos, pero con valores prácticamente despreciables en comparación con el resto de los contaminantes.

4.2.3. INFLUENCIA DE LA PRESIÓN INICIAL DE COMBUSTIÓN EN LA VELOCIDAD DE COMBUSTIÓN LAMINAR

Se procede a estudiar la influencia de la presión sobre la velocidad de combustión laminar, fijando la temperatura inicial en 343K. De igual forma que el estudio de la influencia de la temperatura inicial de combustión, se determina cómo influye la variación del dosado relativo.

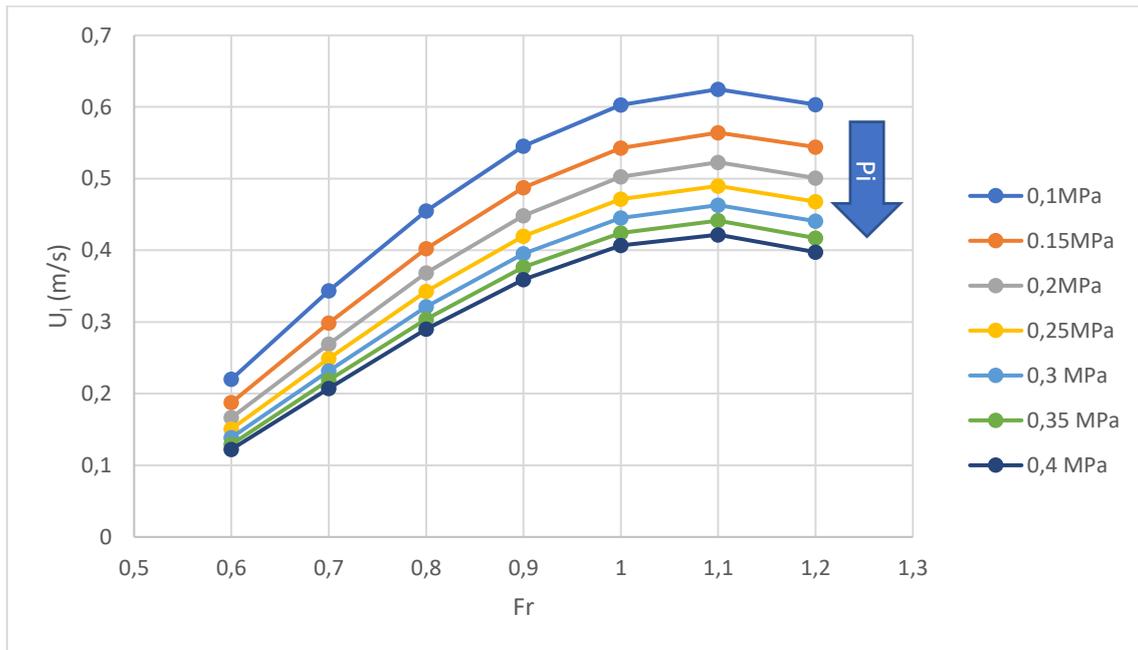


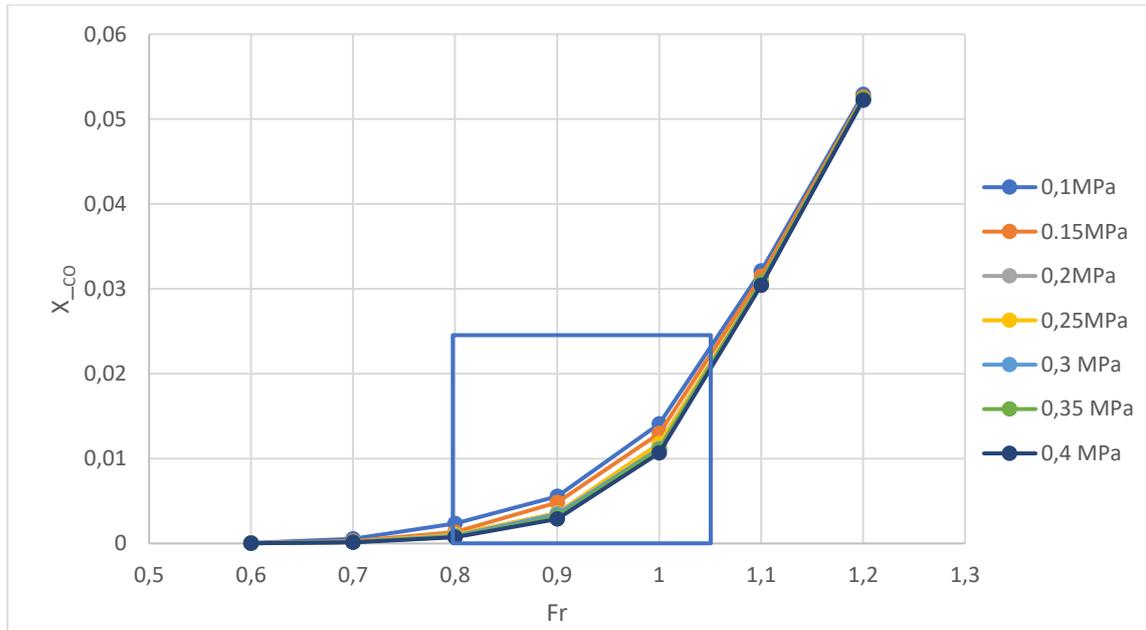
Figura 25. Estudio de la influencia de la presión inicial de combustión en la velocidad de combustión laminar de etanol frente al dosado relativo. $T_i=343K$

La velocidad de combustión laminar aumenta a medida que disminuye la presión inicial del proceso de combustión. Este crecimiento no es lineal ya que para un mismo dosado relativo dado, existen mayores diferencias en los valores de la velocidad de combustión laminar a medida que disminuye la presión inicial. Estos saltos se ven incrementados notablemente también a medida que aumenta el valor del dosado relativo.

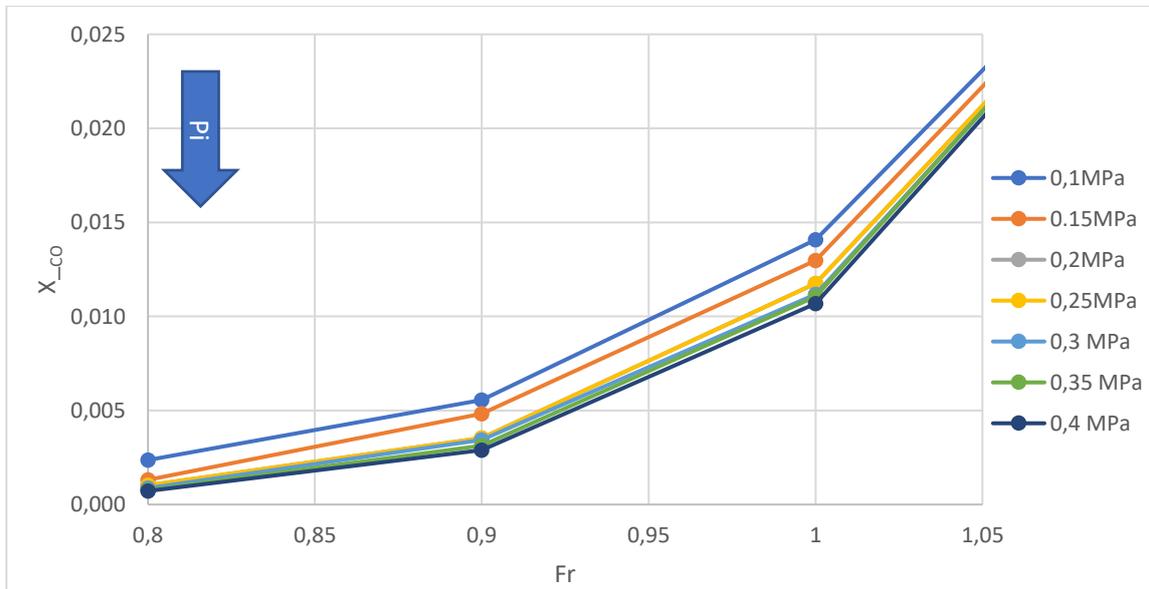
Es posible observar a simple vista una clara tendencia creciente de la velocidad de combustión laminar con el dosado relativo hasta que esta toma valores de 1,1 donde se alcanza el valor máximo de U_l para posteriormente decrecer de igual forma que ocurría con la temperatura.

4.2.4. INFLUENCIA DE LA PRESIÓN INICIAL DE COMBUSTIÓN EN LAS DIFERENTES EMISIONES CONTAMINANTES.

A continuación, se estudia la influencia de la presión sobre las diferentes emisiones contaminantes producidas en el proceso de combustión, fijando la temperatura inicial en 343K. Se ha observado anteriormente como los efectos de la presión y la temperatura inicial son contrarios sobre la combustión, por lo que afectan de manera opuesta a las emisiones contaminantes.



(i)



(ii) Zoom CO

Figura 26. Influencia de la presión inicial sobre las emisiones de CO en el proceso de combustión de etanol frente al dosado relativo. $T_i=343K$

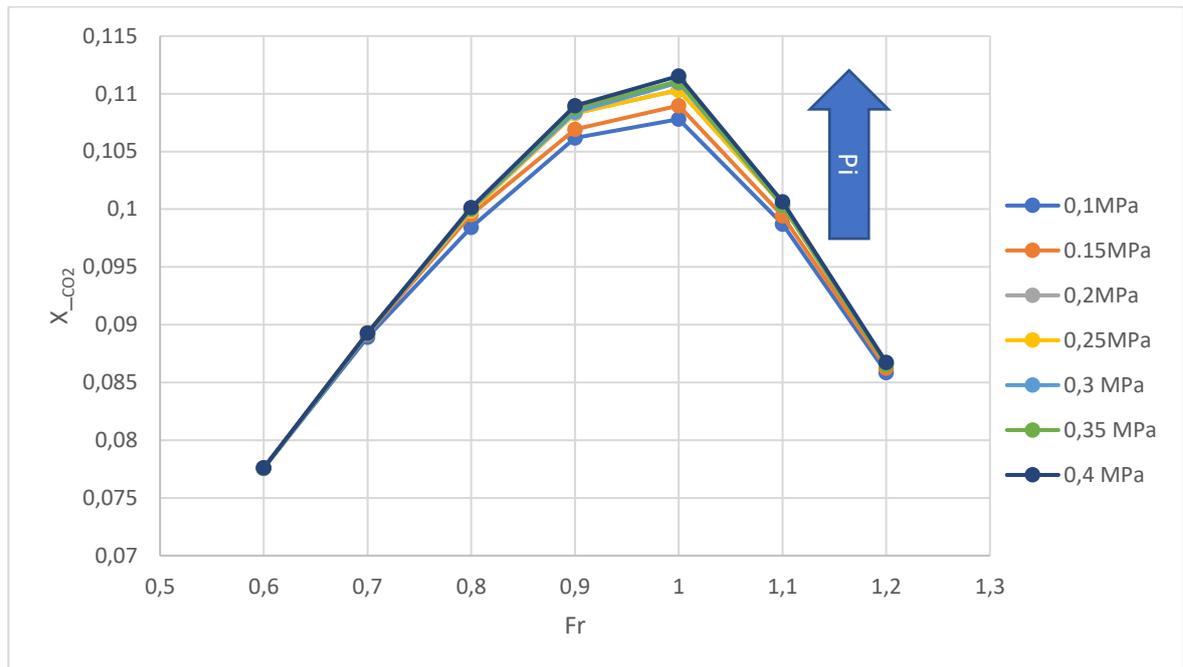


Figura 27. Influencia de la presión inicial sobre las emisiones de CO_2 en el proceso de combustión de etanol frente al dosado relativo. $T_i=343\text{K}$

En el caso del CO , a medida que aumenta la presión, disminuyen las emisiones de este. Lo contrario ocurre con el CO_2 , a medida que aumentan los valores de presión inicial, también lo hacen las emisiones. En ambos casos, para un dosado relativo dado, la presión inicial tiene mayor influencia cuando esta es baja con valores de entre 0,1 MPa y 0,25 MPa

De igual forma que ocurría cuando se estudiaba la influencia de la temperatura en las emisiones de CO y CO_2 , las tendencias al variar el dosado relativo son exactamente iguales, es decir, cuando los dosados relativos son próximos al estequiométrico, el equilibrio desplaza la reacción de descomposición del CO_2 hacia el CO haciendo que este último aumente a medida que disminuye el CO_2 .

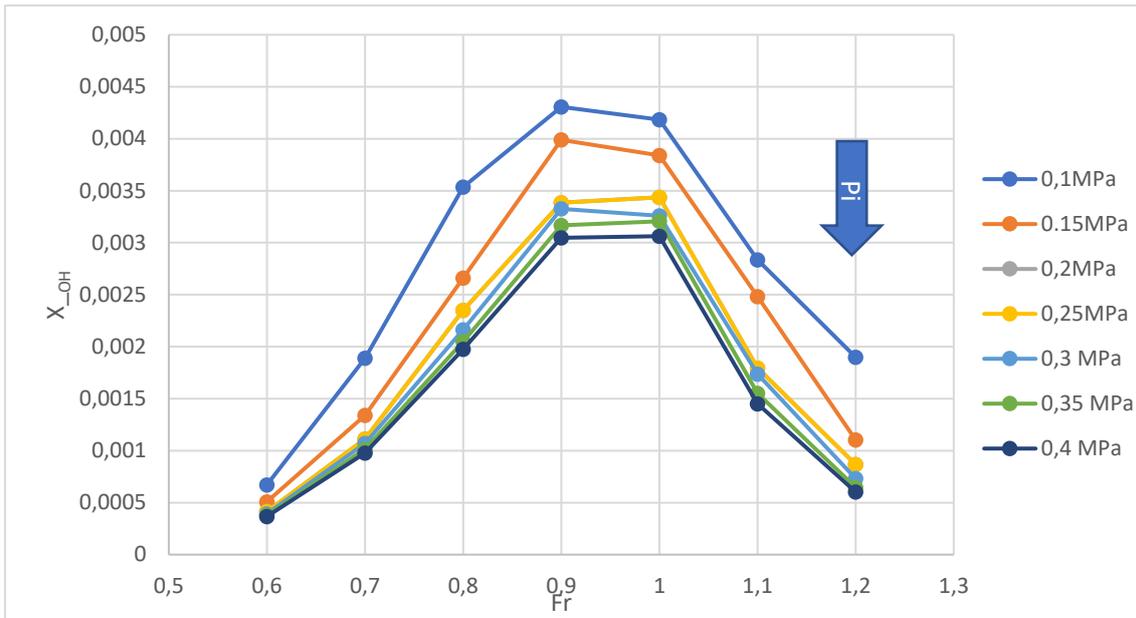


Figura 28. Influencia de la presión inicial sobre las emisiones de OH en el proceso de combustión de etanol frente al dosado relativo. $T_i=343K$

Las emisiones de OH aumentan a medida que la presión inicial de combustión disminuye. Cabe destacar cómo a medida que el dosado relativo se enriquece, también lo hacen las emisiones de OH hasta alcanzar su máximo para un rango de Fr entre 0,9 y 1, manteniendo sus valores prácticamente constantes a presiones altas.

Las emisiones de OH apenas sufren variaciones al modificar la presión inicial de combustión cuando esta es mayor que 0,25MPa para un dosado relativo dado.

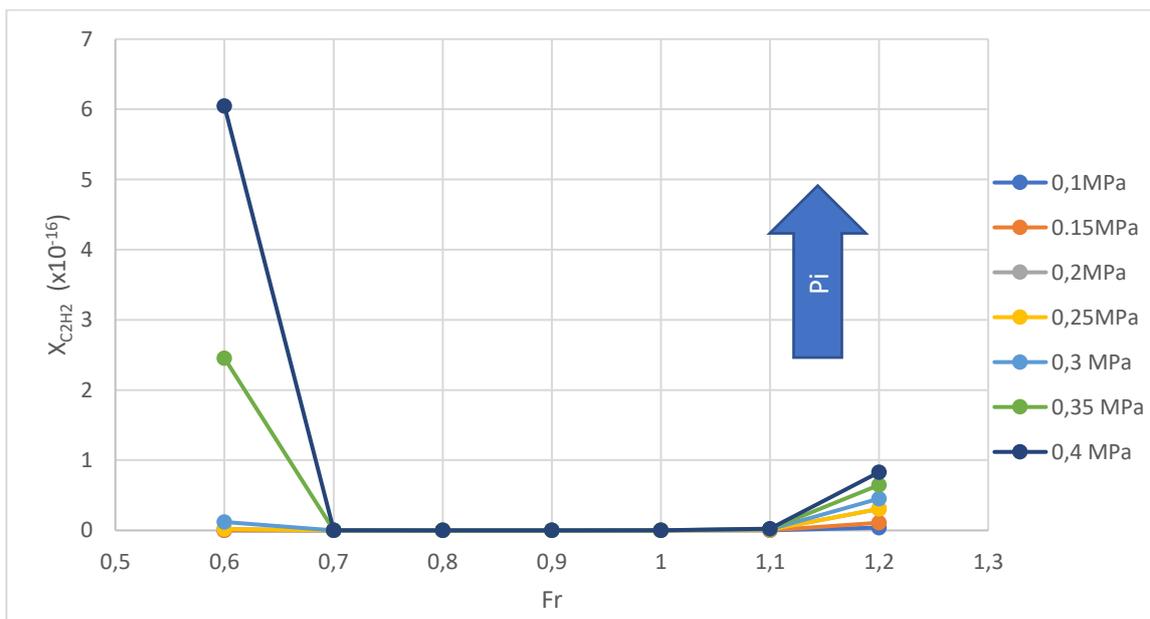


Figura 29. Influencia de la presión inicial sobre las emisiones de C_2H_2 en el proceso de combustión de etanol frente al dosado relativo. $T_i=343K$

Las emisiones de C_2H_2 son muy bajas, del orden de 10^{-17} , al variar la presión inicial. La tendencia presentada es muy similar a lo ocurrido al variar la temperatura inicial del proceso de combustión. Cabe destacar un apreciable aumento de emisiones de C_2H_2 al trabajar con dosados relativos entre 0,6 y 0,7 y una presión inicial de 0,4 MPa. A medida que la presión inicial disminuye para dichos dosados relativos, también lo hacen notablemente las emisiones. No ocurre lo mismo para dosados ricos, donde la disminución de emisiones a medida que lo hace la presión inicial es prácticamente lineal.

4.3. ESTUDIO DE SENSIBILIDAD DE ETANOL

En este apartado se realiza un estudio de sensibilidad con el fin de localizar las reacciones con mayor influencia en el proceso y por tanto determinantes en este. La simulación se realiza con las condiciones iniciales que se utilizan habitualmente en el laboratorio de Motores y Máquinas Térmicas de la Uva cuyos valores son 2bar de presión y 342 K de temperatura.

Se aprecia que la reacción con mayor influencia en la variación de la velocidad de combustión laminar durante el proceso de combustión es la reacción Ec 3.1 ($H + O_2 \leftrightarrow O + OH$), generando radicales OH. Es posible decir que esta reacción es la más lenta debido a que su constante de velocidad es la que toma un menor valor como se comentó en el apartado 2.3.

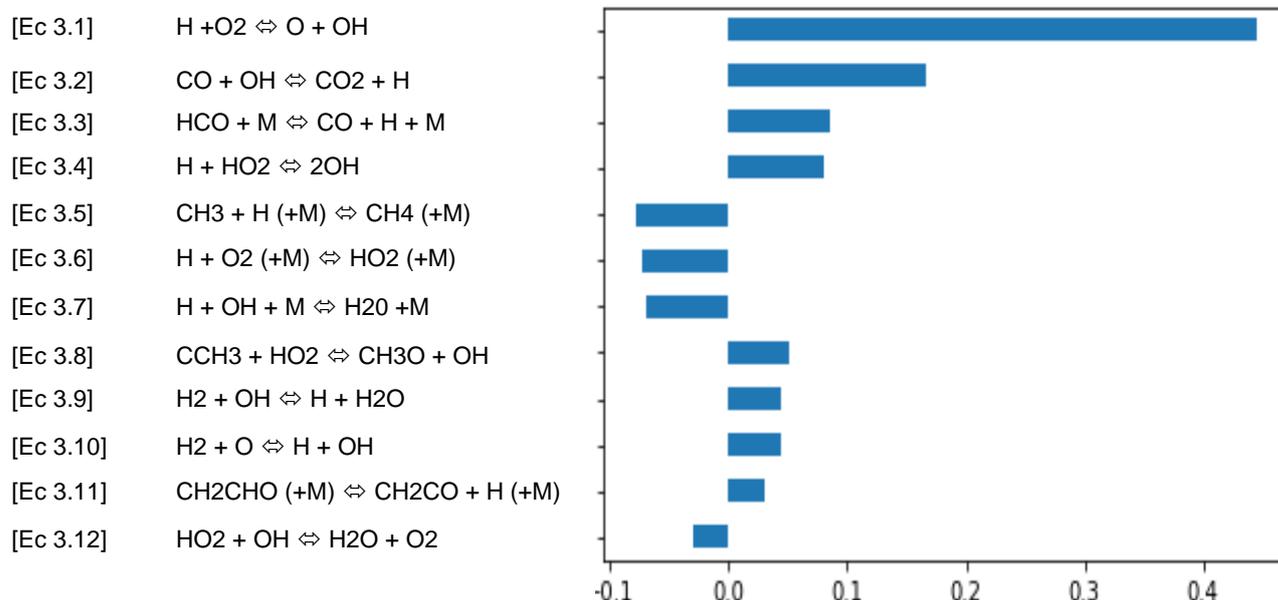


Figura 30. Estudio de sensibilidad del proceso de combustión de etanol e influencia de cada una de las reacciones que intervienen en él.

4.4. ESTUDIO ANALÍTICO A PARTIR DE STATGRAPHICS

Se procede a realizar un estudio más amplio y preciso de las velocidades de combustión laminar, así como de las emisiones contaminantes de CO, CO₂, OH y C₂H₂. a partir de los resultados obtenidos del diseño factorial explicado en el apartado 3.2 que se ha implementado en STATGRAPHICS.

4.4.1. ANÁLISIS DE LA VELOCIDAD DE COMBUSTIÓN LAMINAR

En primer lugar, se estudia la influencia de cada una de las variables estudiadas sobre la velocidad de combustión laminar a través de un diagrama de Pareto.

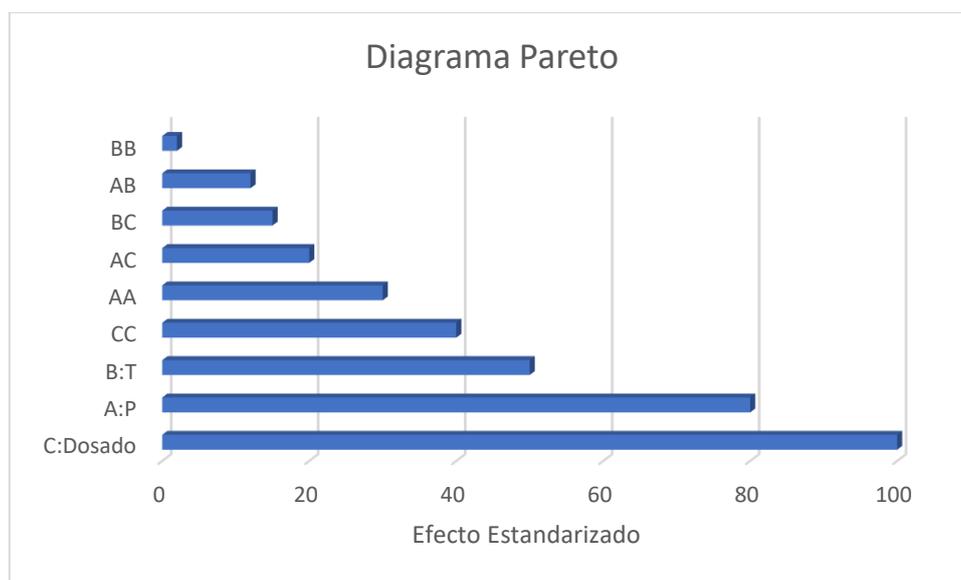


Figura 31. Diagrama de Pareto de la velocidad de combustión laminar

Se aprecia que el dosado relativo es la variable que más influencia tiene en la variación de la velocidad de combustión laminar, seguida de la presión y la temperatura en ese orden.

Cuando se estudian dos parámetros de manera combinada, la velocidad de combustión laminar se ve mayormente modificada si estos dos parámetros son el dosado relativo y la presión como cabía esperar, seguidos del dosado relativo y la temperatura, y por último de la presión y la temperatura. Cabe destacar que la influencia de la temperatura actuando por sí sola apenas es notable.

A partir de los datos obtenidos para la velocidad de combustión por modelado cinético con Cantera, es posible determinar la velocidad de combustión laminar estimada a partir de Statgraphics haciendo uso de ecuaciones de regresión. Dichas ecuaciones, que variarán al modificar el valor del dosado relativo, tratan de relacionar las variables de entrada con las de salida a partir de unos coeficientes estimados. Los coeficientes estimados para cada dosado relativo se presentan en la Tabla 7

	Fr 0,7	Fr 1	Fr 1,2
Constante	0,038	0,87	0,084
A:P	-0,17	-0,33	-0,33
B:T	0,00019	0,00061	0,00062
AA	0,29	0,41	0,43
AB	-0,001	-0,0013	-0,0013
BB	2,14E-06	2,77E-06	2,79E-06

Tabla 7. Constantes de las ecuaciones de regresión utilizadas en la obtención de la velocidad de combustión laminar para diferentes dosados relativos

Finalmente, las ecuaciones de regresión serán:

- Fr = 0,7

$$Ul = 0,038 - 0,17P + 0,00019T + 0,29P^2 - 0,001PT + 2,14 \cdot 10^{-6}T^2 \quad \text{EC 4.1}$$

- Fr = 1

$$Ul = 0,87 - 0,33P + 0,00061T + 0,41P^2 - 0,0013PT + 2,77 \cdot 10^{-6}T^2 \quad \text{EC 4.2}$$

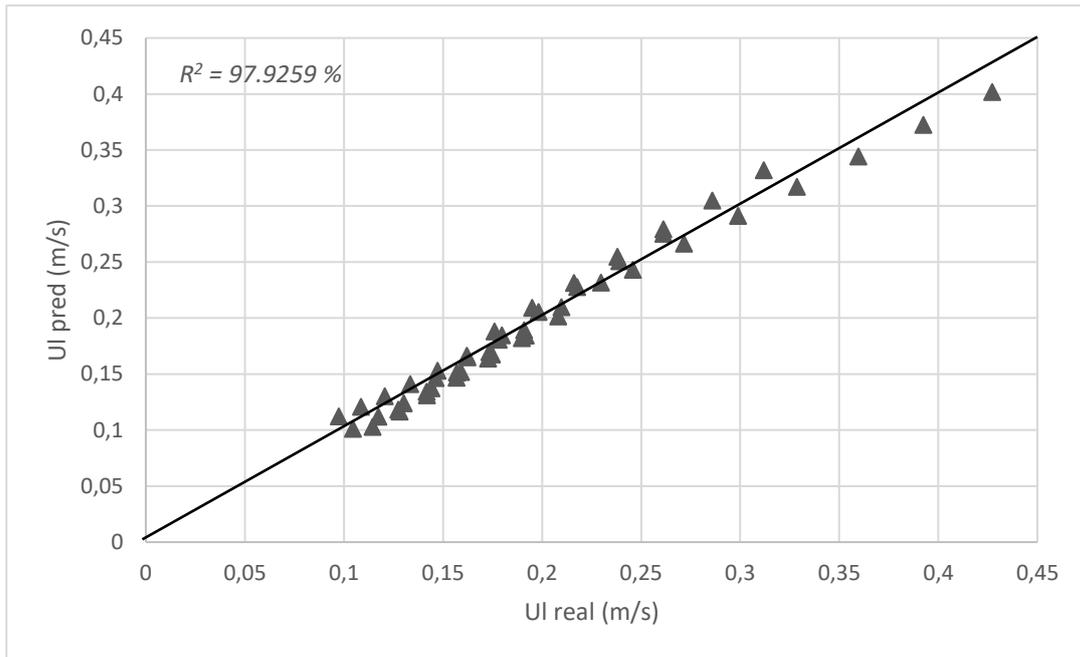
- Fr = 1,2

$$Ul = 0,84 - 0,33P + 0,00062T + 0,43P^2 - 0,0013PT + 2,79 \cdot 10^{-6}T^2 \quad \text{EC 4.3}$$

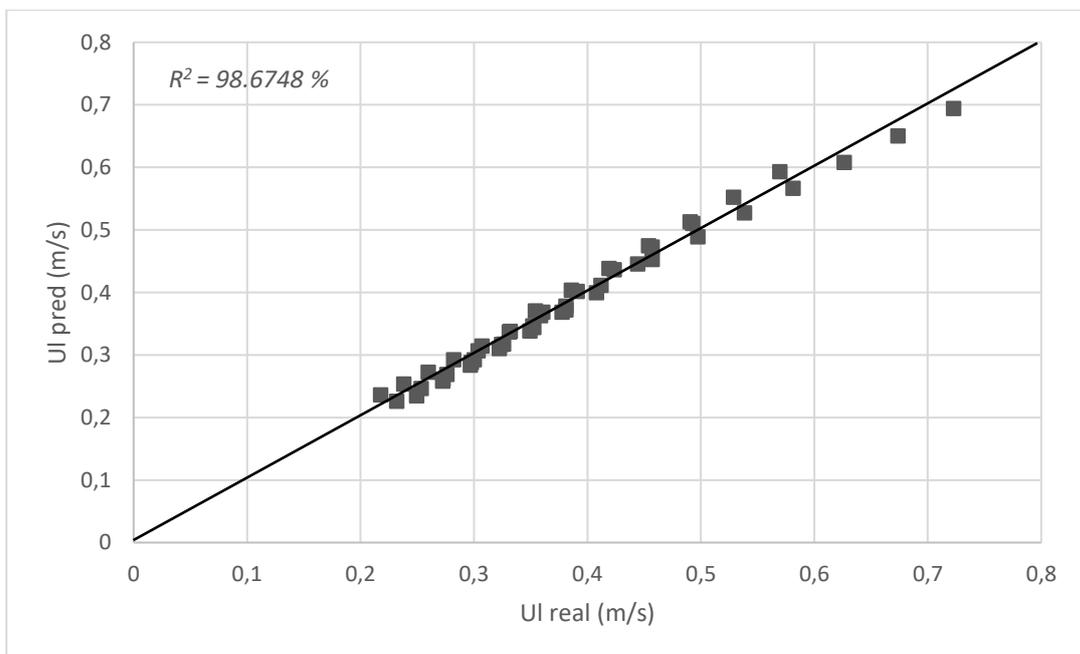
- **VELOCIDAD DE COMBUSTIÓN LAMINAR REAL VS VELOCIDAD DE COMBUSTIÓN LAMINAR PREDICHA.**

A partir de los valores obtenidos para la velocidad de combustión laminar predichos al aplicar la ecuación de regresión para cada uno de los dosados relativos, se procede a la realización de una serie de gráficas comparativas con los valores de velocidad de combustión laminar reales obtenidos por modelado cinético para esas mismas condiciones con el fin de observar la fiabilidad que presentan dichos resultados.

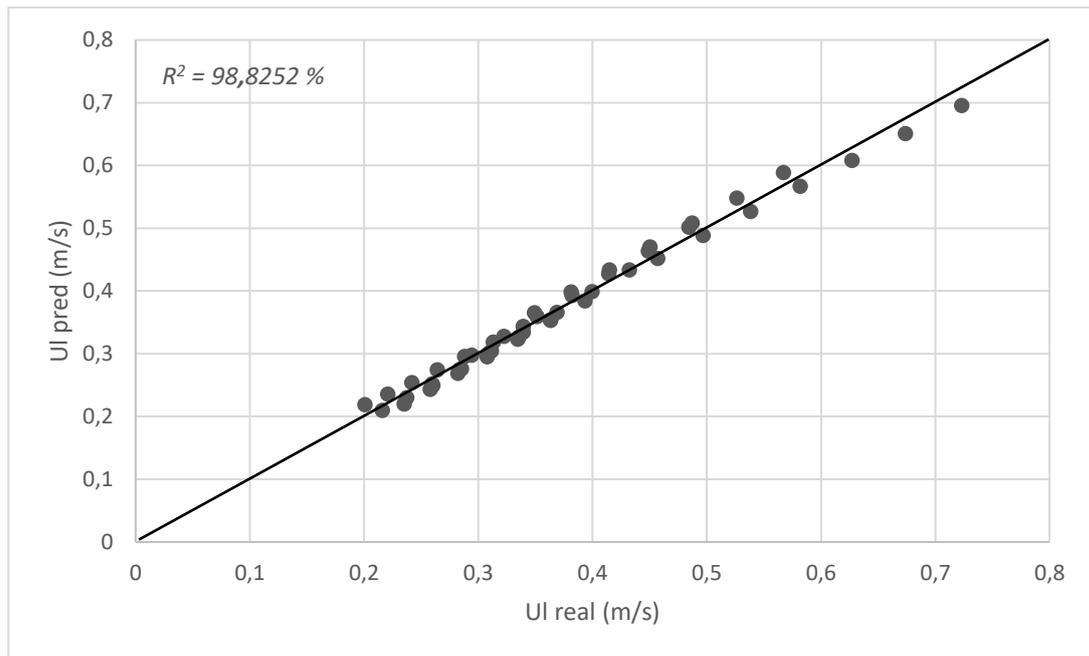
Es de principal importancia, ver como se modifican los valores de la velocidad de combustión laminar al modificar el dosado relativo, que es la variable de mayor influencia en este caso como se especifica en el diagrama de Pareto. Se realiza el estudio para un dosado pobre ($Fr = 0,7$), para dosado estequiométrico y para un dosado rico ($Fr = 1,2$)



(i) $Fr = 0,7$



(ii) $Fr = 1$



(iii) Fr = 1,2

Figura 32. Velocidad de combustión laminar predicha a partir de Statgraphics frente a la real obtenida por modelado cinético.

La R^2 , valor proporcionado por Statgraphics y que representa la bondad del ajuste realizado, para $Fr=0,7$ es del 97,93 % con un error estándar de 0,0115 y un error absoluto de 0,0092.

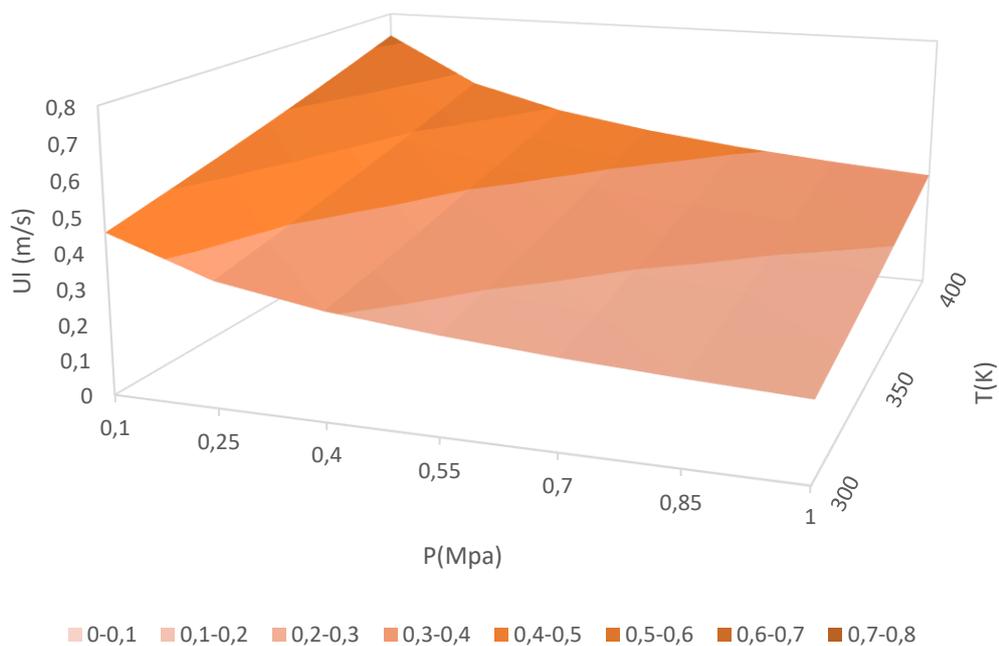
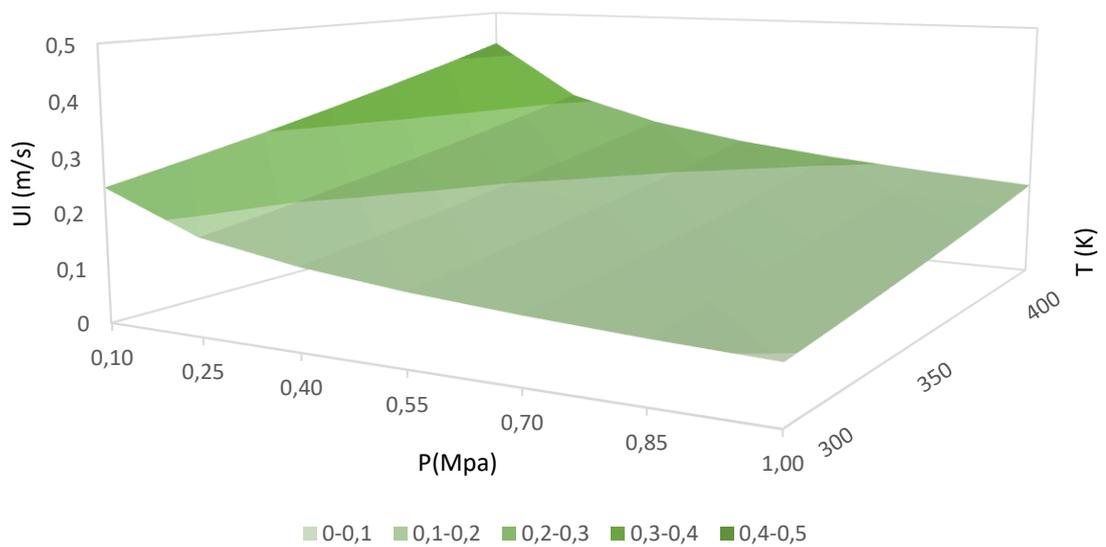
Para $Fr=1$, es del 98,67 %, con un error estándar de 0,0143 y un error absoluto de 0,0118, y para $Fr=1,2$, es del 98,8252 % con un error estándar de 0,0115 y un error absoluto de 0,0092.

Los valores de la R^2 aumentan de forma mínima a medida que lo hace el dosado relativo manteniéndose porcentajes muy altos para todos los casos. Esto es un claro indicativo de la alta fiabilidad del estudio.

Cabe destacar, que a medida que la velocidad de combustión laminar aumenta, los puntos se presentan más dispersos y alejados de la línea de tendencia, es decir, a medida que esta aumenta, los resultados son menos fiables.

A continuación, se presentan tres superficies de respuesta para los tres dosados relativos estudiados durante este capítulo. Dichas superficies expresan conjuntamente el efecto de dos variables de entrada (P_i y T_i) sobre una variable de salida (U_l). Para su realización, se tienen en cuenta la velocidad de combustión laminar, la presión inicial y la temperatura inicial de la combustión.

A simple vista se observa que la tendencia de todas ellas al modificar el dosado relativo es la misma, es decir, medida que aumenta el valor de la presión inicial, disminuye el valor de la velocidad de combustión laminar. Lo contrario ocurre con la temperatura ya que al aumentar esta, la velocidad de combustión laminar aumenta, confirmando así la veracidad de los resultados estudiados al inicio de este capítulo obtenidos a partir del software CANTERA.



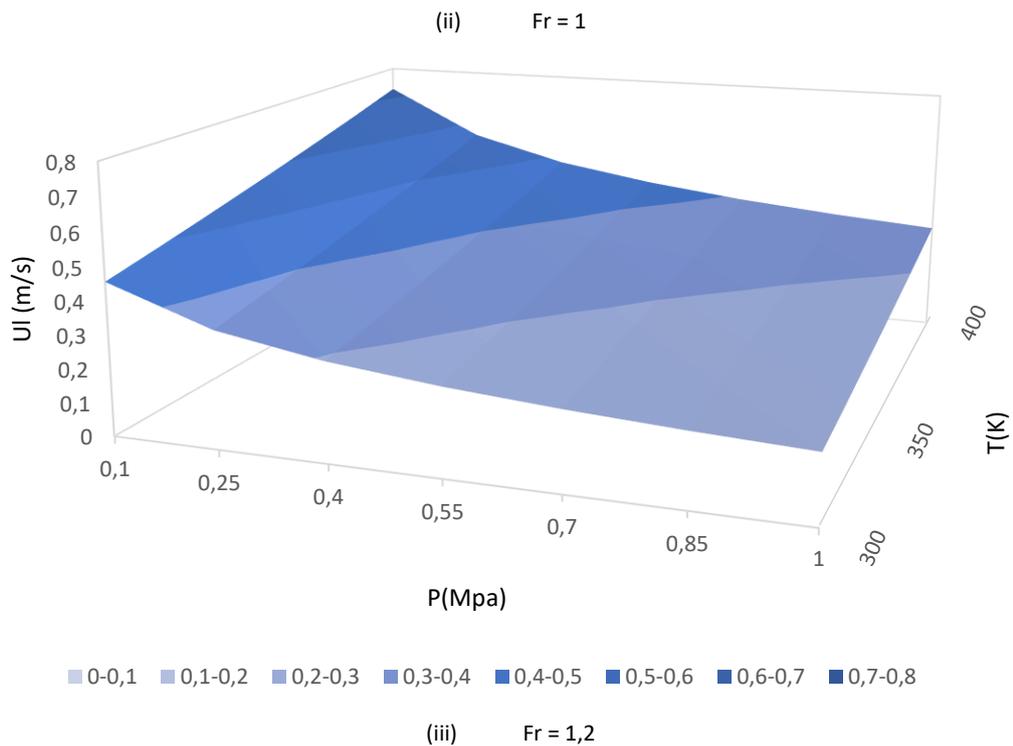


Figura 33. Superficies de respuesta de la velocidad de combustión laminar frente a la temperatura y presión inicial del proceso de combustión de etanol.

De las superficies de respuesta presentadas para cada uno de los tres dosados relativos estudiados, cabe destacar cómo a medida que el dosado relativo aumenta, la sección del gráfico que representa las velocidades de combustión laminar más bajas, es decir, aquellas con colores más claros, apenas se aprecian. Esto indica que para dosados ricos, apenas existen condiciones iniciales de presión y temperatura en las que se pueda trabajar con el fin de obtener velocidades de combustión laminar bajas.

Se identifica cómo al aumentar el valor del dosado relativo, la curvatura de la superficie se vuelve más pronunciada, es decir, los máximos valores de velocidad de combustión laminar alcanzados son mayores.

Los mapas de iso-velocidades, indican de forma intuitiva los puntos donde la velocidad de combustión laminar es la misma para diferentes condiciones de presión y temperatura iniciales dadas. De igual forma que para las gráficas anteriores, estas también se realizarán para dosados relativos 0,7, 1 y 1,2

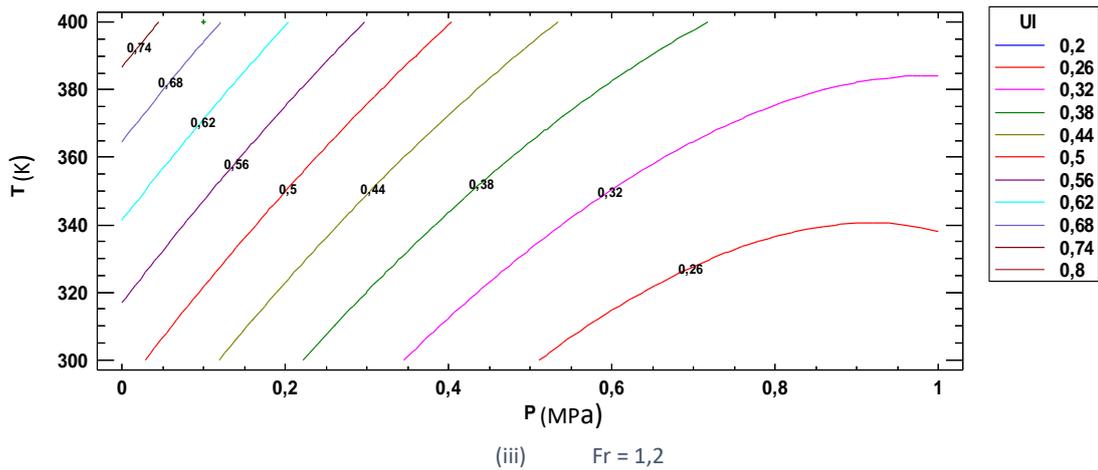
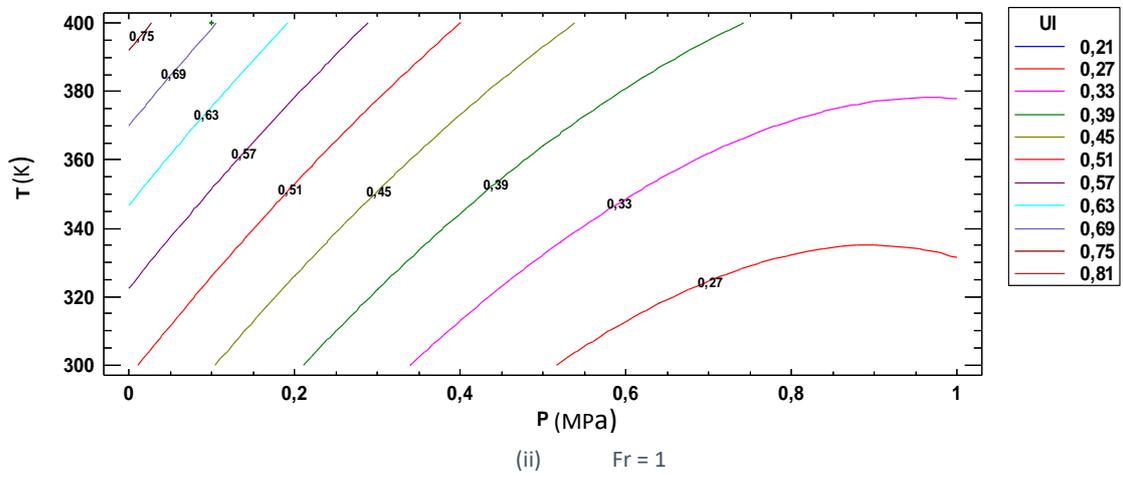
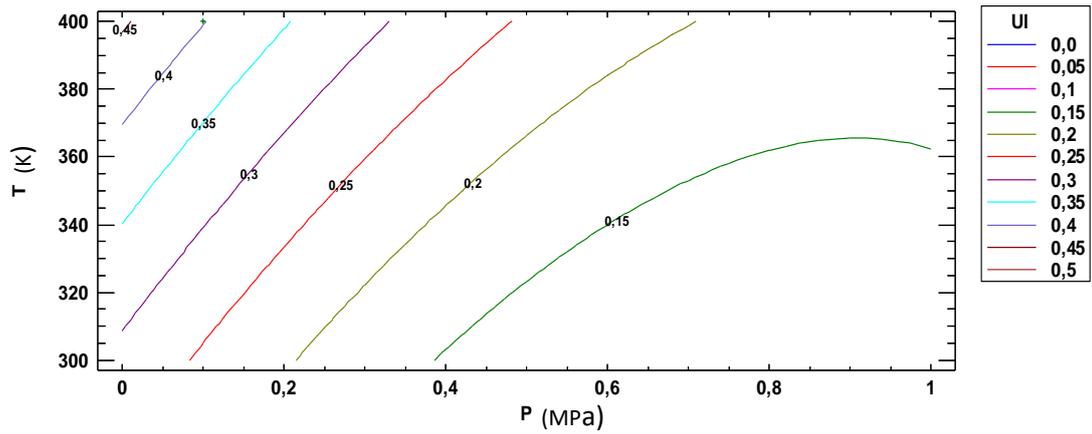


Figura 34. Mapas de isovelocidades del proceso de combustión de etanol.

Las velocidades de combustión laminar alcanzadas para Fr 0,7, son inferiores a las alcanzadas para dosados estequiométricos o ligeramente superiores a él como es Fr 1,2.

Se observa cómo a medida que las velocidades de combustión laminar aumentan, las líneas de isovelocidades también aumentan su pendiente. Esto indica que a medida que aumenta la velocidad de combustión laminar, el rango de presiones iniciales de combustión en el que es posible trabajar para alcanzar dicha velocidad se reduce notablemente. Todo ello teniendo en cuenta que el rango de temperaturas se mantiene entre 300K y 400K.

Es de especial relevancia destacar cómo a medida que aumenta el dosado relativo, las líneas de iso-velocidades cada vez aparecen más cercanas, es decir, para una misma presión inicial dada, la variación de velocidad de combustión laminar es más rápida a medida que aumento la temperatura inicial de combustión. Este salto de velocidades es más acusado cuanto más bajas son las presiones iniciales de combustión.

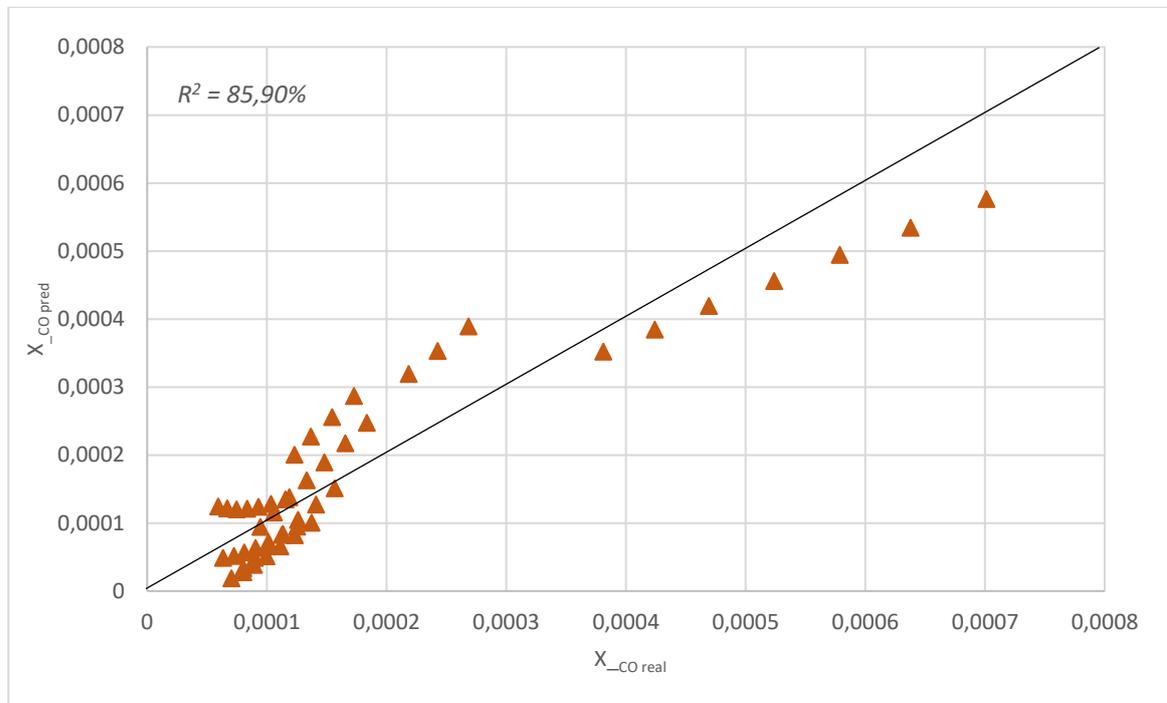
Las diferencias observadas en el mapa de iso-velocidades para Fr 1 y Fr 1,2 son mínimas.

4.4.2. ANÁLISIS DE EMISIONES CONTAMINANTES

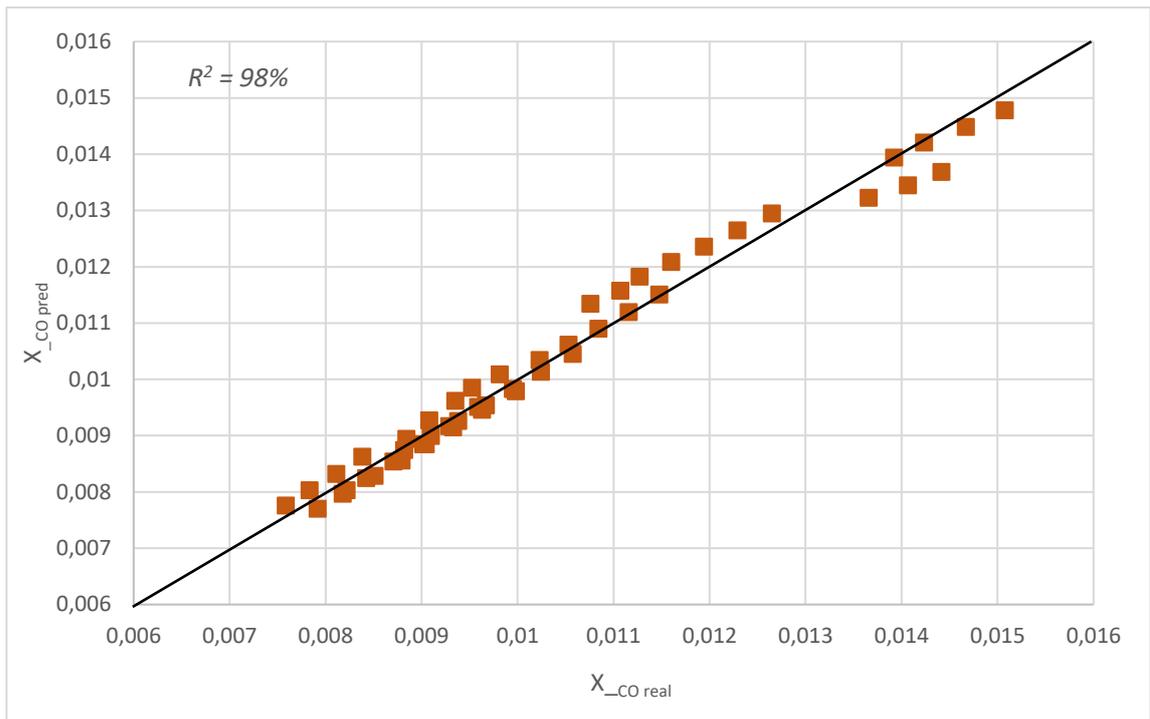
De igual forma que se ha estudiado la velocidad de combustión laminar a partir de los datos obtenidos en Statgraphics, se procede a estudiar las emisiones contaminantes haciendo uso de las ecuaciones de regresión adecuadas a cada dosado relativo. Se tendrán en cuenta las emisiones de CO, CO₂, OH y siendo despreciables las emisiones de y C₂H₂ ya que son muy bajas respecto al resto de emisiones.

4.4.2.1. EMISIONES DE CO

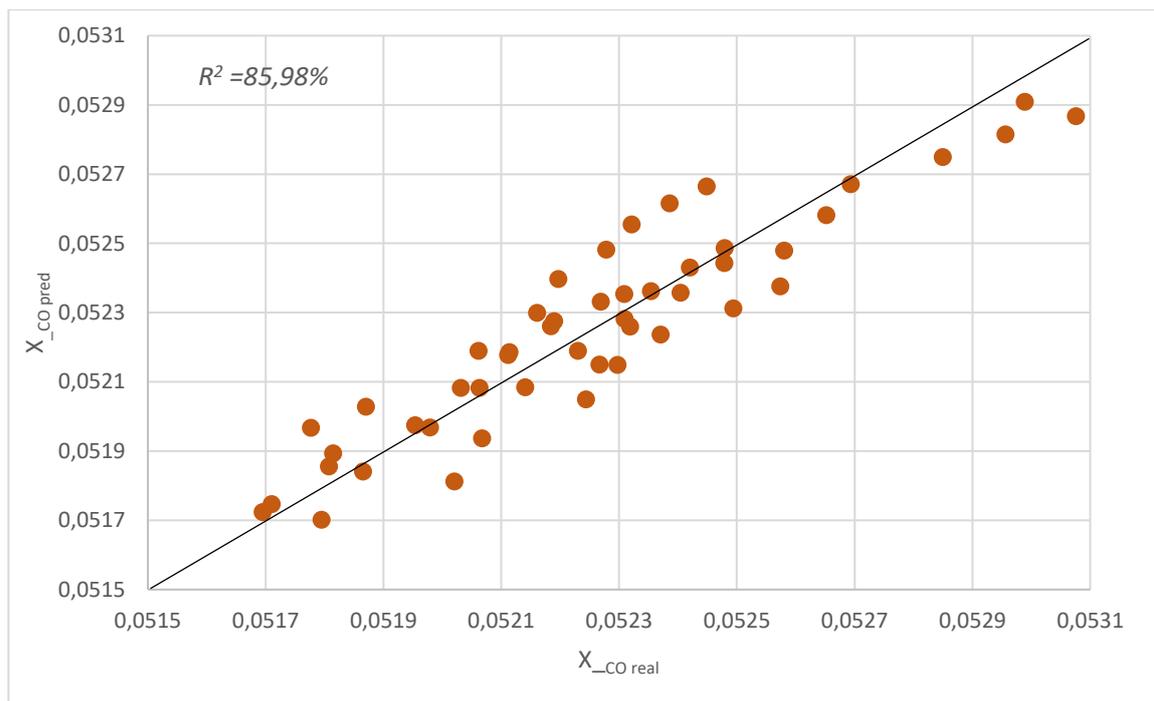
En el caso de las emisiones de CO, al enfrentar los datos reales de fracción másica de CO y los resultados predichos a partir de métodos experimentales, se aprecian grandes diferencias al modificar el dosado relativo a diferencia de lo que ocurría con las velocidades de combustión laminar.



(i) $Fr = 0,7$



(ii) $Fr = 1$



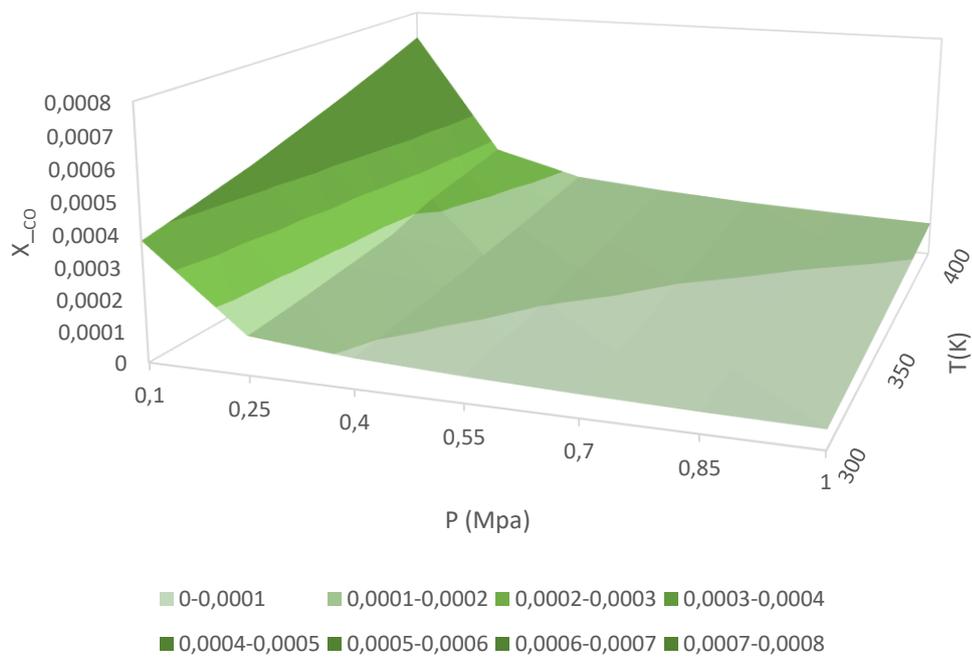
(iii) $Fr = 1,2$

Figura 35. Emisiones de CO predichas a partir de Statgraphics frente a las reales obtenida por modelado cinético.

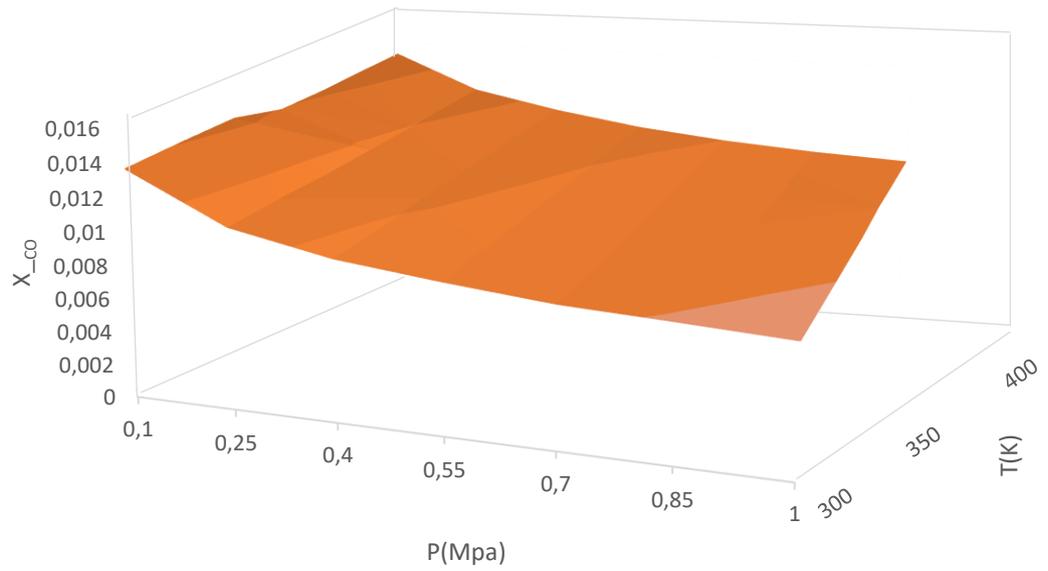
Tanto para dosados relativos pobres ($Fr = 0,7$) como para dosados ricos ($Fr = 1,2$), aparece una mayor dispersión respecto la línea de tendencia que estos deberían seguir. No ocurre lo mismo al trabajar con dosado estequiométrico.

Es posible justificar dichos resultados teniendo en cuenta los valores obtenidos para la R^2 . En el caso de dosado pobre y dosado rico, los valores de la R^2 son 85,90% y 85,98% respectivamente, valores muy bajos teniendo en cuenta que la R^2 para dosado estequiométrico es de 98%. Trabajando con dosados relativos pobres donde la concentración de CO es más baja, Statgraphics sobre predice el valor de estas emisiones ocurriendo lo contrario para altas concentraciones de CO.

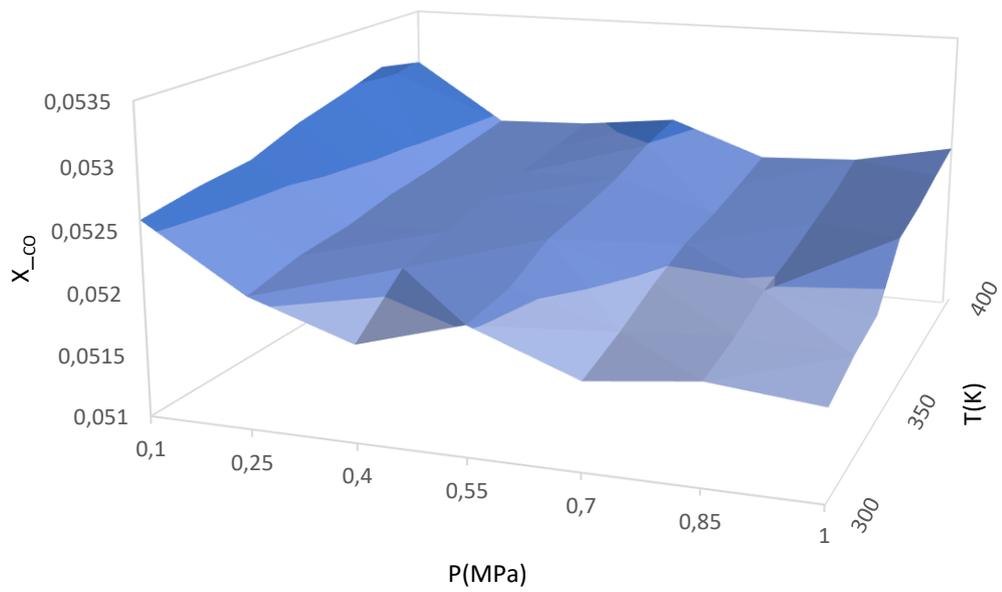
En el caso de emisiones de CO, las superficies respuesta difieren bastante unas de otras a medida que se modifica el dosado relativo, es decir, no existe una tendencia común excepto que a medida que se aumenta el valor de este, los valores máximos de velocidad de combustión laminar son más altos.



(i) $Fr = 0,7$



(ii) $Fr = 1$



(iii) $Fr = 1,2$

Figura 36. Superficies de respuesta de las emisiones de CO frente a la temperatura y presión inicial del proceso de combustión de etanol.

Tanto para dosados relativos pobres como estequiométricos, se cumple la tendencia esperada en cuando a los valores de emisiones de CO explicados en las Figuras 21 y 26.

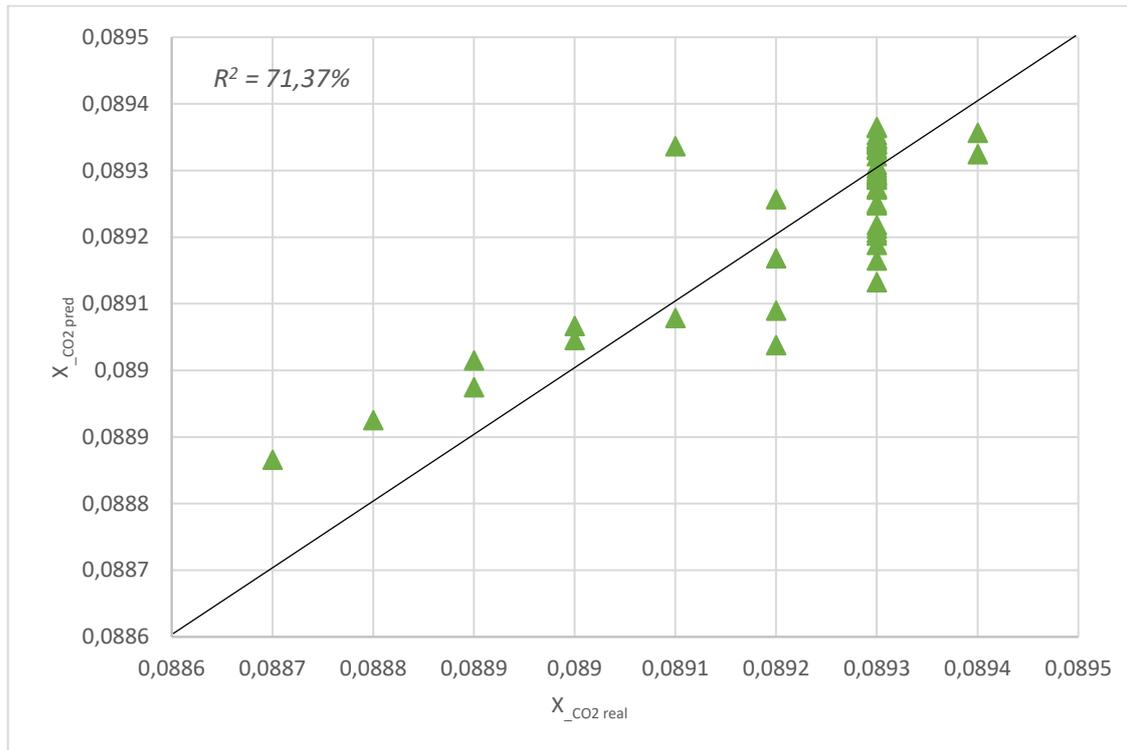
Cabe destacar como para dosado relativo 0,7, la presión es claramente más notable que la temperatura. Los valores de las emisiones de CO se mantienen en valores bajos produciéndose un aumento notable de estas cuando la presión inicial es de 0,2 MPa. Además, este crecimiento se ve favorecido a medida que aumenta la temperatura inicial de combustión. Se podría decir, que a la hora de trabajar con valores de dosados relativos pobres, es más conveniente trabajar a altas presiones iniciales de combustión.

Se presta especial atención al proceso de combustión trabajando con dosados relativos ricos ($Fr = 1,2$), donde las zonas de emisiones de CO representadas por los diferentes colores, son más dispersas apareciendo una serie de discontinuidades en la superficie representada. De esta forma, se puede afirmar que existen algunas condiciones de temperatura y presión inicial para las que se pierde la tendencia que inicialmente se representó en las Figuras 21 y 26, donde las emisiones aumentaban cuando lo hacía la temperatura y disminuían cuando aumentaba la presión. El punto más significativo se da para temperatura inicial de 300K, presión inicial de 0,45 MPa alcanzando un valor de 0,523 m/s aproximadamente.

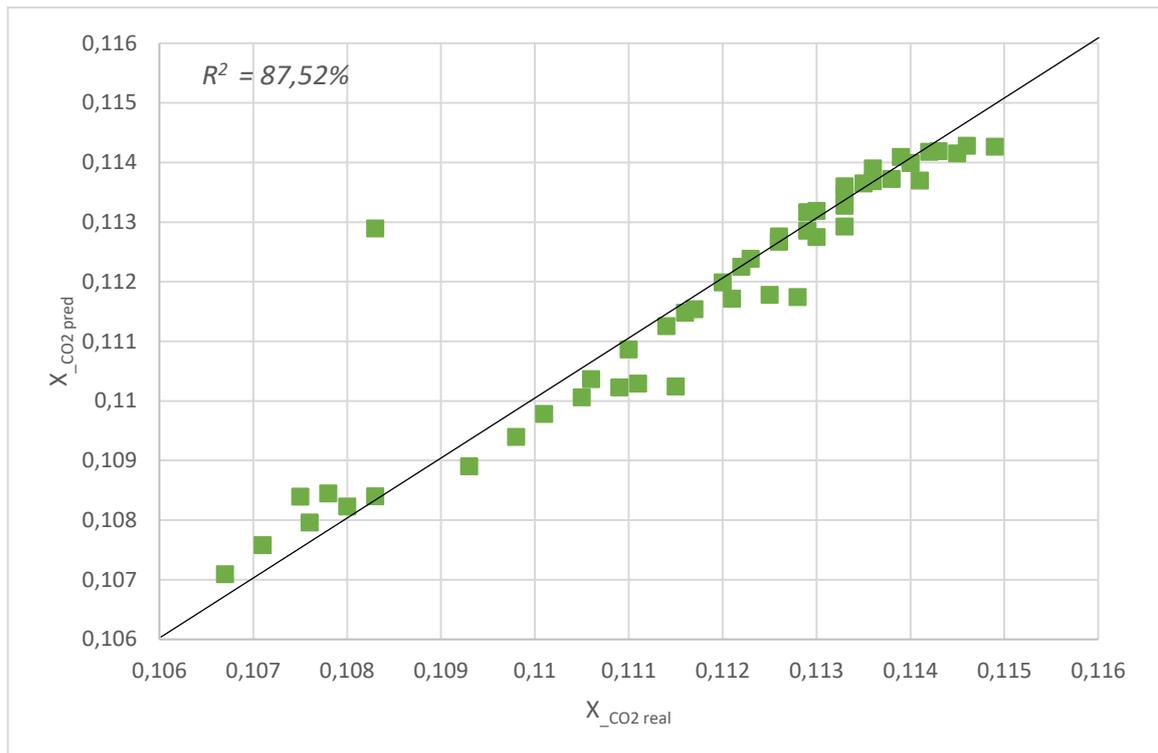
4.4.2.2. ANÁLISIS DE EMISIONES DE CO₂

En el caso de las emisiones de CO₂, sirve recordar cómo a medida que aumenta el dosado relativo hasta valores próximos al estequiométrico, estas aumentan para después disminuir cuando se trabaja con dosados relativos ricos. Esto se aprecia claramente en las siguientes gráficas.

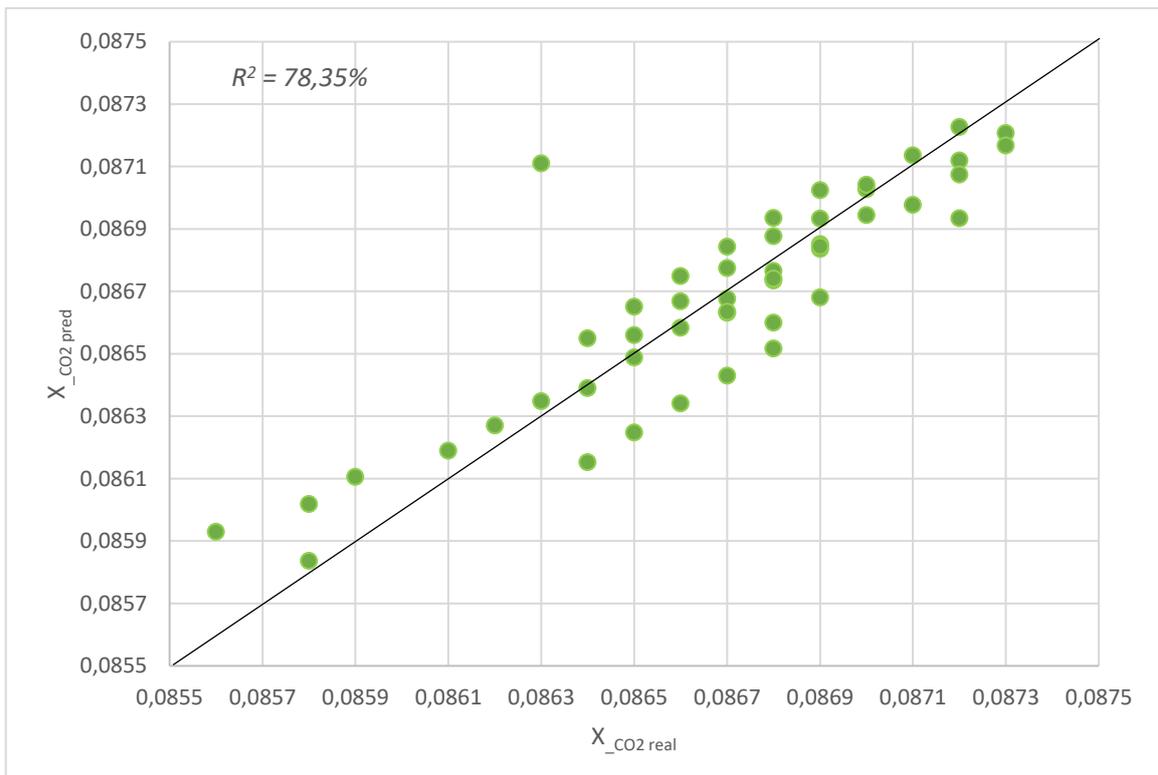
De igual forma que ocurría con las emisiones de CO, para dosado relativo 0,7 y 1,2, al enfrentar los resultados obtenidos para las emisiones de CO₂, reales frente las predichas, estas aparecen bastante dispersas frente a los resultados que cabría esperar.



(i) $Fr = 0,7$



(ii) $Fr = 1$



(iii) $Fr = 1,2$

Figura 37. Emisiones de CO₂ predichas a partir de Statgraphics frente a las reales obtenida por modelado cinético.

Trabajando con dosado relativo 0,7, cuando el valor de X_{CO_2} es de 0,0893, cabe observar cómo dicho valor se mantiene constante para diferentes condiciones de presión y temperatura iniciales en el estudio real realizado con modelado cinético, mientras varía ligeramente para los valores predichos a partir de métodos experimentales.

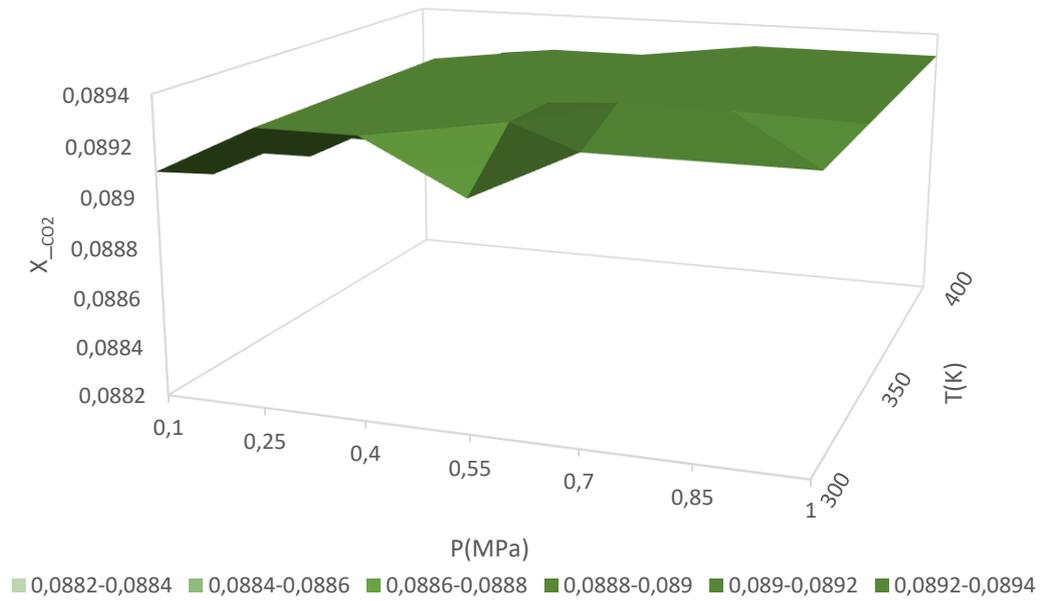
En el caso de $Fr = 1$ los resultados siguen siendo fiables con un R^2 de 87,52%. Resultado ligeramente inferior a los R^2 obtenidos anteriormente para la velocidad de combustión laminar, así como para las emisiones de CO.

Esta disminución del valor de R^2 puede verse afectado por la existencia de un punto en el que X_{CO_2} , toma el valor de 0,1083 en el resultado real y 0,113 en el resultado predicho. Dicho resultado se encuentra totalmente dentro de la tendencia prevista. Las condiciones iniciales de presión y temperatura iniciales con las que se trabaja en ese punto son de 0,55 MPa y 300K respectivamente.

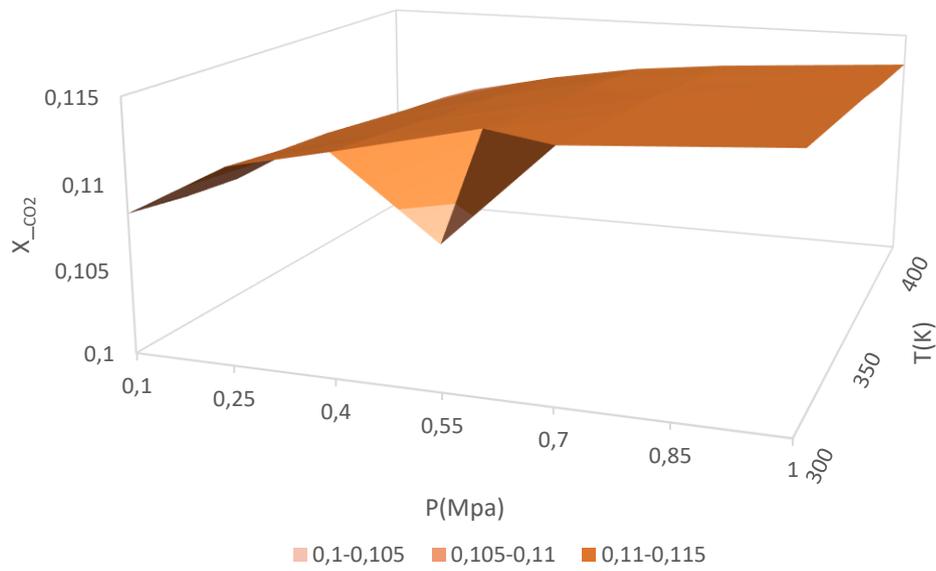
En cuanto a los valores obtenidos para $Fr = 1,2$ cabe destacar como los resultados predichos, son ligeramente superiores a los resultados reales sobre todo cuando las emisiones son bajas.

Igual que ocurría trabajando con dosado estequiométrico, existe un punto destacable donde la presión inicial es de 0,55 MPa y la temperatura inicial es de 300K, en el que X_{CO_2} y X_{CO_2} . Llama especialmente la atención que las condiciones iniciales de combustión de dicho punto, son las mismas en las que se dispersaba el punto destacado en condiciones estequiométricas.

La tendencia seguida por las tres superficies respuesta correspondientes a los tres dosados relativos que nos ocupan, son similares.



(i) $Fr = 0,7$



(ii) $Fr = 1$

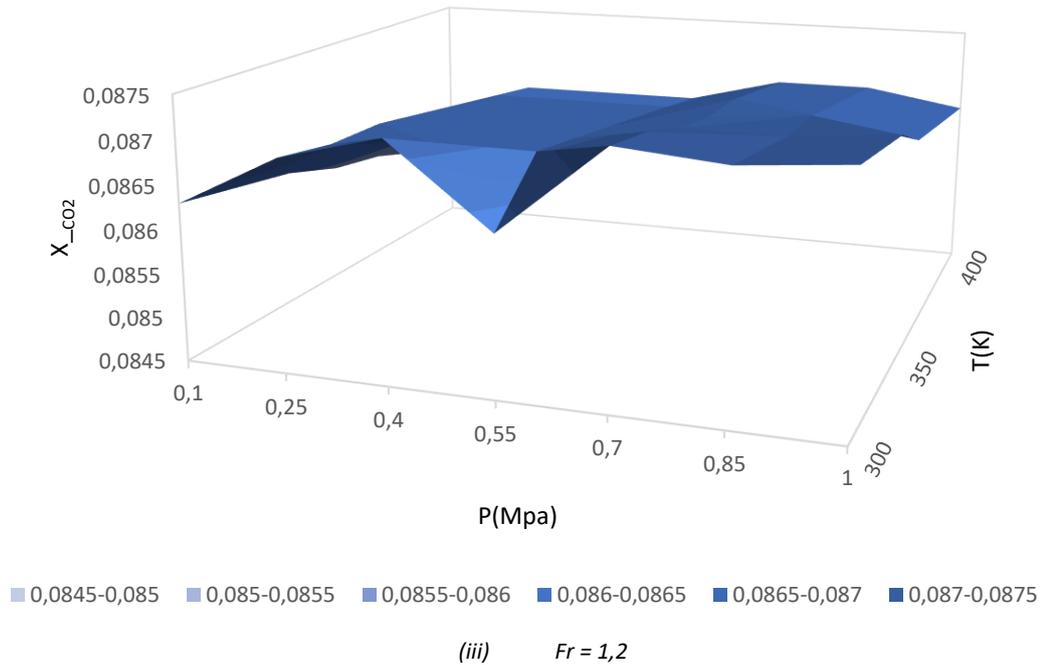


Figura 38. Superficies de respuesta de las emisiones de CO₂ frente a la temperatura y presión inicial del proceso de combustión de etanol.

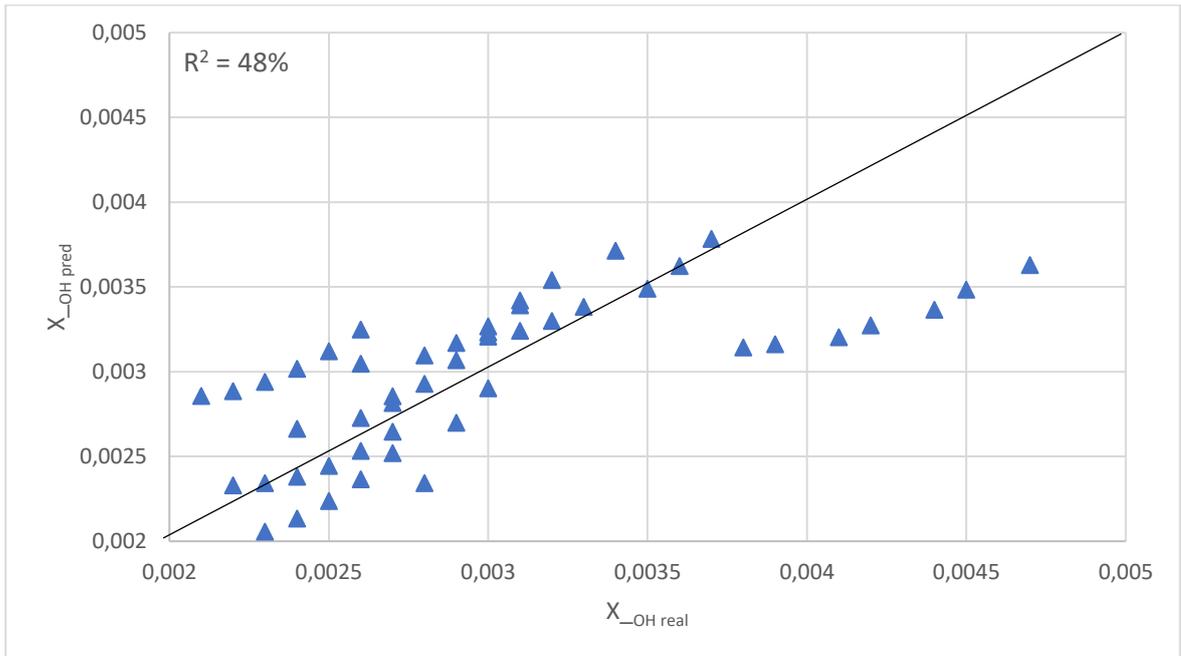
La superficie respuesta para dosado estequiométrico presenta una curvatura ligeramente mayor que para el resto de dosados relativos. La razón de esta diferencia es justificable al observar las Figuras 22 y 27. En ellas se aprecia que, aunque se modifiquen las presiones y temperaturas iniciales de combustión, para Fr menores de 0,8 y mayores de 1,1, los valores de emisiones de CO₂ se mantienen prácticamente constantes, variando únicamente cuando se trabaja en dosado estequiométrico.

Las tres superficies respuesta presentan un valor que se encuentra fuera de la tendencia general, cada vez más acusado a medida que aumenta el dosado relativo.

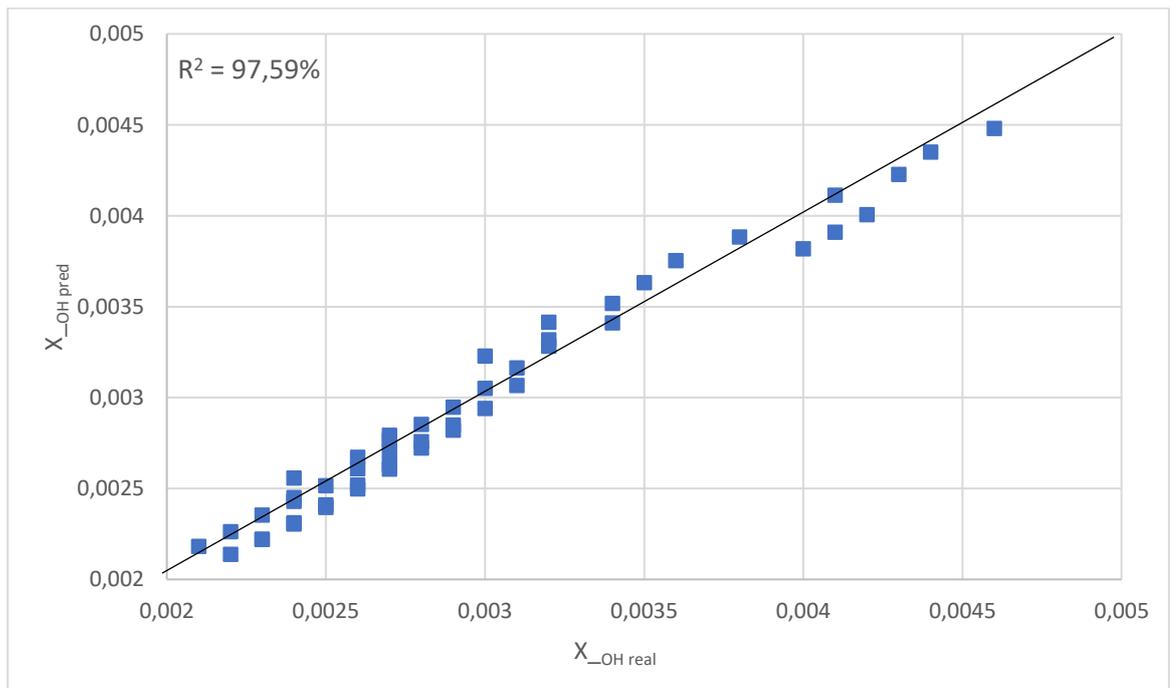
Dicho valor de X_{CO_2} coincide exactamente con las condiciones de presión y temperatura iniciales de combustión en las que existía un punto mucho más disperso que el resto, es decir, 0.55 MPa y 300K respectivamente.

4.4.2.3. ANÁLISIS DE EMISIONES DE OH

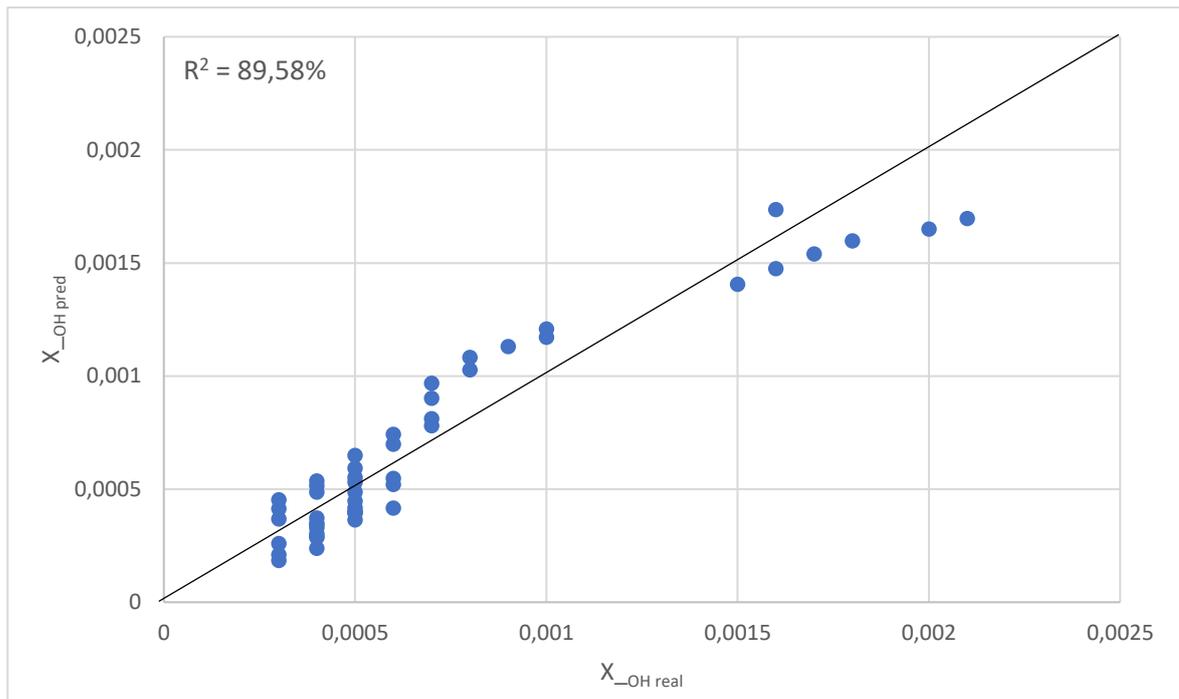
Los resultados de las emisiones de OH siguen la misma tendencia que en el caso del CO y CO₂, es decir, tanto los valores reales como predichos de las emisiones de OH sufren diferencias entre ellos más notables que en el caso del dosado estequiométrico.



(i) $Fr = 0,7$



(ii) $Fr = 1$



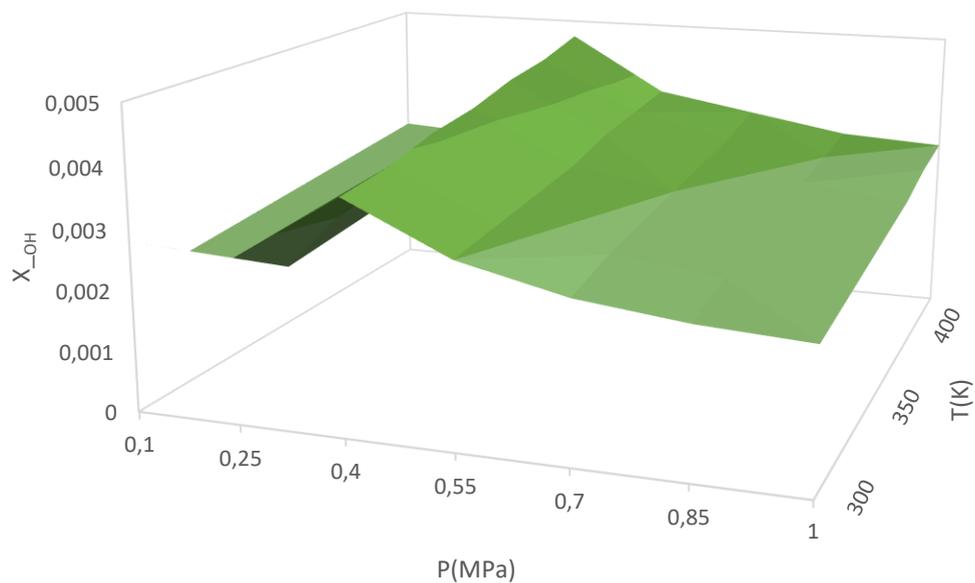
(iii) $Fr = 1,2$

Figura 39. Emisiones de OH predichas a partir de *Statgraphics* frente a las reales obtenida por modelado cinético.

Se observa que para dosado relativo 0,7, cuando las emisiones de OH son menores de 0,0037, los valores predichos a partir de experimentación, son mayores que los valores reales. Lo contrario ocurre cuando las emisiones de OH son mayores de 0,0037 siendo más altos los valores obtenidos por modelado cinético. Aun así, el valor de R^2 es del 48% por lo que, en este caso, un diseño de experimentos como el empleado no es preciso para la obtención de resultados fiables para las emisiones de OH.

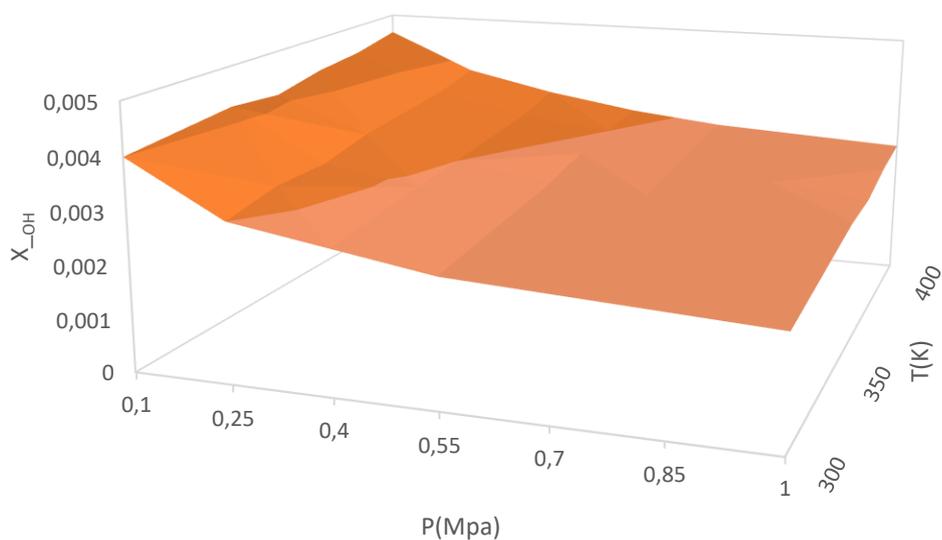
Trabajando con dosado estequiométrico el ajuste es mejor siendo el valor de su R^2 del 97,59%, mucho más alto que para el resto de dosados relativos.

A continuación, se presentan las superficies respuesta obtenidas a partir de Statgraphics para las emisiones de OH.



■ 0-0,001 ■ 0,001-0,002 ■ 0,002-0,003 ■ 0,003-0,004 ■ 0,004-0,005

(i) $Fr = 0,7$



■ 0-0,001 ■ 0,001-0,002 ■ 0,002-0,003 ■ 0,003-0,004 ■ 0,004-0,005

(ii) $Fr = 1$

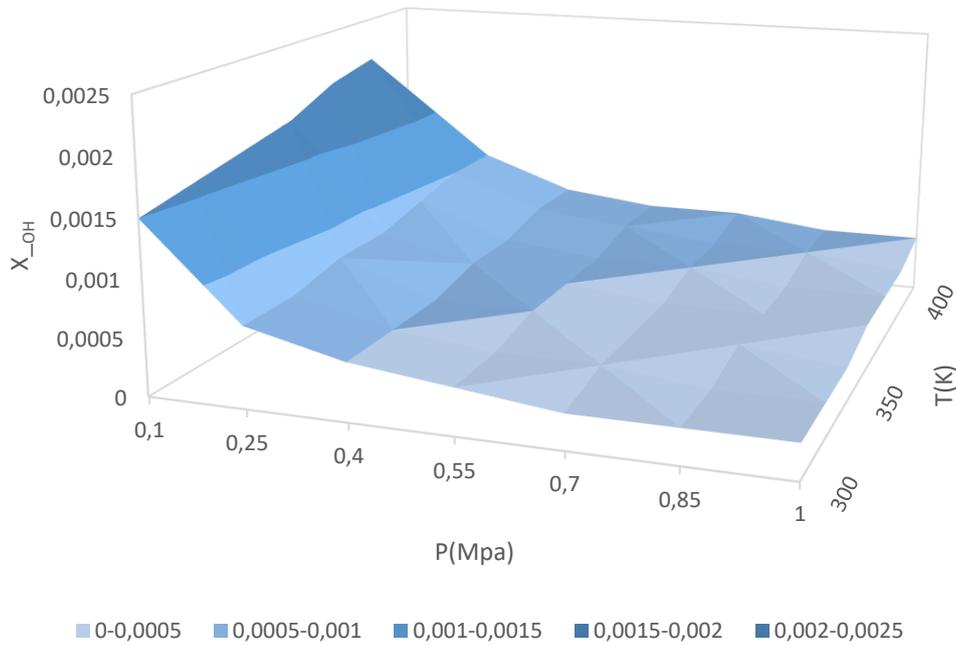


Figura 40. Superficies de respuesta de las emisiones de CO₂ frente a la temperatura y presión inicial del proceso de combustión de etanol.

Tanto para dosado estequiométrico como para dosado relativo 1,2, la curvatura de las superficies indica lo esperado, es decir, los valores de emisiones de OH aumentan al aumentar la temperatura inicial de combustión y disminuyen cuando aumenta la presión inicial de combustión. En el caso de dosado relativo 1,2, la curvatura toma mayor pendiente cuando los valores de presión inicial son menores de 0,25 MPa aumentando notablemente las emisiones de OH.

En cuanto a las emisiones de C₂H₂, los valores tanto reales como predichos de estas son prácticamente nulos, por lo que no es necesario realizar un estudio tan detallado como con el resto de emisiones contaminantes estudiadas.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS DE LA ADICCIÓN DE H₂ AL PROCESO DE
COMBUSTIÓN DE ETANOL

5. RESULTADOS DE LA EXPERIMENTACIÓN CON MEZCLAS ETANOL/H₂

5.1. VALIDACIÓN DE EXPERIMENTOS

De igual forma que para el estudio paramétrico de C₂H₅OH puro, se procede a la validación del mecanismo de reacción Aramco mech 1.3[22] como se realizó en el caso de mezclas de C₂H₅OH y aire en el capítulo 4 del presente estudio, pero en este caso con mezclas C₂H₅OH /H₂ y aire variando las cantidades de H₂ de 0% a 100%.

La experimentación se ha llevado a cabo para mezclas para unas condiciones iniciales de $T_i = 383\text{K}$ y $P_i = 0,1\text{MPa}$, con el fin de validar los resultados con los obtenidos por Li et al [26] en una bomba de combustión a volumen constante.

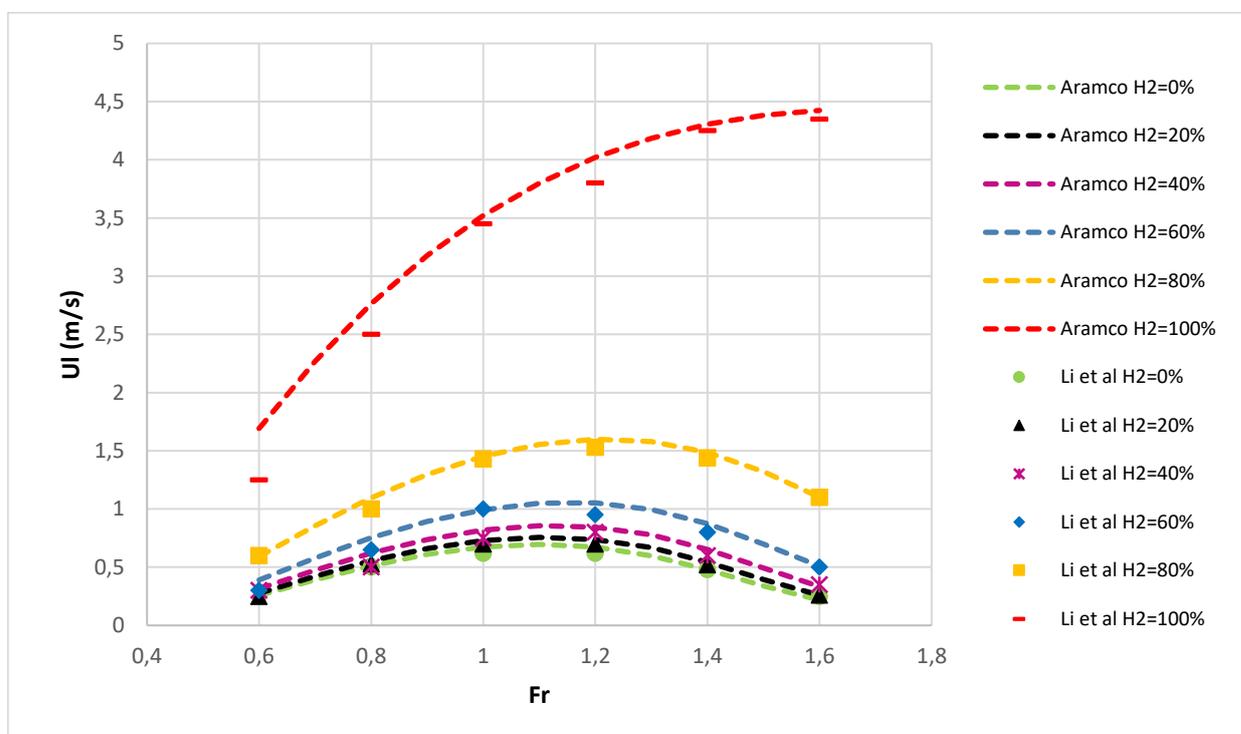


Figura 41. Velocidad de combustión laminar frente a dosado relativo para mezclas C₂H₅OH/H₂ con aire. Condiciones iniciales $T_i = 383\text{K}$ y $P_i = 0,1\text{MPa}$.

No existen grandes diferencias entre los resultados obtenidos cinéticamente a partir del mecanismo Aramco mech 1.3 y los resultados experimentales obtenidos por Li et al. Únicamente, es posible apreciar una ligera superioridad en los valores obtenidos a partir de modelado cinético. Puede afirmarse que el uso de Aramco mech 1.3 en el presente trabajo dará lugar a resultados fiables sea cual sea la cantidad de H₂ presente en cada mezcla.

5.2. ESTUDIO PARAMÉTRICO DE MEZCLAS C₂H₅OH/H₂

Se procede a realizar un estudio paramétrico del proceso de combustión para diferentes mezclas de C₂H₅OH /H₂ cuya finalidad es observar el efecto del hidrógeno al variar su cantidad en ellas sobre la velocidad de combustión laminar y las emisiones contaminantes. Se modificarán los principales parámetros involucrados como son la temperatura y la presión inicial de combustión, así como el dosado relativo.

5.2.1. INFLUENCIA DEL H₂ EN LA VELOCIDAD DE COMBUSTIÓN LAMINAR.

El comportamiento de la variación de la velocidad de combustión laminar para mezclas de C₂H₅OH /H₂ se presenta diferente en función de cuál sea el elemento dominante. En la Figura 2 se presentan los resultados obtenidos trabajando con presión inicial 0,1MPa y temperatura inicial 300K para diferentes mezclas variando las cantidades de H₂ desde 0% H₂ a 100% H₂

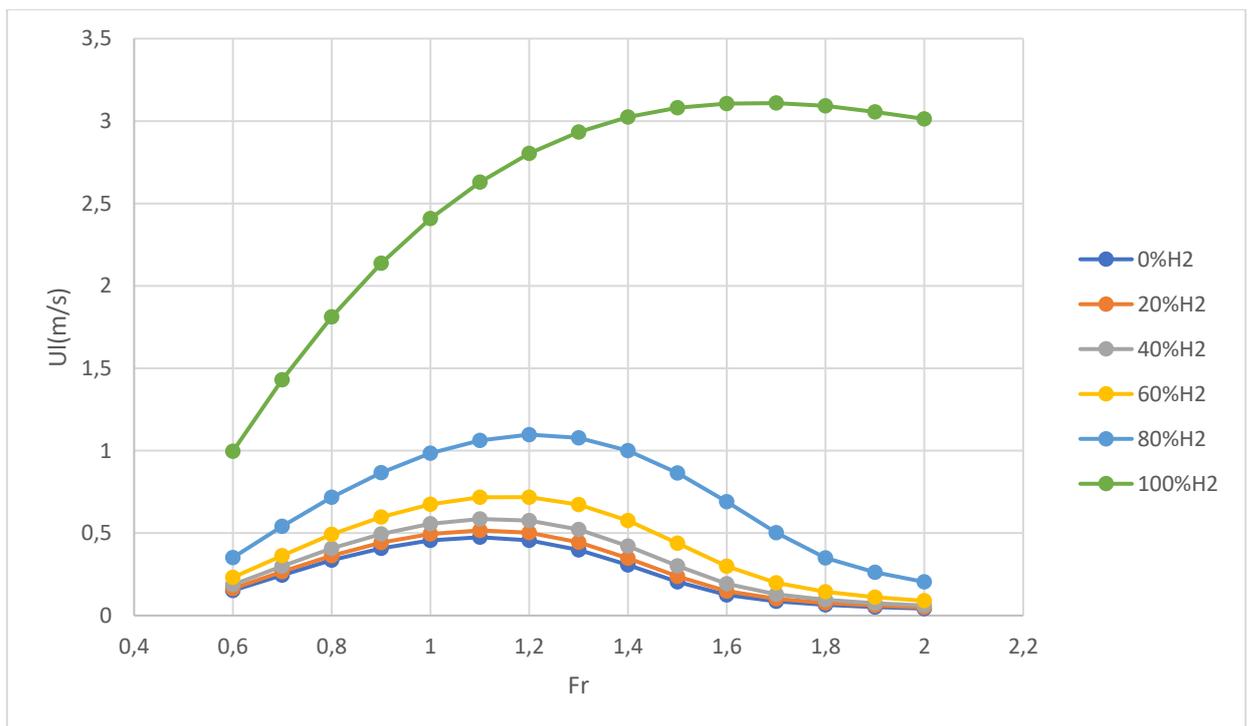


Figura 42. Velocidad de combustión laminar frente al dosado relativo para diferentes mezclas C₂H₅OH/H₂ con condiciones iniciales $P_i=0,1\text{MPa}$ y $T_i=300\text{K}$.

Es simple observar cómo la velocidad de combustión laminar aumenta a medida que lo hace la cantidad de H₂ en la mezcla sea cual sea el dosado relativo. Dicho aumento de la velocidad de combustión no es lineal. Las velocidades de combustión no sufren

notables variaciones para mezclas de hasta un 20% de H₂, pero estas se vuelven más acusadas a medida que el hidrógeno se convierte en el elemento más dominante, llegando a triplicar sus valores cuando la mezcla es 100% H₂ y Fr toma valores ricos con respecto a las mezclas 80% H₂ como se muestra en la Figura 43.

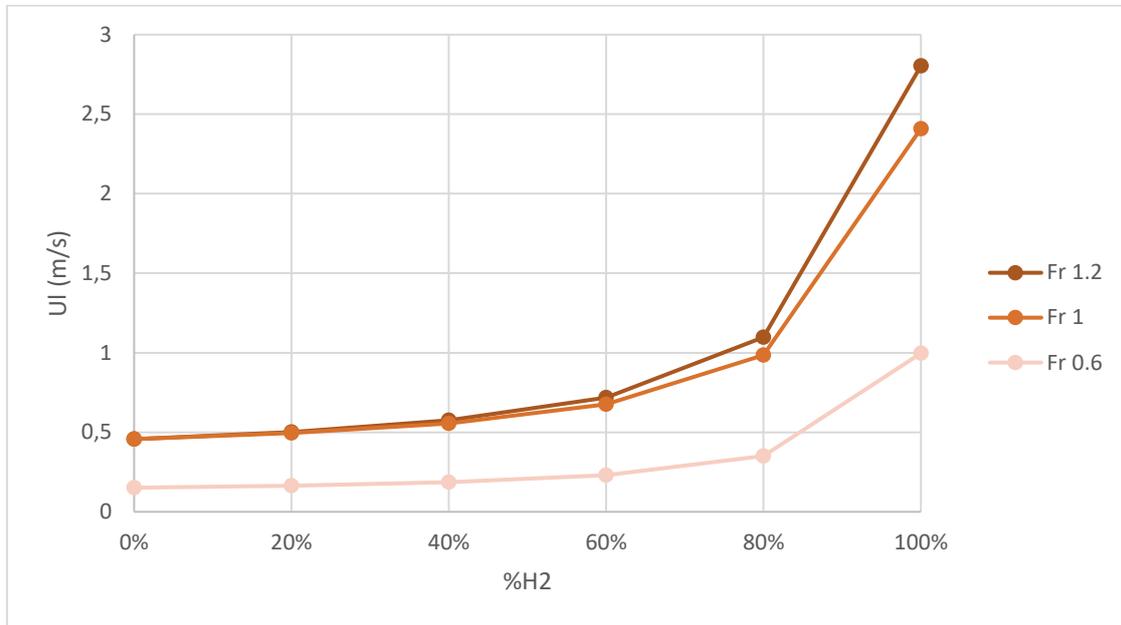


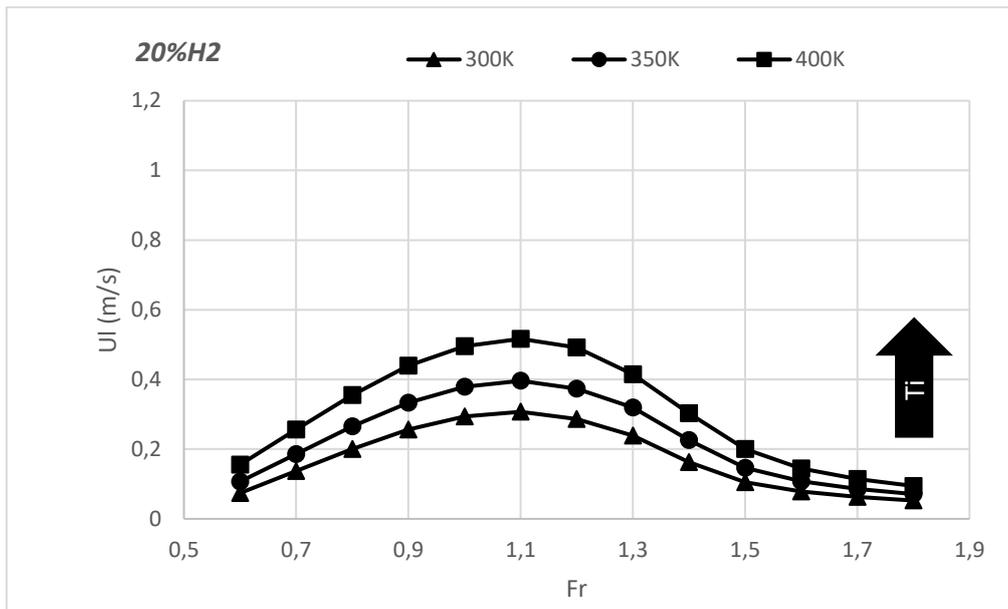
Figura 43. Velocidad de combustión laminar frente al porcentaje de hidrógeno en el proceso de combustión de mezclas etanol/H₂.

De igual forma que ocurría en los procesos de combustión con etanol desarrollados en el capítulo 4, para las mezclas C₂H₅OH/H₂, la velocidad de combustión laminar generalmente aumenta a medida que lo hace el dosado relativo hasta alcanzar dosado estequiométrico, punto donde empieza a descender ligeramente. El comportamiento de la mezcla sufre cambios importantes cuando la cantidad de H₂ en ella supera el 60%, donde la velocidad de combustión laminar alcanza sus máximos para dosados relativos cada vez más ricos a medida que el H₂ toma un comportamiento más dominante. La velocidad de combustión máxima alcanzada por la mezcla 100% H₂ es de 3 m/s y se da para Fr 1,7.

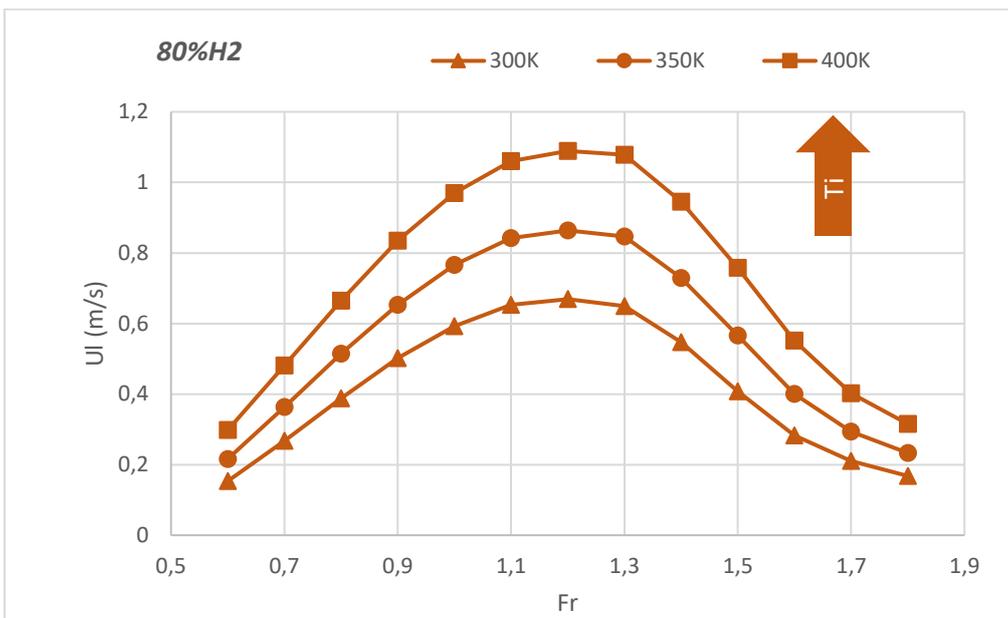
5.2.2. INFLUENCIA DE LA PRESIÓN Y LA TEMPERATURA EN MEZCLAS C₂H₅OH/H₂

La presión inicial y temperatura inicial del proceso de combustión en mezclas C₂H₅OH/H₂ tienen diferente influencia en la velocidad de combustión laminar dependiendo de la cantidad de H₂ presente en la mezcla.

En las Figuras 44 (i y ii), se presenta la comparativa entre dos mezclas diferentes, una de ellas muy pobre en H₂ (20%) y la otra muy rica en H₂ (80%), con el fin de estudiar detalladamente la influencia de la temperatura y presión inicial en la combustión de cada una de ellas.



(i) 20% H2



(i) 80% H2

Figura 44. Influencia de T_i sobre la velocidad de combustión laminar frente al dosado relativo para mezclas del 20% H₂. $P_i=0,55\text{MPa}$

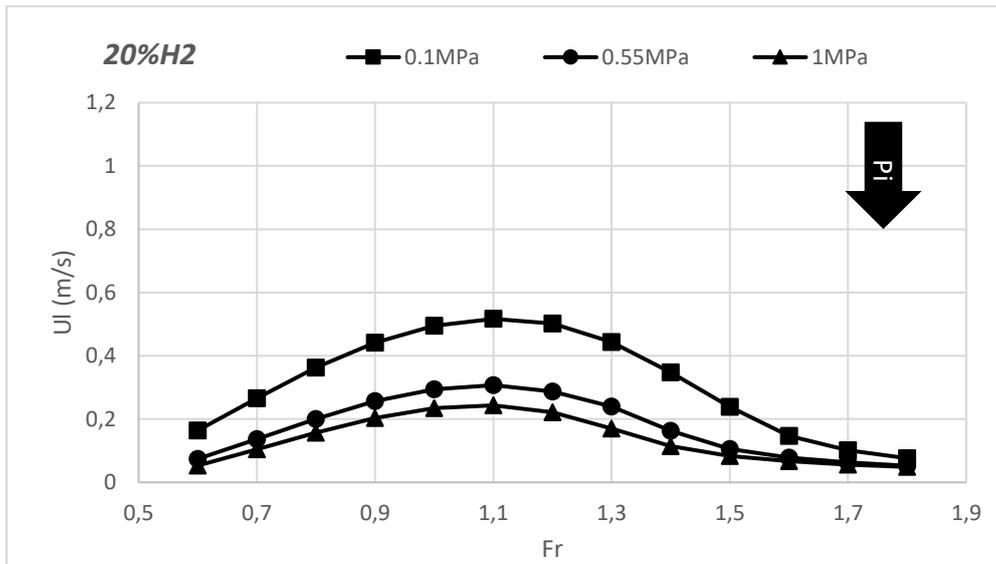
Las tendencias son las mismas que cuando se hacía combustionar etanol puro, siendo el único cambio remarcable un aumento de la velocidad de combustión laminar al hacerlo la cantidad de H₂ en la mezcla.

Para ambas mezclas, al aumentar la temperatura inicial para una misma presión inicial, el valor de la velocidad de combustión laminar también lo hace. Esta crece

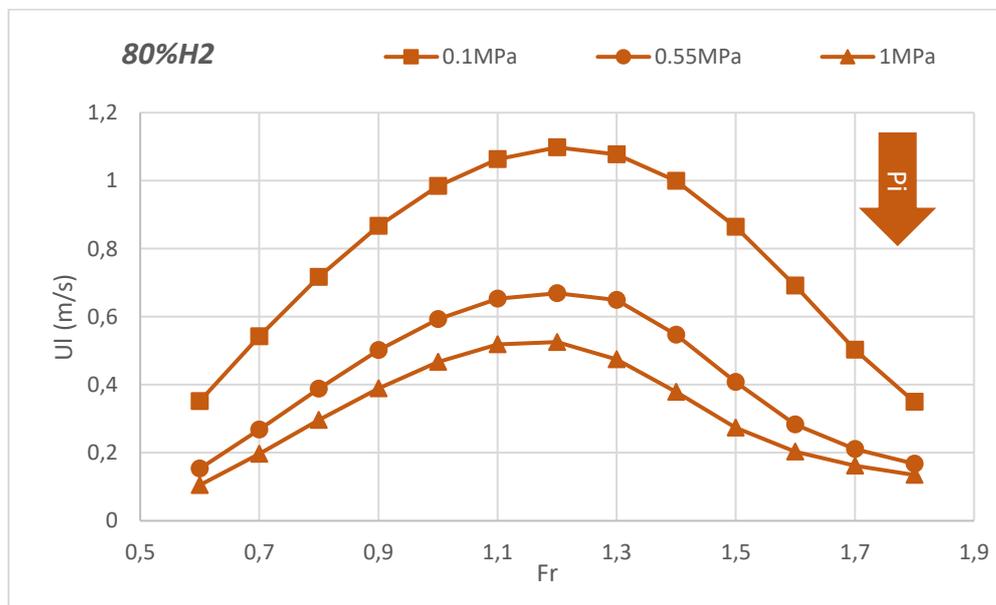
linealmente respecto a la anterior, sea cual sea el dosado relativo dado al aumentar T_i en 50K.

Cabe destacar como el máximo valor de la velocidad de combustión laminar se alcanza siempre para el mismo dosado relativo para cualquier temperatura inicial.

Para un mismo dosado relativo y una misma T_i de combustión, los valores de la velocidad de combustión laminar se duplican al cuadruplicar la cantidad de H_2 en la mezcla.



(i) 20%H2



(ii) 80%H2

Figura 45. Influencia de P_i sobre la velocidad de combustión laminar frente al dosado relativo para mezclas del 20% H_2 . $T_i=300K$

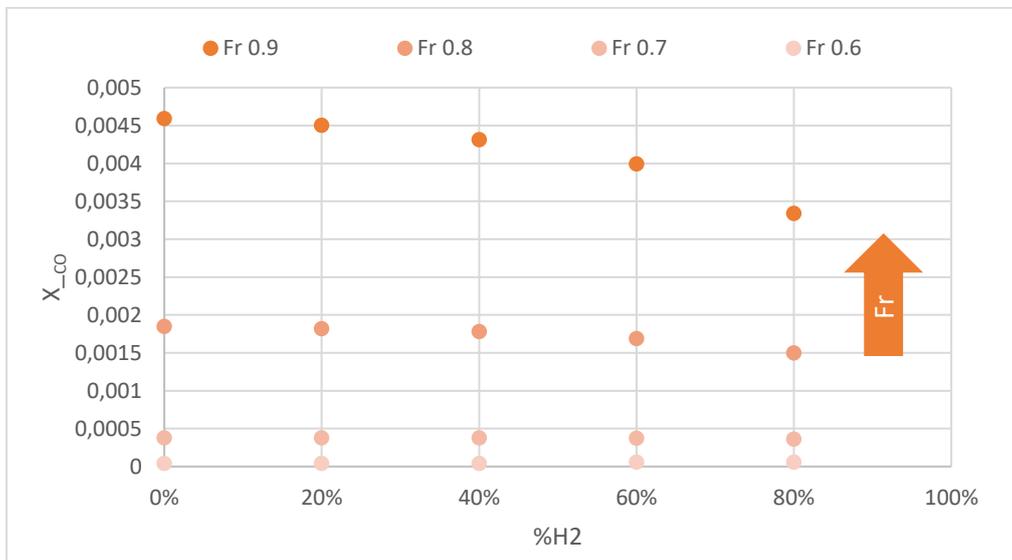
A diferencia de lo ocurrido al modificar la temperatura inicial de combustión, al aumentar el valor de la presión inicial, las velocidades de combustión laminar disminuyen sea cual sea la cantidad de H₂ en la mezcla, como ya ocurría en las mezclas de C₂H₅OH puro con aire.

Para Fr menor que 0,8, los valores de la velocidad de combustión laminar obtenidos para mezclas del 20% H₂ y P_i =0,1MPa, son las mismas que para mezclas con 80% H₂ y P_i =0,55MPa.

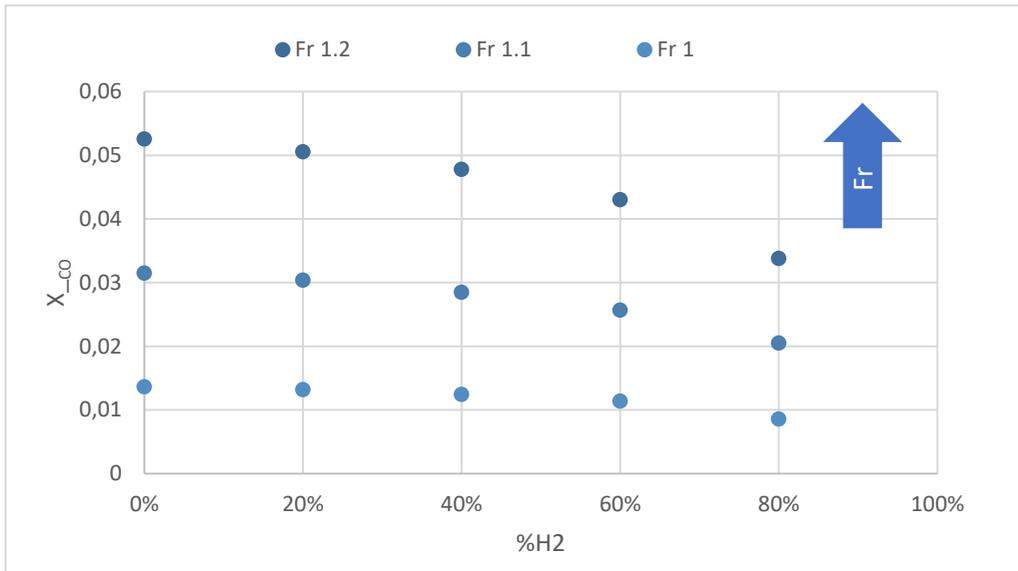
De igual forma, al variar la presión inicial de combustión se observa que el máximo valor de la velocidad de combustión laminar se alcanza siempre para el mismo dosado relativo.

5.2.3. INFLUENCIA DEL H₂ EN LAS EMISIONES CONTAMINANTES

La presencia de hidrógeno en los procesos de combustión, permite reducir favorablemente las emisiones de algunos contaminantes, pero en su contra aumenta los valores de otros. Es necesario encontrar unas condiciones óptimas de la mezcla a combustionar que permitan alcanzar una situación favorable, es decir, aquellas en que la mayor parte de las emisiones contaminantes se vean reducidas al máximo posible. A continuación, se presentan los resultados obtenidos para las emisiones de CO, CO₂ y OH.

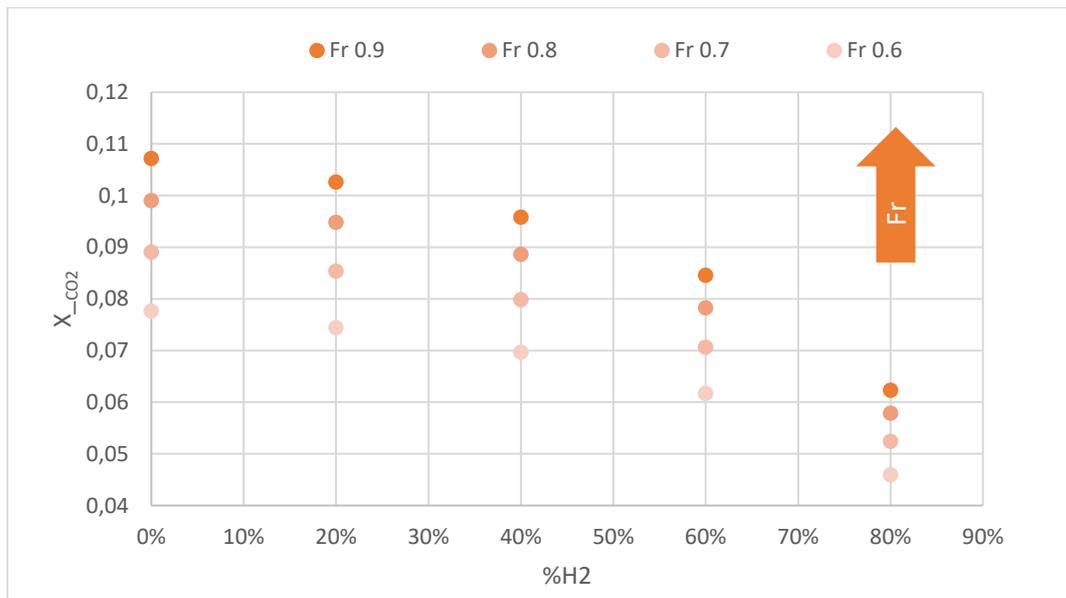


(i) $Fr < 1$

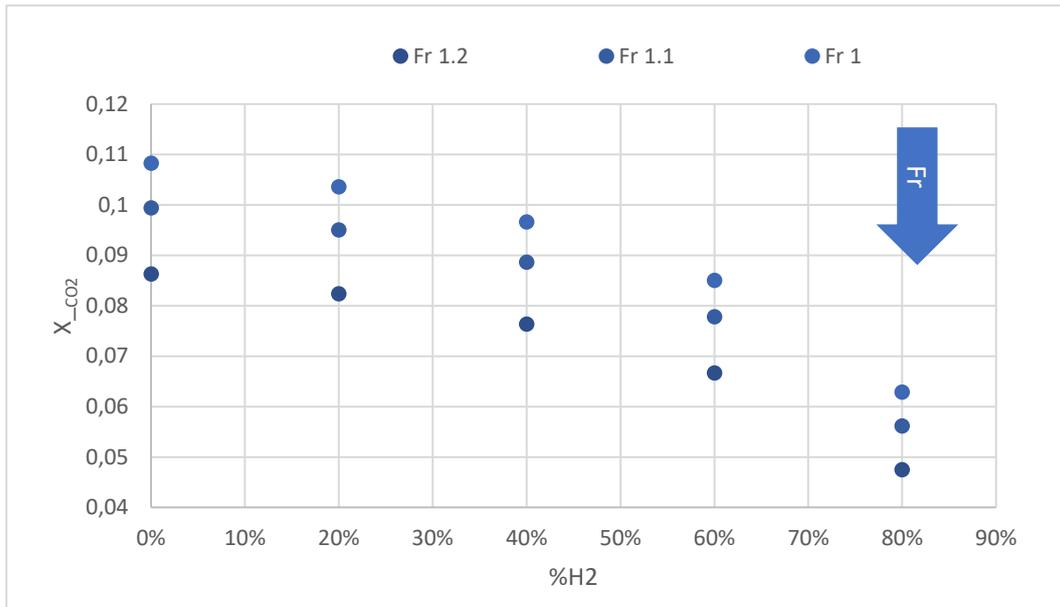


(ii) $Fr \geq 1$

Figura 46. Influencia del hidrógeno sobre las emisiones de CO para condiciones iniciales $T_i=300K$, $P_i=0,1MPa$.



(i) $Fr < 1$

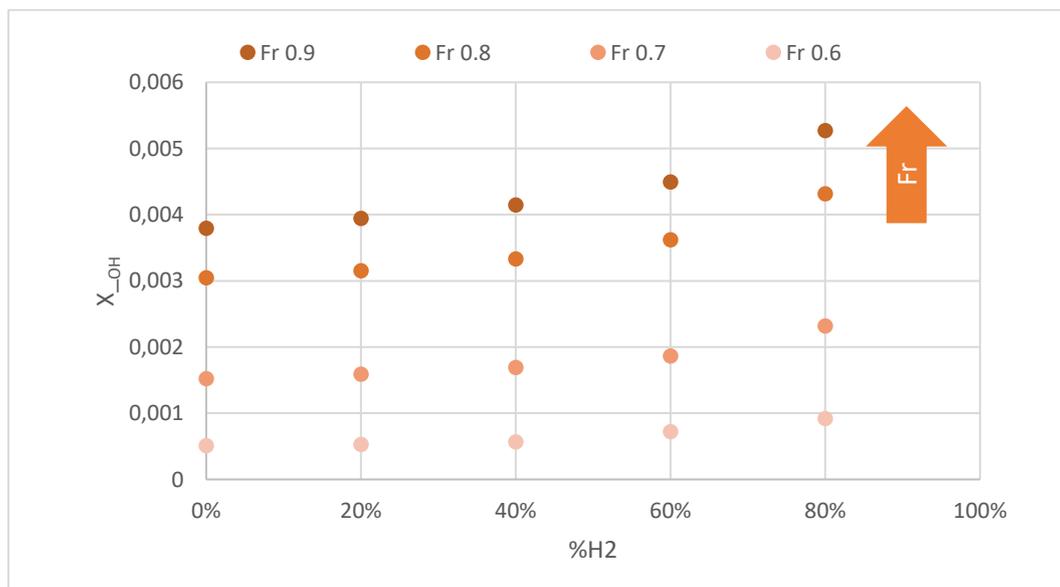


(ii) $Fr \geq 1$

Figura 47. Influencia del hidrógeno sobre las emisiones de CO₂ para condiciones iniciales $T_i=300K$, $P_i=0,1MPa$

Las emisiones de CO y CO₂ se reducen con la adición de H₂ a la mezcla. Esto es debido al aumento de radicales H y OH. Los radicales OH aumentarán la oxidación reduciendo el carbono presente en la mezcla.

La reducción de carbono en las emisiones, conocido actualmente como descarbonización, es el objetivo que se pretende alcanzar, por tanto, es conveniente alcanzar un equilibrio para realizar el proceso de combustión con la mayor cantidad de hidrógeno posible y dosados relativos pobres.



(i) $Fr < 1$

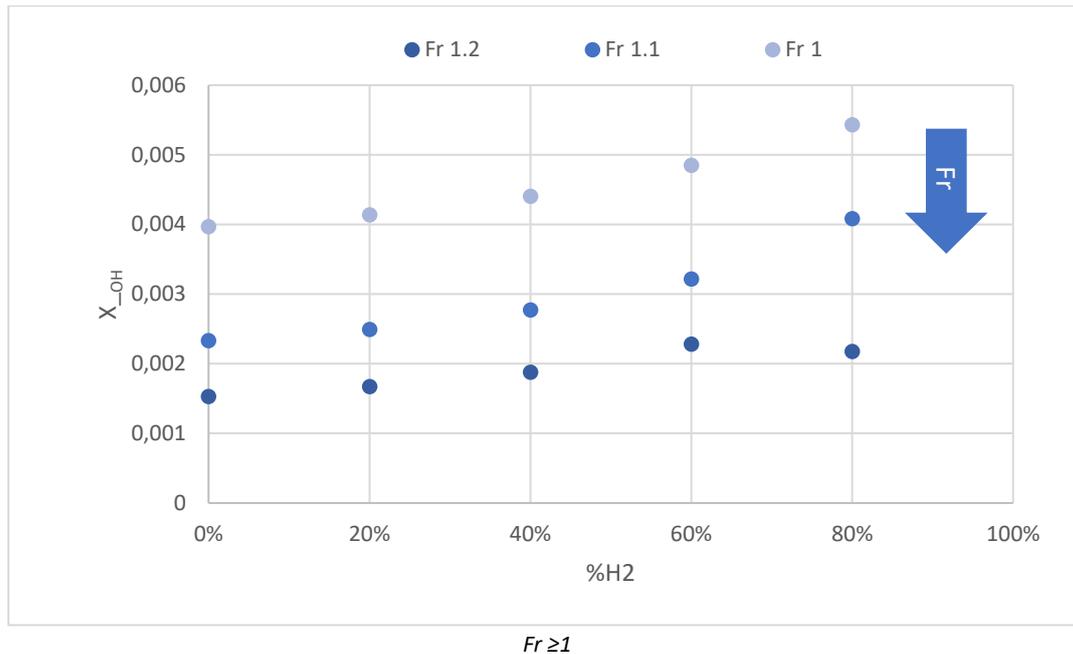


Figura 48. Influencia del hidrógeno sobre las emisiones de OH para condiciones iniciales $T_i=300K$, $P_i=0,1MPa$

Las emisiones de OH se ven incrementadas al aumentar la cantidad de hidrógeno la mezcla. Dicho crecimiento es más acusado cuando el porcentaje de H₂ supera el 60%. Los máximos valores de emisiones de OH se dan para aquellos porcentajes de H₂ en la mezcla donde también se alcanzan las velocidades de combustión laminar más elevadas.

Es posible comprobar la veracidad de los resultados obtenidos, así como ampliar los conocimientos acerca de la influencia de hidrógeno en otros elementos contaminantes como los NO_x en la investigación realizada por Z.Al-Hamamre y J.Yamin [27].

Se han estudiado las emisiones de C₂H₂ debido a su importancia como precursor del shoot, pero no serán presentadas debido a sus despreciables niveles de emisiones sea cual sea la cantidad de H₂ en la mezcla. Cabe mencionar a grandes rasgos que a medida que el porcentaje de H₂ aumenta en la mezcla, las emisiones de C₂H₂ disminuyen. Es posible encontrar resultados más precisos en la investigación llevada a cabo por R.Sastre [28].

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

6. CONCLUSIONES

6.1. CONCLUSIONES GENERALES

En el trabajo realizado durante este TFG, se ha desarrollado una metodología para caracterizar el proceso de combustión de etanol y mezclas de etanol e hidrógeno haciendo uso del software Cantera. El interés por estos combustibles, radica en sus posibilidades energéticas, así como por el momento actual que presentan actualmente ya que pueden obtenerse de forma renovable.

Las principales conclusiones generales son las siguientes:

- Se ha realizado una amplia revisión bibliográfica, que ha permitido la definición de las propiedades físico-químicas del bioetanol y el hidrógeno, así como sus diferentes tipos clasificándolos según su método de obtención.
- Se ha detallado con precisión el proceso de combustión premezclada, el cual ha sido el principal objetivo del trabajo, y sus propiedades más intervinientes destacando la velocidad de combustión laminar.
- Se ha empleado el modelado cinético a través del software Cantera, el cual utiliza un fichero de entrada que incluyen los mecanismos de reacción, datos para las propiedades de transporte y datos termodinámicos, obteniendo diferentes tipos de resultados que es posible clasificar de la siguiente forma:
 - o Validación de los resultados obtenidos haciendo uso de diferentes mecanismos de reacción con los extraídos por varios autores que anteriormente ya han estudiado el proceso de combustión de etanol para diferentes condiciones iniciales.
 - o Cálculo de las velocidades de combustión laminar, así como de algunas emisiones contaminantes como son CO, CO₂, OH y C₂H₂ para diferentes condiciones iniciales de presión y temperatura variando a su vez el dosado relativo.
 - o Estudio de sensibilidad con el fin de comprobar cómo influye sobre la velocidad de combustión laminar cada reacción que tiene lugar durante el proceso de combustión.
- El diseño experimental a partir de STATGRAPHICS se ha utilizado con el fin de realizar un estudio analítico tanto de la velocidad de combustión laminar como de las emisiones contaminantes de CO, CO₂, OH y C₂H₂ observando la influencia de parámetros como son la temperatura y presión inicial, y el dosado relativo.
Se realizan las diferentes superficies respuesta correspondientes a cada una de las variables de salida estudiadas obteniendo una visión más amplia de la variación de estas al modificar las variables de entrada.

- Finalmente se realiza un estudio paramétrico del proceso de combustión para diferentes mezclas etanol/H₂ con el fin de observar la influencia del hidrógeno en ellas.

6.2. CONCLUSIONES ESPECÍFICAS

Los resultados obtenidos a partir de modelado cinético con los diferentes mecanismos de reacción, son muy próximos a los resultados de los autores que han trabajado anteriormente con etanol. Bien es cierto que a medida que el dosado relativo aumenta, dichos resultados son más coincidentes. Se puede concluir con que el mecanismo de reacción Armaco Mech 1.3 elegido para la realización de los experimentos que cubren el presente estudio es válido.

En cuanto a la realización del estudio paramétrico de etanol en función de la presión, la temperatura y el dosado relativo, del cual se obtienen resultados de la velocidad de combustión laminar, así como de las emisiones contaminantes de CO, CO₂ y OH, las principales conclusiones a destacar son:

- La velocidad de combustión laminar, aumenta a medida que lo hace el dosado relativo hasta alcanzar un máximo cuando Fr es ligeramente superior al estequiométrico para posteriormente comenzar a disminuir. Este máximo se alcanza siempre en el mismo dosado relativo sean cual sean las condiciones de presión y temperatura iniciales en el proceso de combustión.
- Se ha observado cómo un aumento en la temperatura de combustión inicial del proceso, produce un aumento de la velocidad de combustión laminar. Lo contrario ocurre con la presión inicial de combustión, es decir, a medida que esta aumenta, la velocidad de combustión laminar disminuye.
- Las emisiones de CO y OH aumentan cuando lo hace la temperatura inicial de combustión, a diferencia del CO₂, el cual disminuye sus niveles de emisiones. Lo contrario ocurre al modificar la presión inicial de combustión. Un aumento de esta provoca una disminución de emisiones de CO y OH, pero se incrementan las de CO₂.
- Las emisiones de C₂H₂, precursor del soot, son muy bajas, del orden de 10^{-17} , por lo que tienen una baja influencia.

El estudio analítico realizado a partir del diseño factorial en Statgraphics, muestra a primera vista en el diagrama de Pareto, el orden de influencia de las variables en el proceso de combustión, siendo el dosado relativo la que más afecta a este seguida de la presión y la temperatura en ese orden.

También ofrece información acerca de la velocidad de combustión y los niveles de emisiones contaminantes para un campo más amplio de condiciones iniciales que el estudiado mediante modelado cinético.

Enfrentando los resultados obtenidos por ambos métodos, tanto analítico a partir de Statgraphics, como por modelado cinético a partir de Cantera, se observa en el caso de la velocidad de combustión laminar que estos tienen un alto nivel de fiabilidad con una R^2 próxima al 98% ya sea el dosado pobre (0,7), estequiométrico (1) o rico (1,2). Con los resultados obtenidos para las emisiones contaminantes, los niveles de fiabilidad no son tan altos cayendo los valores de R^2 significativamente cuando el dosado no es el estequiométrico.

Dentro del estudio de la influencia del hidrógeno en el proceso de combustión laminar de mezclas etanol/H₂, es destacable que la presencia de H₂ en ellas, incrementa notablemente la velocidad de combustión laminar siendo esta mayor cuanto más predominante es la cantidad de H₂ en la mezcla.

De igual forma que ocurriría para mezclas de etanol/aire, la velocidad de combustión laminar aumenta con el dosado relativo hasta alcanzar un máximo donde comienza a disminuir de nuevo, pero en este caso, dicho máximo se desplaza hacia dosados más ricos cuanto mayor es la cantidad de H₂ presente en la mezcla.

Las emisiones de CO y CO₂ disminuyen a medida que la mezcla se enriquece con hidrógeno debido al aumento de radicales H y OH. Los radicales OH aumentarán la oxidación reduciendo el carbono presente en la mezcla. Lo contrario ocurre con las emisiones de OH, las cuales aumentan en presencia de hidrógeno.

6.3. TRABAJOS FUTUROS

Este Trabajo de Fin de Grado deja abierta la puerta a futuros trabajos acerca del proceso de combustión de bioetanol, siendo uno de los principales objetivos en el futuro, la comparativa de los resultados dados a partir de modelado cinético, con los obtenidos en el laboratorio de Motores y Máquinas Térmicas de la Uva por el GIR, Motores Térmicos y Energías Renovables de la Universidad de Valladolid.

Teniendo en cuenta la importancia del hidrógeno en la actualidad siendo conocidas sus ventajas como combustible renovable, será de gran interés la realización de un estudio más exhaustivo y detallado de la influencia del hidrógeno en las mezclas etanol/H₂, a partir de la base ya obtenida en el presente trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] «Analysis: Fossil-fuel emissions in 2018 increasing at fastest rate for seven years - Carbon Brief». <https://www.carbonbrief.org/analysis-fossil-fuel-emissions-in-2018-increasing-at-fastest-rate-for-seven-years/> (accedido 30 de enero de 2023).
- [2] «Demanda de energía eléctrica en tiempo real, estructura de generación y emisiones de CO2». <https://demanda.ree.es/visiona/seleccionar-sistema> (accedido 18 de diciembre de 2022).
- [3] «BOE.es - DOUE-L-2003-80722 Directiva 2003/30/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 8 de mayo de 2003, relativa al fomento del uso de biocarburantes u otros combustibles renovables en el transporte». <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=DOUE-L-2003-80722> (accedido 18 de diciembre de 2022).
- [4] «Etanol - EcuRed». <https://www.ecured.cu/Etanol> (accedido 18 de diciembre de 2022).
- [5] M. Dolores Cortés-Sánchez, E. Macarena Gata-Montero, A. Pipió-Ternero, y Á. Rodríguez-Rivas Juan Manuel Sánchez-Santos, «Biocombustibles: tipos y estrategias de producción».
- [6] Juan Manuel García Camús y José Ángel García Laborda, «Biocarburantes líquidos biodiesel y bioetanol».
- [7] M. Guigou, «PRODUCCIÓN DE ETANOL BIOETANOL COMBUSTIBLE A PARTIR DE BONIATO PRODUCCIÓN DE BIOETANOL COMBUSTIBLE A PARTIR DE BONIATO».
- [8] Mg. Agustín Torroba, «Atlas de los biocombustibles líquidos 2019-2020».
- [9] «Bioetanol - Asociación Española del Bioetanol». <https://bio-e.es/bioetanol/> (accedido 18 de diciembre de 2022).
- [10] «Propiedades del hidrógeno (H)». https://www.nationalgeographic.com.es/ciencia/propiedades-hidrogeno-h_18653 (accedido 23 de enero de 2023).
- [11] «Hidrógeno - Centro Nacional de Hidrógeno». <https://www.cnh2.es/el-hidrogeno/> (accedido 23 de enero de 2023).
- [12] Clara Sesma, «TFM Estudio cinético del proceso de combustión mediante métodos computacionales».
- [13] D.Iglesias, «Caracterización de mezclas de combustibles para motores térmicos en una bomba de combustión a volumen constante».
- [14] D. Alfonso-Jesús Horrillo Güemes Director, D. v Francisco Tinaut Fluixá, y D. Francisco Castro Ruiz, «Utilización de modelos multizona para la predicción de las emisiones contaminantes de escape en motores de encendido provocado».

- [15] R. Sastre, «TFM Estudio y caracterización del origen y la naturaleza de las inestabilidades generadas en procesos de combustión de mezclas hidrógeno/metano».
- [16] Andrés Melgar, «ApuntesMCIA UVa».
- [17] «Cantera». <https://cantera.org/> (accedido 18 de diciembre de 2022).
- [18] «Spyder IDE». <https://www.spyder-ide.org/> (accedido 24 de enero de 2023).
- [19] «CloudFrame». <https://cloudframe.com/> (accedido 24 de enero de 2023).
- [20] «STATGRAPHICS Centurion XVIII - Potente herramienta de análisis». <https://statgraphics.net/> (accedido 18 de diciembre de 2022).
- [21] «University of California San Diego». <https://www.ucsd.edu/> (accedido 25 de enero de 2023).
- [22] «AramcoMech 1.3 - University of Galway». <https://www.universityofgalway.ie/combustionchemistrycentre/mechanismdownloads/aramcomech13/> (accedido 25 de enero de 2023).
- [23] «Mechanisms | Combustion». <https://combustion.llnl.gov/mechanisms> (accedido 25 de enero de 2023).
- [24] A. A. Konnov, A. Mohammad, V. R. Kishore, N. il Kim, C. Prathap, y S. Kumar, «A comprehensive review of measurements and data analysis of laminar burning velocities for various fuel+air mixtures», *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 68. Elsevier Ltd, pp. 197-267, 1 de septiembre de 2018. doi: 10.1016/j.pecs.2018.05.003.
- [25] M. B. Raida, G. J. Hoetmer, A. A. Konnov, J. A. van Oijen, y L. P. H. de Goey, «Laminar burning velocity measurements of ethanol+air and methanol+air flames at atmospheric and elevated pressures using a new Heat Flux setup», *Combust Flame*, vol. 230, ago. 2021, doi: 10.1016/j.combustflame.2021.111435.
- [26] G. Li, Z. Zhang, J. Liang, F. Dong, Y. Li, y X. Gao, «Effects of hydrogen addition on the premixed laminar-flames of ethanol-air gaseous mixtures: An experimental study», *Int J Hydrogen Energy*, vol. 37, n.º 5, pp. 4490-4501, mar. 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.11.126.
- [27] Z. Al-Hamamre y J. Yamin, «The effect of hydrogen addition on premixed laminar acetylene-hydrogen-air and ethanol-hydrogen-air flames», *Int J Hydrogen Energy*, vol. 38, n.º 18, pp. 7499-7509, jun. 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.03.125.
- [28] M. Reyes, F. V. Tinaut, A. Horrillo, y A. Lafuente, «Experimental characterization of burning velocities of premixed methane-air and hydrogen-air mixtures in a constant volume combustion bomb at moderate pressure and temperature», *Appl Therm Eng*, vol. 130, pp. 684-697, feb. 2018, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2017.10.165.

