

Análisis evaluativo de mecanismos de reacción para modelar la combustión de gases derivados de biomasa

David Sebastian Pérez-Gordillo^{1,2,a}; Juan Miguel Mantilla-González¹

¹Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica. Universidad Nacional de Colombia, Carrera 30 n.º 45-03, Bogotá D.C., Colombia.

²Departamento de Ingeniería Mecánica. Fundación Universidad de América, Avenida Circunvalar n.º 20-53 - Bogotá D.C., Colombia.

^adsperetzg@unal.edu.co

Fecha recepción: mayo 4 de 2021

Fecha aceptación: julio 12 de 2022

Resumen

Parte fundamental en la simulación de procesos de combustión es modelar con la mayor exactitud posible la cinética química que tiene lugar en el fenómeno. Por otro lado, en simulaciones complejas de combustión que involucran la dinámica de fluidos computacional (CFD) del sistema, el recurso computacional es un factor crítico para tener en cuenta. Con base en lo anterior, en este estudio se evalúa el desempeño de cuatro mecanismos de reacción semidetallados (DRM22, C1-C4 de Heghes, GRI 3.0 y Konnov), para modelar la cinética de combustión de gases de síntesis derivados de biomasa en simulaciones CFD (motores, turbinas, quemadores, entre otros). La metodología consiste en la realización de pruebas computacionales para obtener resultados relacionados con la variable retraso al encendido. Dichas simulaciones se llevaron a cabo en un reactor a presión constante variando diferentes parámetros de la combustión. Los resultados obtenidos con los mecanismos semidetallados se compararon con los obtenidos con un mecanismo detallado (Westbrook), por medio del cálculo de errores. Se encontró que la aplicabilidad de cada modelo cinético depende de las variables del proceso analizadas, donde la calidad de sus predicciones siempre es inversamente proporcional al contenido de hidrógeno en el combustible. Cabe resaltar que el mecanismo GRI 3.0 presentó el mejor desempeño global.

Palabras clave: Biomasa; Gas de síntesis; Combustión; Cinética química; Mecanismo de reacción; Retraso de encendido.

Evaluative analysis of reaction mechanisms to model the combustion of biomass derived gases

Abstract

A fundamental part in the simulation of combustion processes is to model as accurately as possible the chemical kinetics that take place in the phenomenon. On the other hand, in complex combustion simulations that involve the computational fluid dynamics (CFD) of the system, the computational resource is a critical factor to consider. Based on the above, this study evaluates the performance of four semi-detailed reaction mechanisms (DRM22, C1-C4 from Heghes, GRI 3.0 y Konnov), to model the combustion kinetics of biomass derived syngas in CFD simulations (engines, turbines, burners, among others). The methodology consisted of computational tests to obtain results related to ignition delay. These simulations were carried out in a constant pressure reactor varying different combustion parameters. The results obtained with the semi-detailed mechanisms were compared with those achieved using a detailed mechanism (Westbrook), through the calculation of errors. It was found that the applicability of each kinetic model depends on the process variables analyzed, where the quality of their predictions is always inversely proportional to the hydrogen content in the fuel. It should be noted that the GRI 3.0 mechanism presented the best overall performance.

Keywords: Biomass; Syngas; Combustion; Chemical kinetics; Reaction mechanism; Ignition delay.

Análise avaliativa dos mecanismos de reação para modelar a combustão de gases derivados da biomassa

Resumo

Parte fundamental na simulação de processos de combustão é modelar com a maior precisão possível a cinética química que ocorre no fenômeno. Por outro lado, em simulações de combustão complexas que envolvem a dinâmica de fluidos computacional (CFD) do sistema, o recurso computacional é um fator crítico a ser levado em consideração. Com base no exposto, este estudo avalia o desempenho de quatro mecanismos de reação semi-detalhados (DRM22, C1-C4 de Heghes, GRI 3.0 e Konnov), para modelar a cinética de combustão de gases de síntese derivados de biomassa em simulações de CFD. (Motores, turbinas, queimadores, entre outros). A metodologia consiste na realização de testes computacionais para obtenção de resultados relativos à variável de atraso na partida. As ditas simulações foram realizadas em um reator de pressão constante variando diferentes parâmetros de combustão. Os resultados obtidos com os mecanismos semi-detalhados foram comparados com os obtidos com um mecanismo detalhado (Westbrook), calculando os erros. Constatou-se que a aplicabilidade de cada modelo cinético depende das variáveis do processo analisadas, onde a qualidade dos seus as previsões são sempre inversamente proporcionais ao teor de hidrogênio no combustível. Vale ressaltar que o mecanismo GRI 3.0 apresentou o melhor desempenho geral.

Palavras-chave: Biomassa; Gás de síntese; Combustão; Cinética química; Mecanismo de reação; Atraso na inicialização.

Introducción

La importancia de incursionar en la investigación de biomásas o derivados de las mismas, se hace evidente cuando se afronta el calentamiento global y los riesgos en confiabilidad energética asociados a la carencia de combustibles fósiles [1-3]. A medida que la preocupación por el medio ambiente y el requerimiento de energía mundial aumentan, los gases derivados de biomasa pueden ser una solución importante en el futuro, usándose, por ejemplo, en la generación conjunta de calor y energía alimentando diversos sistemas térmicos [2-7].

El impacto a nivel energético y ambiental que acarrea la utilización futura de gases de síntesis derivados de biomasa demanda una predicción confiable de su fenómeno de combustión en diferentes sistemas y aplicaciones [3,7-9]. Con este fin, el modelado matemático y la simulación computacional constituyen una herramienta prometedora, ya que reduce los costos en relación con los estudios experimentales y "al tener un modelo robusto" permite realizar análisis paramétricos del sistema de forma relativamente sencilla [3,8,10].

Sin embargo, en simulaciones complejas de combustión en las que se involucra la dinámica de fluidos computacional (CFD) o en la optimización de sistemas térmicos, el costo computacional es un factor crítico a tener en cuenta [11]. Esto se debe a que el mismo condiciona las simulaciones realizables, además de indicar la rapidez con que estas se desarrollan y se obtienen resultados [11]. Lo anterior, depende de la carga computacional que implica el modelo implementado y de la capacidad de cómputo disponible [11].

Por otro lado, la mayoría de fenómenos de combustión se describen por reacciones químicas de carácter global [10,12-15]. Un mecanismo de reacción es una herramienta teórica conformada por un conjunto de reacciones elementales que permiten describir la cinética que involucra la reacción global en cuestión [10,12,13]. Un mecanismo de reacción detallado es necesario para modelar procesos de combustión controlados cinéticamente [10,14]. Sin embargo, el uso de química detallada incrementa drásticamente el costo computacional de la simulación [11]. Existen varias estrategias para mitigar este valor, en el caso de sistemas complejos de combustión, una de estas estrategias es la reducción del mecanismo detallado, o el uso de mecanismos semidetallados

o globales [11,12]. No obstante, los mecanismos con reacciones globales conllevan una imprecisión considerable en la solución del fenómeno y en el cálculo de las emisiones contaminantes [8,10,14-16]. Debido a esto, la investigación realizada tuvo por objetivo encontrar qué mecanismo de reacción semidetallado presenta los resultados más cercanos a los conseguidos con un mecanismo detallado y que, de esta forma, permita realizar simulaciones que involucren la combustión de gases de síntesis derivados de biomasa, con una precisión similar a la del mecanismo detallado.

Investigadores de *Lancaster University* [8] realizaron un estudio experimental en el cual evaluaron el tiempo de encendido para tres composiciones diferentes de gas derivado de biomasa, el cual consistía en una mezcla de CH_4 , CO_2 , H_2 y CO , variando la presión de admisión y la temperatura inicial. Los resultados experimentales se compararon con las predicciones realizadas por los mecanismos GRI 3.0, DRM22 y C1-C4 de Heghes [8]. Los autores de esta investigación concluyen que, para los experimentos realizados, cuando el gas tiene un alto contenido de hidrógeno (fracción molar mayor al 30 %) los resultados son previsibles por los mecanismos GRI y DRM22, y en el caso de tener un gas combustible con un bajo contenido de hidrógeno, los resultados son previsibles por los tres mecanismos en cuestión [8]. No obstante, en los antecedentes encontrados, no se observan estudios en los que se evalúen mecanismos para la combustión de gases derivados de biomasa de forma computacional. Por otro lado, en los estudios experimentales evidenciados no se consideran las trazas de hidrocarburos livianos como el etano (C_2H_6), que existen en la composición del gas y que pueden alterar el fenómeno de combustión del mismo [10,12-17]. Finalmente, la literatura analizada no muestra análisis de mecanismos en los que se tenga en cuenta la relación de equivalencia de la mezcla aire-combustible, un factor que condiciona de forma crítica la solución teórica del fenómeno [13].

Con base en lo anterior, en el presente estudio se realizaron simulaciones con el objetivo de obtener resultados relacionados con el retraso de encendido (*Ignition Delay*). Dichas pruebas computacionales se ejecutaron en un reactor a presión constante, para cuatro composiciones diferentes del gas de síntesis, diez temperaturas iniciales, cuatro valores de presión, tres relaciones de equivalencia y para cada uno de los mecanismos semidetallados que

se consideraron DRM22 [18], C1-C4 de Heghes [12], GRI 3.0 [19], y Konnov [20]. Los resultados obtenidos con dichos mecanismos se compararon con los obtenidos bajo las mismas condiciones, utilizando el mecanismo detallado de Westbrook [21, 22] por medio del cálculo de errores.

En primer lugar, se presentan específicamente las condiciones de simulación junto con una breve descripción de los mecanismos de reacción. En segundo lugar, se ilustran los resultados y el análisis de estos. Finalmente, se presentan las conclusiones derivadas del trabajo de investigación.

Metodología y condiciones de simulación

El retraso de encendido cuantifica el tiempo que necesita una mezcla aire-combustible para alcanzar su máxima liberación de energía, en un proceso de combustión por autoencendido, bajo determinadas condiciones de presión y temperatura inicial [3,8,13]. El valor de este parámetro está altamente ligado a las velocidades de las reacciones presentes en un mecanismo cinético y, consecuentemente, a las tasas de formación o destrucción de las especies en el mismo [3,8,10]. De esta forma, el retraso de encendido es muy utilizado en la literatura para la comparación, evaluación y ajuste de los modelos cinéticos [3,8,10].

Por los anteriores motivos, se realizaron simulaciones buscando determinar el retraso de encendido para diferentes condiciones en la presión, la composición del gas de síntesis, la temperatura inicial y la relación de equivalencia. Dichas simulaciones se llevaron a cabo por medio de estudios paramétricos utilizando Chemkin®. Según se muestra en la literatura, la forma más fiable para el cálculo del tiempo de ignición es realizar las pruebas computacionales en un reactor de mezcla homogénea a presión constante, asumiendo que la ignición se da en el punto donde la concentración de la especie OH es máxima [3,8,10]. Debido a esto, las simulaciones fueron configuradas para que se realizaran los cálculos teniendo en cuenta estas consideraciones.

Por otro lado, las simulaciones se realizaron para tres relaciones de equivalencia (0,5, 1 y 1,5), cuatro

presiones (1, 5, 20 y 60 atm) y diez temperaturas iniciales entre 600 y 2400 K cada 200 K. Los valores en los parámetros anteriormente mencionados se escogieron con el objetivo de estudiar mezclas estequiométricas, pobres y ricas en combustible, considerando los rangos de operación más comunes en diferentes sistemas térmicos para la presión y la temperatura inicial [7,11,13, 23].

Es necesario aclarar que con cada uno de los mecanismos de reacción se simularon todas las composiciones del gas de síntesis (*syngas*), bajo cada una de las combinaciones de presión, temperatura y relación de equivalencia, dando un total de 2400 simulaciones. De esta forma, se obtuvieron resultados completamente comparables.

En la referencia [24], se muestra un estudio experimental basado en la producción de gas rico en hidrógeno a partir de la gasificación de aserrín de pino, utilizando un gasificador de corriente ascendente combinado con un reformador de cerámica porosa, el cual se encarga de enriquecer con hidrógeno el gas [24]. En la [Tabla 1](#) se ilustran la composición del gas en fracciones molares y su poder calorífico inferior (LHV), en función de la relación de equivalencia implementada en la gasificación (Φ_{gas}) [24].

Como se observa en la [Tabla 1](#), en las composiciones del gas se consideran las trazas de hidrocarburos livianos como el etano y el etileno (C_2H_4), que como se discutió anteriormente tienen efectos considerables en la combustión del gas [10,12-17]. Por otro lado, dichas composiciones presentan un rango considerable en el contenido de hidrógeno (H_2), especie que condiciona de forma crítica el rendimiento energético del gas y las emisiones de óxidos de nitrógeno en la combustión del mismo [3,7,16,25-27]. Finalmente, se observa que los valores en el poder calorífico son relativamente altos, respecto a la capacidad energética que generalmente presentan los gases derivados de biomasa, lo que incrementa la aplicabilidad de las composiciones ilustradas [28,29]. Por estas razones, este estudio se centra en dichas composiciones, y para las mismas se realizaron las simulaciones de interés.

Tabla 1. Composición y LHV del gas de síntesis, en función de la relación de equivalencia en la gasificación [24].

Propiedad	Syngas			
	1	2	3	4
Φ_{gas}	0,00	0,05	0,10	0,30
LHV [MJ/Nm ³]	10,10	12,67	11,44	8,10
Composición en fracciones molares				
Especie	Syngas			
	1	2	3	4
H ₂	0,440	0,390	0,320	0,240
CO	0,210	0,260	0,254	0,210
CH ₄	0,090	0,100	0,095	0,065
CO ₂	0,235	0,225	0,312	0,470
C ₂ H ₄	0,023	0,020	0,017	0,013
C ₂ H ₆	0,002	0,005	0,002	0,002

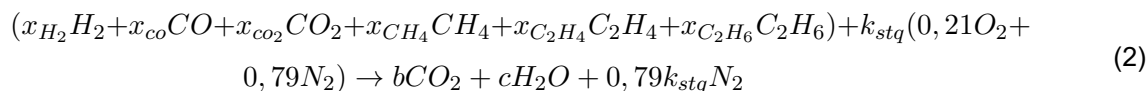
Mezcla de reactantes

El reactor fue alimentado con una mezcla de aire y combustible (aire seco compuesto únicamente por O₂ y N₂). En primera instancia, antes de llevar a cabo las pruebas computacionales, se realizó el cálculo de la estequiometría de la mezcla para poder obtener los datos de entrada de reactantes, dependiendo de la relación de equivalencia en la combustión (Φ) que se desee simular. La relación de equivalencia es el cociente entre la relación aire-combustible estequiométrica $(A/F)_{stq}$ y la

relación aire-combustible real $(A/F)_{real}$, es decir [13]:

$$\phi = \frac{(A/F)_{stq}}{(A/F)_{real}} \tag{1}$$

Entonces, planteando la reacción global que describe la combustión estequiométrica del gas de síntesis anteriormente citado, se tiene lo siguiente [13].



Donde x_i representa la fracción molar de la especie i en el gas de síntesis, y k_{stq} es el coeficiente estequiométrico de la reacción. En seguida, se procede a realizar el balance atómico para cada uno de los elementos presentes en la reacción anterior. Con estos balances es posible determinar el coeficiente estequiométrico de la reacción. Por otro lado, a partir de la relación de equivalencia y k_{stq} es posible calcular el coeficiente real de la reacción [13]. Finalmente, a partir de este último coeficiente y las composiciones del gas combustible y el aire, es posible determinar la composición de la mezcla de reactantes para cada uno de los casos evaluados [13]. A modo de ejemplo, en la **Tabla 2** se presenta el número de moles de cada uno de los reactantes para las relaciones de equivalencia de interés y para la composición 2 del gas de síntesis.

Tabla 2. Composición de la mezcla aire-combustible, para el syngas 2.

Especie	Número de moles [mol]		
	$\Phi = 0,5$	$\Phi = 1$	$\Phi = 1,5$
H ₂	0,390	0,390	0,390
CO	0,260	0,260	0,260
CH ₄	0,100	0,100	0,100
CO ₂	0,225	0,225	0,225
C ₂ H ₄	0,020	0,020	0,020
C ₂ H ₆	0,005	0,005	0,005
O ₂	1,205	0,603	0,402
N ₂	4,533	2,267	1,511

Mecanismos de reacción

En esta sección se realiza una breve descripción de los mecanismos de reacción a evaluar.

Específicamente, para los gases derivados de biomasa, la literatura reporta varios mecanismos que pueden ser destinados para modelar su cinética de reacción, los más validados y utilizados son [8,14-17].

- El mecanismo de Konnov (semidetallado).
- El mecanismo GRI 3.0 (semidetallado).
- El mecanismo DRM22 (semidetallado).
- El mecanismo C1-C4 de Heghes (semidetallado).
- El mecanismo de Westbrook (detallado).

El mecanismo de Konnov de 127 especies y 1207 reacciones [20], es el modelo más robusto y, a su vez, más costoso computacionalmente entre los mecanismos semidetallados citados anteriormente. Por su parte, el mecanismo GRI 3.0 tiene un total de 53 especies y 325 reacciones [19], este modelo en un principio fue desarrollado para estudiar la combustión del metano [19], no obstante, la literatura evidencia que también modela con éxito la cinética de combustión de gases de síntesis [8,14-16].

El mecanismo DRM22, se deriva del mecanismo GRI 3.0, por lo que frecuentemente se conoce como la versión esquelética del mecanismo GRI 3.0 [8]. Este modelo considera un total de 22 especies y 135 reacciones, DRM22 fue desarrollado con base en un análisis de flujo bajo condiciones de referencia [18].

El último de los mecanismos semidetallados es el C1-C4 de Heghes, este mecanismo de reacción fue desarrollado inicialmente para estudiar

la combustión de los hidrocarburos C1-C4 (hidrocarburos que tienen 4 o menos átomos de carbono en sus moléculas), este también es un modelo derivado del mecanismo GRI 3.0 y consiste en 412 reacciones y 61 especies [12]; en general contiene todas las reacciones del GRI excepto las que implican N_2 , ya que para el modelo desarrollado permanece siempre inerte; además, este mecanismo contiene especies y reacciones adicionales al GRI [3,8,12].

Finalmente, el mecanismo de Westbrook, respecto al cual se comparan los demás mecanismos, es el único mecanismo detallado considerado. Este fue desarrollado para estudiar la combustión de grandes hidrocarburos (n-octano hasta n-hexadecano) [21, 22]. El mecanismo de Westbrook cuenta con 5030 reacciones y 1282 especies, conteniendo todas las reacciones y especies que tiene cada uno de los mecanismos semidetallados a evaluar [22]. De esta forma, el mecanismo de Westbrook, aunque acarrea un mayor costo computacional, constituye un modelo más preciso para simular procesos de combustión, respecto a los demás modelos cinéticos considerados. En la Figura 1 se presenta la validación del mecanismo de Westbrook. En esta figura se comparan los resultados obtenidos con este modelo, concernientes al retraso de encendido para diferentes mezclas de H_2 y CO , contra datos experimentales reportados en [30]. Lo anterior permite deducir que es viable usar como referencia el mecanismo de Westbrook para la evaluación y selección de mecanismos de reacción semidetallados.

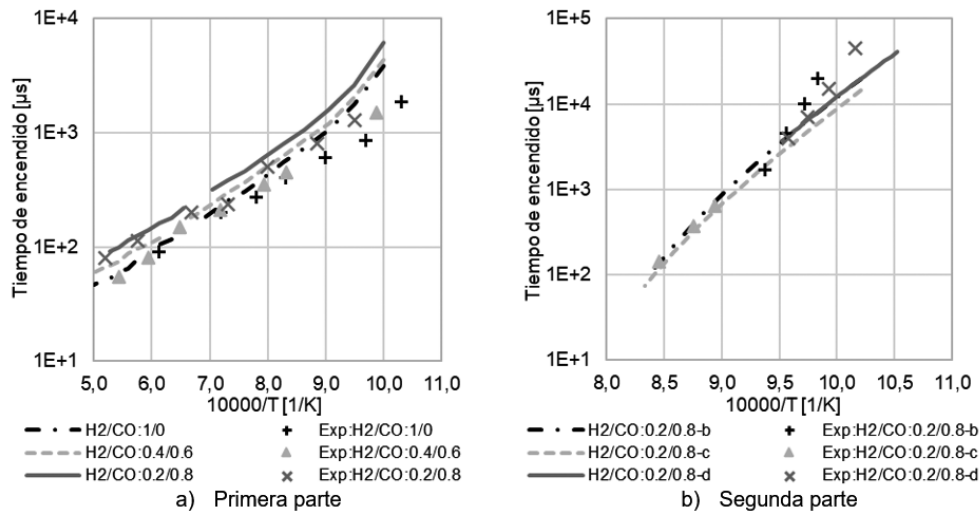


Figura 1. Validación del mecanismo de Westbrook.

Cálculo de errores para la comparación

El proceso de comparación entre los mecanismos semidetallados y el mecanismo de Westbrook se realizó mediante el cálculo de errores relativos. Para esto, el tiempo de ignición predicho por el mecanismo semidetallado en cuestión, se comparó con el predicho por el mecanismo de Westbrook, según se muestra en la siguiente ecuación. Donde TIW_i y TIS_i son los tiempos de ignición predichos por el mecanismo de Westbrook y el mecanismo semidetallado, respectivamente, bajo la configuración “i”.

$$Error\ relativo = \frac{100 * |TIW_i - TIS_i|}{TIW_i} \quad (3)$$

Resultados y análisis

La Figura 2 muestra, a modo de ejemplo, los tiempos de encendido encontrados con cada uno de los modelos cinéticos evaluados, a una presión de 5 atm con $\phi=1$ y para todas las composiciones del gas y temperaturas iniciales consideradas. Cabe resaltar que, para todas las configuraciones

simuladas, el tiempo de encendido presenta un comportamiento análogo al reportado en la Figura 2, además, en los resultados de este tipo no se evidencia claramente la diferencia entre los mecanismos de reacción. Por estas razones no se considera necesario reportar el tiempo de encendido para todas las pruebas realizadas. La Figura 2 permite tener una percepción clara de las magnitudes involucradas en la variable escogida para la comparación, evaluación y selección de los modelos cinéticos considerados.

Durante las simulaciones realizadas, se observó que para todos los casos estudiados el tiempo de ignición decrece con el aumento de la temperatura, como es de esperarse, presentando un comportamiento asintótico a medida que la temperatura se hace muy grande. Sin embargo, es necesario anotar que dicho comportamiento asintótico es más evidente en las simulaciones realizadas con presiones bajas, ya que al aumentar las presiones el retraso de encendido presenta un comportamiento más lineal, con una pendiente de crecimiento más constante para todo el dominio estudiado.

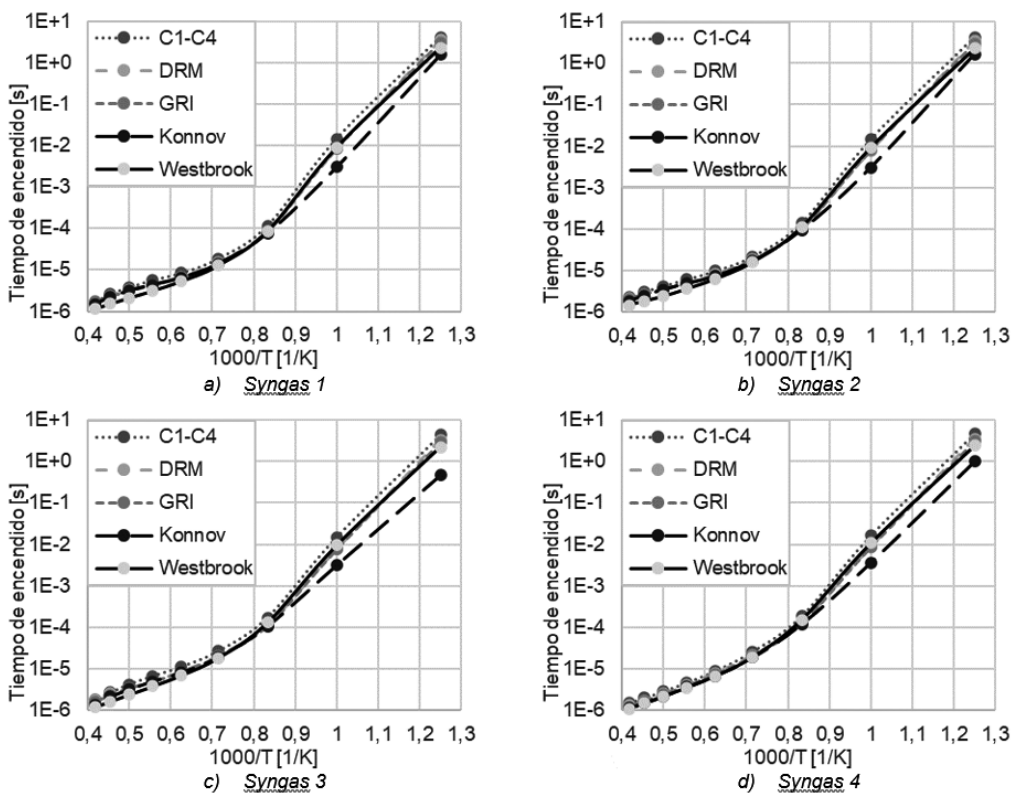


Figura 2. Tiempo de encendido para una presión de 5 atm, $\phi=1$, y para cada una de las composiciones del gas de síntesis consideradas.

Por otro lado, al aumentar la relación de equivalencia el tiempo de ignición decrece, debido al aumento del contenido de combustible en la mezcla [13]. Debe aclararse que la relación de equivalencia es la variable estudiada con menor efecto sobre el tiempo de ignición. Se evidenció que el tiempo de ignición decrece a medida que aumenta la presión, esto se debe a que la energía de la mezcla es directamente proporcional a la presión, por lo que incrementar la presión causa que se supere cada vez con mayor diferencia la energía de activación, acelerando el proceso de combustión [13]. Sin embargo, cabe resaltar que este comportamiento se hace menos evidente a medida que aumenta la relación de equivalencia, esto a causa de la falta de oxígeno en la mezcla [13]. También fue posible notar que para la gran mayoría de los casos estudiados el mecanismo de Konnov presenta los menores tiempos de ignición entre los mecanismos semidetallados, seguido por el mecanismo GRI 3.0, después el mecanismo DRM22, y finalmente los tiempos de ignición más grandes se presentan con el mecanismo C1-C4.

Finalmente, es necesario resaltar que ningún mecanismo predijo ignición para una temperatura de entrada igual a 600 K bajo las condiciones de presión y relación de equivalencia estudiadas. Esto se debe a que a temperaturas bajas no es posible

superar la energía de activación necesaria para que se dé la combustión [13]. Por otro lado, con todos los mecanismos, las mezclas con temperaturas mayores o iguales a los 1000 K reaccionaron. En la mayoría de los casos, las mezclas reaccionaron para temperaturas iguales a 800 K, exceptuando cuando se simulaba a presión atmosférica, para lo cual, con ningún mecanismo hubo combustión. Una observación importante consiste en que donde el mecanismo de Westbrook predice ignición, los demás también lo hacen, con algunas excepciones, como por ejemplo en el caso del *syngas* 1 a presión de 5 atm, temperatura de 800 K y relación de equivalencia de 0,5, donde los mecanismos de Westbrook, Konnov y GRI 3.0 predijeron combustión, mientras el DRM22 y el C1-C4 no lo hicieron. Como se dijo anteriormente, la evaluación de los mecanismos semidetallados se realizó comparando los resultados de cada uno de ellos con los resultados obtenidos con el mecanismo detallado de Westbrook. Por esta razón, en las siguientes cuatro secciones se realiza la selección del mecanismo más apto, dependiendo de la temperatura, la presión o la relación de equivalencia, y en la última sección de resultados se evidencia el mecanismo que tiene un mejor comportamiento global. Todo esto por medio de los errores relativos encontrados.

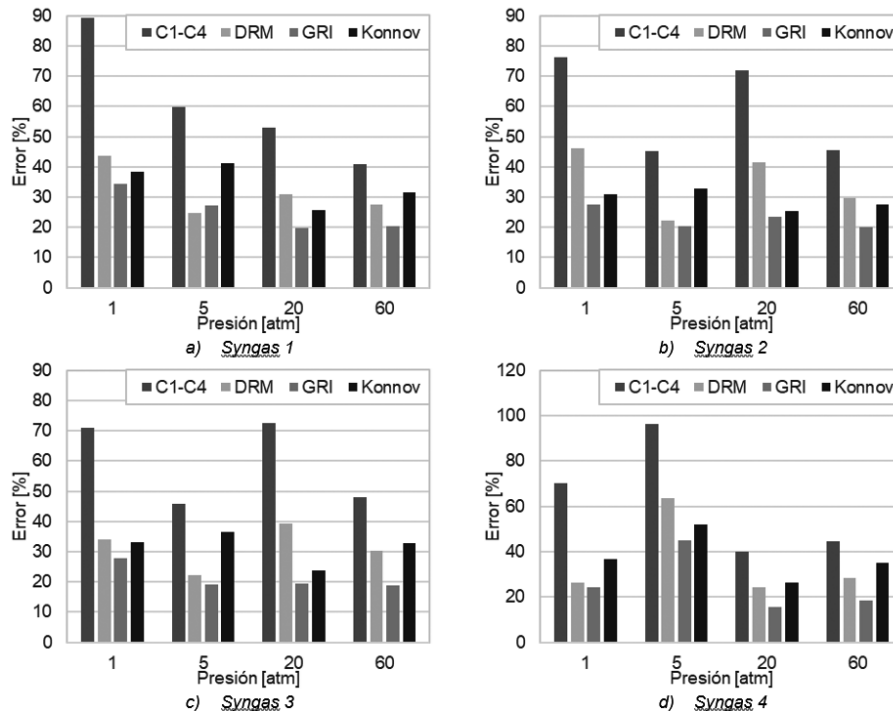


Figura 3. Promedios de errores relativos para $\Phi=0,5$, para cada presión y para cada una de las composiciones del gas de síntesis consideradas.

Evaluación con base en la presión y la relación de equivalencia

En esta sección se realiza la selección del mecanismo que presenta los menores errores para valores específicos de presión y relación de equivalencia, considerando un amplio rango de temperaturas iniciales, y teniendo en cuenta por separado cada una de las composiciones del gas de síntesis.

En la [Figura 3](#) se observa que el mecanismo GRI 3.0 presenta los menores errores promedio para todas las simulaciones realizadas con una relación de equivalencia de 0,5, exceptuando en la combustión del *syngas* 1 a una presión de 5 atm. El desempeño del mecanismo GRI para $\Phi=1$ se puede evidenciar en la [Figura 4](#), en este caso para el *syngas* 1, *syngas* 3 y el *syngas* 4, GRI presenta los menores errores para presiones iguales o superiores a 5 atm, y para el *syngas* 2 a presiones de 1, 20 y 60 atm, esto descalifica las predicciones del mecanismo GRI para una mezcla estequiométrica a presión atmosférica. Para $\Phi=1$ los errores de GRI siempre se encuentran por debajo del 60%, y en la mayoría de los casos

cercanos al 20 %.

Centrando ahora el análisis en el mecanismo DRM22, es posible observar que este mecanismo es el único, además del GRI, que presenta el menor error promedio en alguna de las configuraciones simuladas con mezclas pobres ($\Phi=0,5$), para el *syngas* 1 a una presión de 5 atm. En el caso de tener una mezcla estequiométrica el desempeño del mecanismo DRM22 experimenta una leve mejoría, donde, para el *syngas* 2 a una presión de 5 atm, este mecanismo presenta los mejores resultados.

Por su parte, los resultados predichos con el mecanismo de Konnov para mezclas pobres son poco exactos, ya que este mecanismo no presenta los menores errores promedio para ninguna las simulaciones realizadas con una relación de equivalencia de 0,5. En el caso de tener una mezcla estequiométrica el desempeño del mecanismo de Konnov mejora, como se ilustra en la [Figura 4](#), únicamente para el *syngas* 1, el *syngas* 3 y el *syngas* 4, este mecanismo presenta los mejores resultados para presión atmosférica.

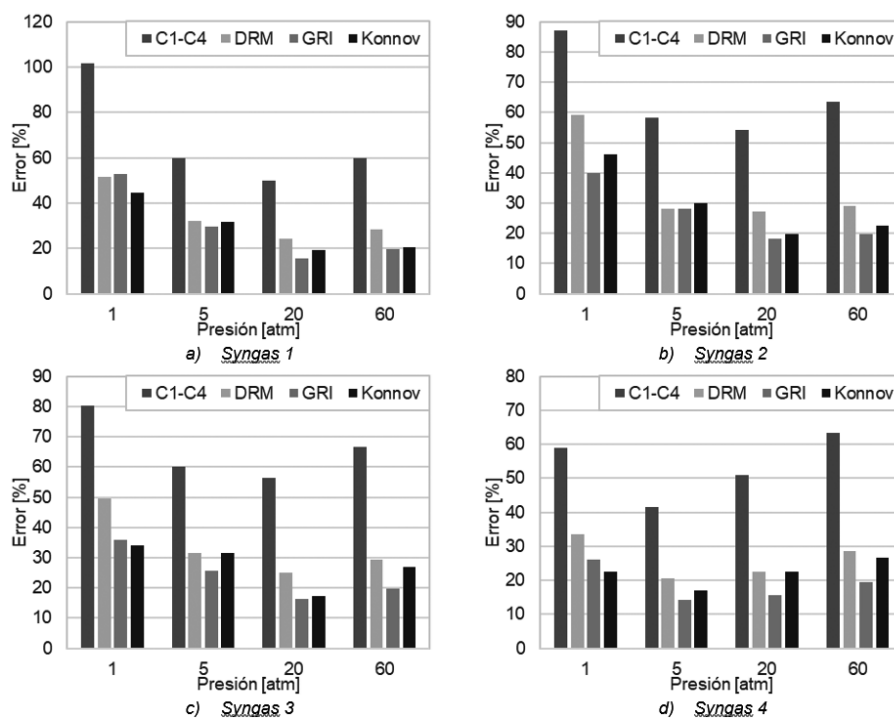


Figura 4. Promedios de errores relativos para $\Phi=1$, para cada presión y para cada una de las composiciones del gas de síntesis consideradas.

Sin embargo, para $\Phi=1,5$, según muestra la [Figura 5](#), la exactitud de los resultados obtenidos por el mecanismo de Konnov para mezclas ricas aumenta, ya que, en este caso, para el *syngas* 1 el mecanismo de Konnov presenta los menores errores para presiones de 1 y 60 atm, para el *syngas* 2 a todas las presiones consideradas, para el *syngas* 3 a presiones de 1, 20 y 60 atm, y para el *syngas* 4 a presiones de 1, 5 y 60 atm. También es posible notar que los errores de Konnov siempre se encuentran por debajo del 60 %. Por otro lado, para mezclas ricas la exactitud de los resultados obtenidos con el mecanismo GRI decrece considerablemente en relación a los demás mecanismos semidetallados, ya que para este caso GRI únicamente presenta los menores errores para el *syngas* 1 y el *syngas* 3 a una presión de 5 atm, y para el *syngas* 1 y el *syngas* 4 a una presión de 20 atm. Sin embargo, en este caso los errores de GRI tienden a ser menores que para una mezcla estequiométrica. Al observar los resultados para mezclas ricas, como se evidencia en la [Figura 5](#), la exactitud de las predicciones realizadas por el mecanismo DRM22 para $\Phi=1,5$ no es la esperada, ya que, para este

caso, se puede evidenciar que este mecanismo no presenta los menores errores promedio, para ninguna de las simulaciones realizadas. También es posible notar que para todos los casos considerados los errores de DRM22 siempre son menores al 60 %.

Finalmente, es necesario anotar que el mecanismo C1-C4 de Heghes en todos los casos estudiados presenta los errores más grandes, diferenciándose bastante de los demás mecanismos, ya que dichos errores generalmente superan el 60 %, por lo que la exactitud de sus resultados es la más baja.

Evaluación con base en la relación de equivalencia

Cuando se desea simular un proceso de combustión de gas de síntesis para una relación de equivalencia determinada, y para un amplio rango de presiones y temperaturas iniciales, es necesario determinar cuál es el mecanismo más apto para cada valor de Φ . Por esta razón, en esta sección se realiza la selección del mecanismo que presenta los menores errores para un valor específico de relación de equivalencia, considerando por aparte cada una de las composiciones del gas de síntesis.

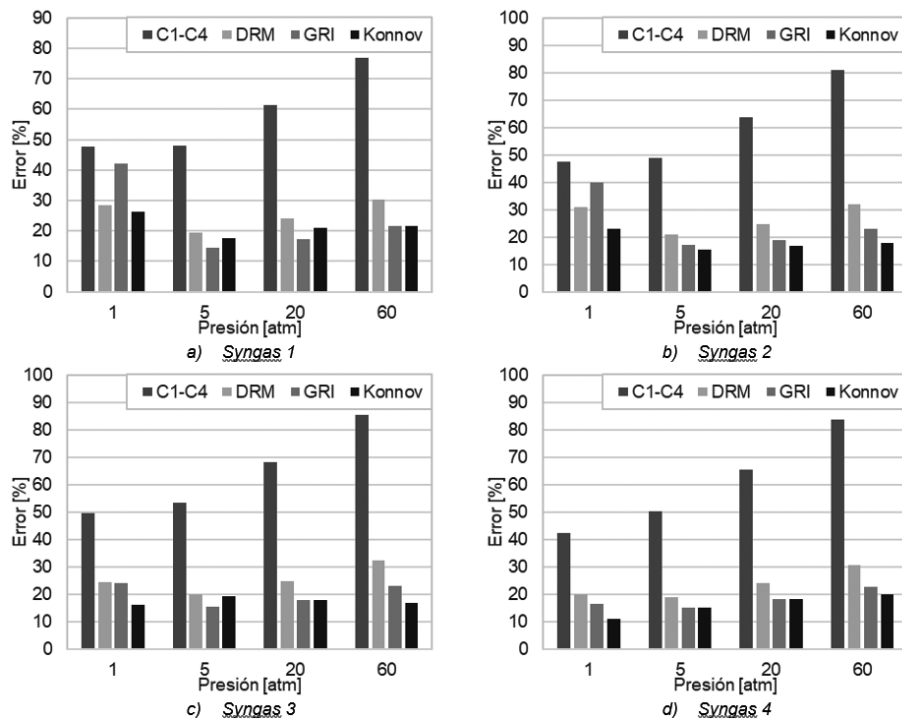


Figura 5. Promedios de errores relativos para $\Phi=1,5$, para cada presión y para cada una de las composiciones del gas de síntesis consideradas.

Observando la [Figura 6](#) se evidencia que el mecanismo GRI presenta los resultados más exactos para el *syngas* 1 en mezclas pobres, y para el *syngas* 2, el *syngas* 3 y el *syngas* 4 en mezclas pobres y estequiométricas. De esto es posible concluir que, si se desea simular la combustión de cualquier composición del gas de síntesis bajo condiciones de mezcla pobre, debe utilizarse el mecanismo GRI. De forma similar sucede para las mezclas estequiométricas, con la excepción de gases con contenidos elevados de hidrógeno, y bajos contenidos de CO, características del *syngas* 1. Por otro lado, es posible notar que el mecanismo GRI generalmente presenta sus errores más grandes para mezclas estequiométricas, exceptuando el caso del *syngas* 4.

Del comportamiento del mecanismo de Konnov, se deduce que este presenta los menores errores relativos para el *syngas* 1 en mezclas con relaciones de equivalencia de 1 y 1,5, para el *syngas* 2, el *syngas* 3 y el *syngas* 4 en mezclas con $\Phi=1,5$. Esta es una observación bastante importante, ya que de ella se concluye que, si se desea simular la combustión de cualquier composición del gas de síntesis con mezclas ricas en combustible, debe utilizarse el mecanismo de Konnov. En el caso del

syngas 1, es recomendable usar este mecanismo en la simulación no solo de mezclas ricas, sino también de mezclas estequiométricas.

Evaluación con base en la presión

Existe la posibilidad de simular un proceso de combustión de gas de síntesis para una presión determinada, y para un amplio rango de relaciones de equivalencia y temperaturas iniciales, en este caso determinar cuál es el mecanismo más apto para cada valor de presión sigue siendo una tarea necesaria. Debido a esto, en esta sección se realiza la selección del mecanismo con mayor confiabilidad en sus resultados, para un valor específico de presión, considerando por aparte cada una de las composiciones del gas de síntesis.

La [Figura 7](#) muestra que el mecanismo de Konnov únicamente presenta los mejores resultados para el *syngas* 1, el *syngas* 2 y el *syngas* 3, en las simulaciones realizadas a presión atmosférica. A partir de esta observación se deduce que, si se desea simular la combustión de un gas de síntesis con una composición que tenga un contenido de CO₂ por debajo del 32 % y una concentración de hidrógeno por encima del 30 %, a presión atmosférica, debe utilizarse el mecanismo de Konnov.

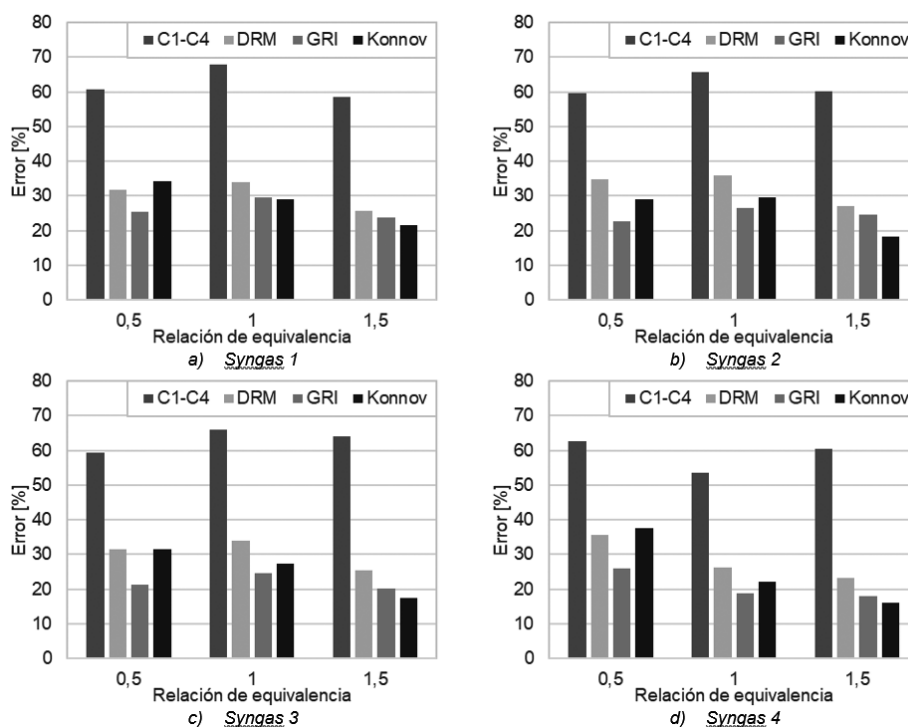


Figura 6. Promedios de errores relativos para cada relación de equivalencia y para cada una de las composiciones del gas de síntesis consideradas.

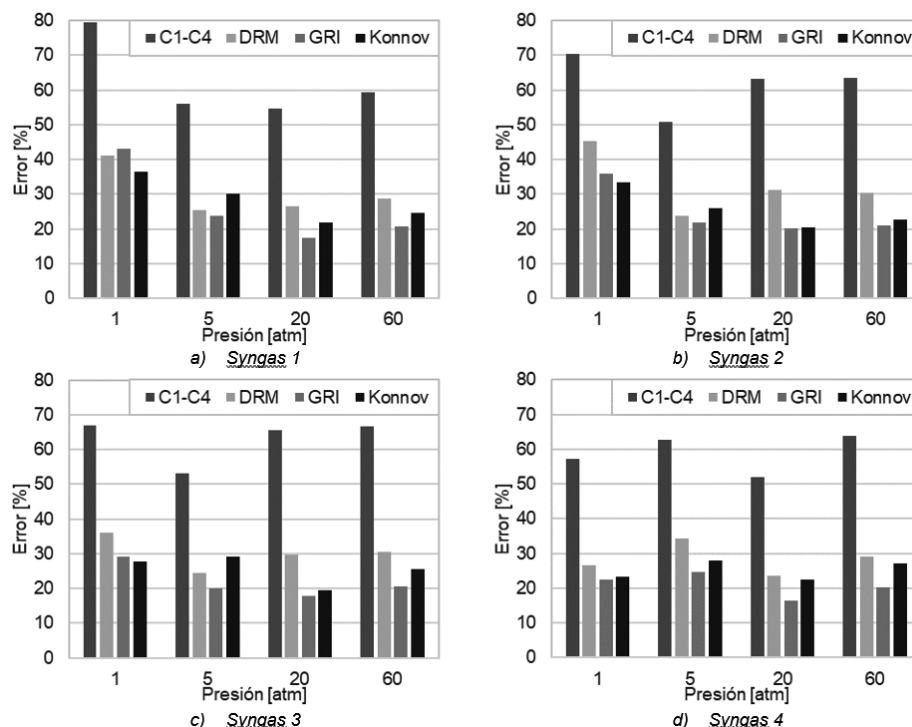


Figura 7. Promedios de errores relativos para cada valor de presión y para cada una de las composiciones del gas de síntesis consideradas.

Al analizar el comportamiento que tiene el mecanismo GRI, se evidencia que este mecanismo presenta los menores errores para el *syngas 1*, el *syngas 2* y el *syngas 3*, cuando se realizan las simulaciones a presiones iguales o por encima de 5 atm. En el caso del *syngas 4*, los resultados con GRI tienen los menores errores para todas las presiones evaluadas. Entonces, esto lleva a la conclusión de que, si se desea simular la combustión de cualquier composición del gas de síntesis para presiones mayores o iguales a 5 atm, debe utilizarse el mecanismo GRI. Para gases como el *syngas 4*, con una concentración de CO₂ por encima del 40 % y una concentración de hidrógeno por debajo del 25 %, se recomienda simular con el mecanismo GRI, a presiones iguales o superiores a la presión atmosférica.

Evaluación con base en la temperatura inicial

Con frecuencia se desea conocer cuál es el mecanismo que mejor predice la cinética de reacción para valores específicos de temperatura inicial, manejando un amplio rango de presiones y relaciones de equivalencia. Este es el caso de los

motores encendidos por chispa, para los cuales, al no tener autoencendido, es de vital importancia predecir fielmente el comportamiento cinético del sistema con altas temperaturas iniciales [3,7,11, 23]. Por estas razones, en esta sección se realiza la selección del mecanismo más adecuado, para valores específicos de temperatura. Los errores relativos para dichos valores de temperatura inicial se ilustran en la Figura 8.

Es posible deducir que el mecanismo GRI para todas las composiciones del gas consideradas, presenta los mejores resultados para temperaturas medias y bajas, es decir iguales o menores a 1600 K; sin embargo, la calidad de sus predicciones disminuye a medida que aumenta la temperatura inicial. En el caso de tener temperaturas iniciales elevadas (por encima de 2000 K), el mecanismo de Konnov es el que presenta los resultados más confiables sin importar la composición del gas, por lo que se recomienda su implementación para simulaciones llevadas a cabo bajo estas condiciones. Si se desea simular la combustión de gases de síntesis para temperaturas iniciales por debajo de 1600 K debe utilizarse el mecanismo GRI.

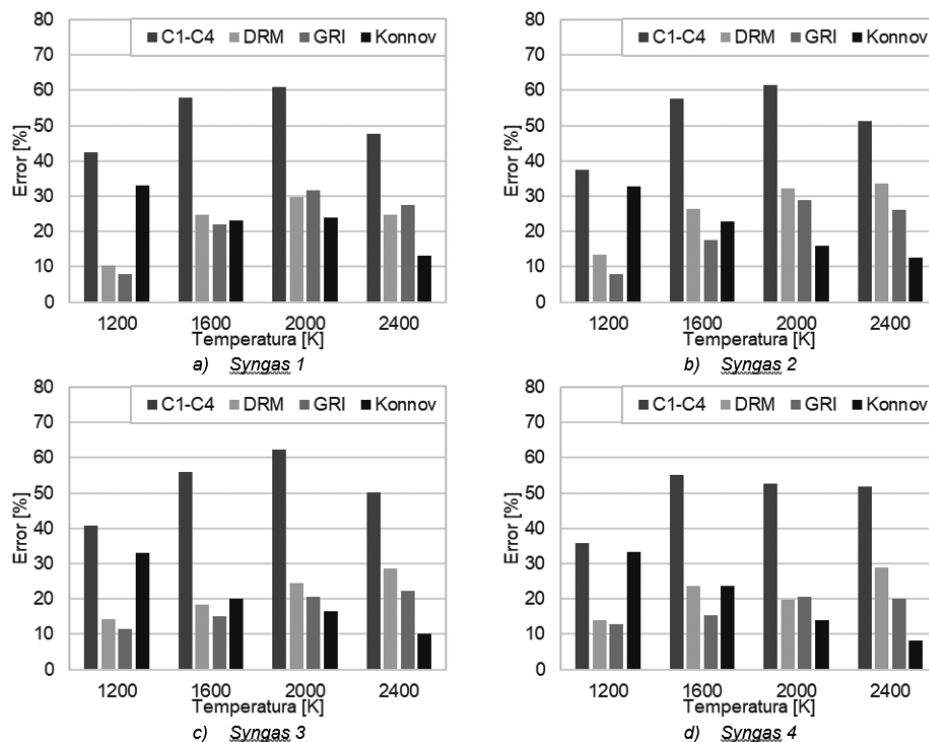


Figura 8. Promedios de errores relativos para valores específicos de temperatura inicial, y para cada una de las composiciones del gas de síntesis consideradas.

Evaluación global

Finalmente, en esta sección se realiza la selección del mecanismo que presenta el menor error relativo promedio para cada una de las composiciones del gas de síntesis.

Este análisis se torna importante cuando se desea simular un proceso de combustión de un gas con una composición específica, para un amplio rango de presiones, temperaturas iniciales y relaciones de equivalencia. En la [Figura 9](#) se muestra el promedio global de errores que tiene cada mecanismo semidetallado respecto al mecanismo de Westbrook, para cada composición del gas.

Como se observa el mecanismo DRM22 realiza sus mejores predicciones para el *syngas 4* y las peores para el *syngas 2*, mientras que para el *syngas 1* y el *syngas 3* muestra errores similares, siendo un poco menores para el *syngas 3*. Esto evidencia que la confiabilidad de los resultados obtenidos con este mecanismo se ve afectada negativamente si en la composición del gas se eleva la concentración de CO , CH_4 y C_2H_6 . El mecanismo DRM22 tiene un error promedio global del 30,25 %.

El mecanismo C1-C4, como era de esperarse, presenta mayores errores que los demás mecanismos para cualquier composición del gas,

por lo que no se recomienda su uso en ninguna simulación que involucre la combustión de gases de síntesis. El error promedio global del mecanismo C1-C4 es de 61,38 %.

Por otro lado, el mecanismo de Konnov, es después del GRI el que menores errores presenta, en este caso su error es mayor para el *syngas 1*, seguido por el *syngas 2* y el *syngas 3*, mientras que para el *syngas 4* presenta su menor error. De esta observación se concluye que la calidad de los resultados predichos con este mecanismo se ve beneficiada con el decremento en la concentración de CH_4 , C_2H_4 y H_2 . Para este mecanismo el error promedio global es de 26,02 %.

Terminando, se realiza el análisis del desempeño del mecanismo GRI. Se evidencia que este mecanismo es el que realiza las mejores predicciones para cualquier composición del gas, presentando un error promedio global del 23,18 %. Por esta razón, el mecanismo GRI debe utilizarse en simulaciones de combustión de gases de síntesis, para una composición específica y un amplio rango de presiones, temperaturas iniciales y relaciones de equivalencia, o para casos en los que se desee manejar un amplio rango en los valores de todos los parámetros mencionados anteriormente, incluyendo la composición del gas.

Finalmente, cabe resaltar que el mecanismo GRI presenta un comportamiento similar al mecanismo de Konnov, donde su error también es mayor para el *syngas* 1, seguido por el *syngas* 2 y el *syngas* 3, y para el *syngas* 4 presenta su menor error. Por lo que, igualmente, para este mecanismo se deduce que la exactitud de sus resultados se ve beneficiada con el decremento en la concentración de CH_4 , C_2H_4 y H_2 .

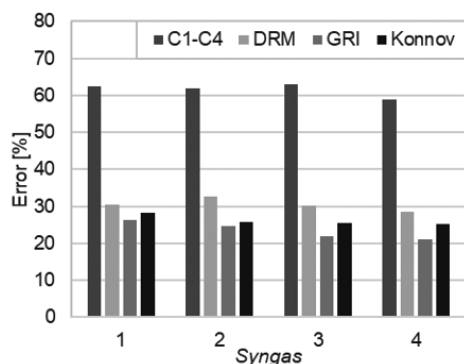


Figura 9. Promedio global de errores relativos para cada una de las composiciones del gas de síntesis consideradas.

Conclusiones

El retraso de encendido es una variable muy utilizada en la literatura para la comparación y selección de mecanismos de reacción que permitan modelar la cinética de diversos fenómenos de combustión. En este estudio, el cálculo y análisis de dicha variable permitió evaluar, comparar y seleccionar diferentes modelos cinéticos en función de la composición del combustible, la relación de equivalencia, la temperatura inicial y la presión. Los resultados de esta investigación permiten seleccionar el mejor mecanismo para realizar simulaciones de diversas máquinas térmicas, análisis de la liberación de energía y de emisiones contaminantes, así como como el modelado de llamas confinadas y abiertas, donde se involucre la combustión de gases de síntesis derivados de biomasa.

En conclusión, el mecanismo GRI 3.0 es el que en un análisis general presenta el mejor desempeño y la exactitud de las predicciones realizadas por todos los modelos cinéticos crece a medida que se reduce el contenido de hidrógeno en el gas de síntesis. En casos de optimización o estudios paramétricos de sistemas termodinámicos que involucren la combustión de gases de síntesis, para los cuales en general se realizan varias

simulaciones manejando un amplio rango en la composición, la presión, la temperatura inicial y la relación de equivalencia, lo más recomendable es utilizar el mecanismo GRI para predecir el comportamiento cinético del sistema.

La diferencia entre la exactitud del mecanismo GRI y los demás mecanismos semidetallados es más notoria para mezclas pobres en combustible. De forma general para mezclas con $\phi \leq 1$, el mecanismo GRI presenta los menores errores, exceptuando el caso de una mezcla estequiométrica para el *syngas* 1, caso en el cual el mecanismo con la mayor exactitud es Konnov. Por otra parte, en un análisis más específico el mecanismo GRI presenta los errores más pequeños para mezclas pobres sin importar la presión y la composición del gas, exceptuando si se tiene el *syngas* 1 a una presión de 5 atm, para lo cual el resultado más exacto se predijo con DRM.

El mecanismo de Konnov, aunque presenta un menor desempeño general respecto al modelo GRI, se evidencia como el mecanismo más indicado si se desea modelar la combustión de gases de síntesis para temperaturas iniciales por encima de 2000 K, presión atmosférica o mezclas ricas en combustible. Esto debido a que bajo alguna o varias de estas condiciones presenta los menores errores encontrados. Realizando un análisis general se evidencia que para mezclas ricas el mecanismo de Konnov presenta la mayor exactitud, sin importar la composición del gas; un comportamiento similar se observa para temperaturas mayores a 2000 K, en este caso el error del mecanismo de Konnov disminuye a medida que aumenta la temperatura; para presión atmosférica el mecanismo de Konnov presenta los menores errores con la excepción del *syngas* 4, para lo cual el mecanismo GRI es el más exacto, además cabe resaltar que el mecanismo GRI presenta los menores errores para presiones mayores a 5 atmósferas o temperaturas menores a 1600 K, sin importar la composición del gas.

A diferencia de lo reportado en [8], se observa que el modelo C1-C4 de Heghes siempre entrega los resultados menos confiables (los errores para este mecanismo generalmente superan el 60%), por este motivo no es aconsejable usarlo para ninguna de las condiciones estudiadas. Por su parte, en los análisis generalizados con base en la relación de equivalencia, la presión, la temperatura inicial o la composición del gas se encontró que el modelo DRM22 no presenta en ningún caso los resultados más exactos, por lo que no se recomienda su uso en situaciones en las que se desee simular

la combustión de gases de síntesis para valores específicos en alguno de estos parámetros, variando las demás condiciones de simulación. Estas diferencias pueden deberse a que en los antecedentes encontrados no se involucra la relación de equivalencia y la presencia de hidrocarburos livianos en el análisis realizado. Por otro lado, en [8] solo se evalúan tres mecanismos de reacción, para presiones máximas de 32 atm y para composiciones del combustible diferentes a las acá estudiadas. De esta forma, esta investigación se caracteriza por incorporar más variables, con rangos de operación más amplios y más modelos cinéticos, permitiendo realizar una evaluación más completa, confiable y detallada, hacia la selección de los mecanismos de reacción más adecuados para simulaciones que involucren la combustión de gases derivados de biomasa.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Dirección de Área Curricular y la Dirección del Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica de la Universidad Nacional de Colombia por la licencia de Ansys Chemkin®.

Referencias

- [1] Cerdá E. Energía obtenida a partir de biomasa. Cuad. Económicos ICE. 2012;(83):117-40. doi.org/10.32796/cice.2012.83.6036
- [2] Monteiro E, Sotton J, Bellenoue M, Moreira N. A, Malheiro S. Experimental study of syngas combustion at engine-like conditions in a rapid compression machine. Exp. Therm. Fluid Sci. 2011;35(7):1473–1479. doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2011.06.006
- [3] Pérez Gordillo D. Estudio computacional de la combustión premezclada de un gas producto de la gasificación de biomasa en un motor de combustión interna (MCI) (tesis de maestría en Ingeniería Mecánica). Bogotá, Colombia: Universidad Nacional de Colombia; 2019.
- [4] Martínez JD, Mahkamov K, Andrade RV, Silva Lora E. E. Syngas production in downdraft biomass gasifiers and its application using internal combustion engines. Renewable Energy. 2012;38(1):1–9. doi.org/10.1016/j.renene.2011.07.035
- [5] Tinaut FV, Melgar A, Horrillo A, De La Rosa A. D. Method for predicting the performance of an internal combustion engine fuelled by producer gas and other low heating value gases. Fuel Processing Technology. 2006;87(2):135–142. doi.org/10.1016/j.fuproc.2005.08.009
- [6] Tsiakmakis S, Mertzis D, Dimaratos A, Toumasatos Z, Samaras Z. Experimental study of combustion in a spark ignition engine operating with producer gas from various biomass feedstocks. Fuel. 2014;122:126–139. doi.org/10.1016/j.fuel.2014.01.013
- [7] Fiore M, Magi V, Viggiano A. Internal combustion engines powered by syngas: A review. Applied Energy. 2020;276:115415. doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.115415
- [8] Fischer M, Jiang X. An assessment of chemical kinetics for bio-syngas combustion. Fuel. 2014;137:293–305. doi.org/10.1016/j.fuel.2014.07.081
- [9] Gossler H, Deutschmann O. Numerical optimization and reaction flow analysis of syngas production via partial oxidation of natural gas in internal combustion engines. Int. J. Hydrogen Energy. 2015;40(34):11046–11058. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.06.125
- [10] Dhahak A, Bounaceur R, Le Dreff-Lorimier C, Schmidt G, Trouve G, Battin-Leclerc F. Development of a detailed kinetic model for the combustion of biomass. Fuel. 2019; 242:756–774. doi.org/10.1016/j.fuel.2019.01.093
- [11] Wen GH, Yu S, Reitz R. Computational Optimization of Internal Combustion Engines. USA: Springer; 2011.
- [12] Heghes C. Soot formation modeling during hydrocarbon pyrolysis and oxidation behind shock waves (tesis de doctorado). University of Heidelberg; 2006.
- [13] Turns S. An introduction to combustion, Second ed. USA: Mc Graw Hill; 2000.
- [14] Chi C, Janiga G, Thévenin D. On-the-fly artificial neural network for chemical kinetics in direct numerical simulations of premixed combustion. Combust. Flame. 2021;226:467–477. doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.12.038
- [15] Burger C, Zhu W, Ma G, Zhao H, Van Duin ACT, Ju Y. Experimental and computational investigations of ethane and ethylene kinetics with copper oxide particles for Chemical Looping Combustion. Proc. Combust. Inst. 2021. doi.org/10.1016/j.proci.2020.06.006
- [16] Frassoldati A, Faravelli T, Ranzi E. The ignition, combustion and flame structure of carbon monoxide/hydrogen mixtures. Note 1: Detailed kinetic modeling of syngas combustion also in presence of nitrogen compounds. Int. J.

- Hydrogen Energy. 2007;32(15):3471–3485. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.01.011
- [17] Poon HM, Pang KM, Ng HK, Gan S, Schramm J. Development of multi-component diesel surrogate fuel models - Part II: Validation of the integrated mechanisms in 0-D kinetic and 2-D CFD spray combustion simulations. Fuel. 2016;181:120–130. doi.org/10.1016/j.fuel.2016.04.114
- [18] Kazakov A, Frenklach M. DRM Mechanism (sitio en internet). University of California at Berkeley. Disponible en: <http://combustion.berkeley.edu/drm/>. Acceso el 10 de septiembre 2019.
- [19] Frenklach M, Bowman T, Smith G. GRI 3.0 Mechanism (sitio en internet). University of California at Berkeley. Disponible en: http://combustion.berkeley.edu/gri_mech/. Acceso el 10 de septiembre 2019.
- [20] Coppens FHV, De Ruyck J, Konnov AA. The effects of composition on burning velocity and nitric oxide formation in laminar premixed flames of CH₄ + H₂ + O₂ + N₂. Combust. Flame. 2007;149(4):409–417. doi.org/10.1016/j.combustflame.2007.02.004
- [21] Westbrook CK, Pitz WJ, Westmoreland PR, Dryer FL, Chaos M, Osswald P, *et al.* A detailed chemical kinetic reaction mechanism for oxidation of four small alkyl esters in laminar premixed flames. Proc. Combust. Inst. 2009;32(1):221–228. doi.org/10.1016/j.proci.2008.06.106
- [22] Westbrook CK, Pitz WJ, Herbinet O, Curran HJ, Silke EJ. A comprehensive detailed chemical kinetic reaction mechanism for combustion of n-alkane hydrocarbons from n-octane to n-hexadecane. Combust. Flame. 2009;156(1):181–199. doi.org/10.1016/j.combustflame.2008.07.014
- [23] Heywood JB. Internal Combustion Engine Fundamentals. USA: Mc Graw Hill; 1988.
- [24] Gao N, Li A, Quan C, Gao F. Hydrogen-rich gas production from biomass steam gasification in an updraft fixed-bed gasifier combined with a porous ceramic reformer. Int. J. Hydrogen Energy. 2008;33(20):5430–5438. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.07.033
- [25] Arroyo J, Moreno F, Muñoz M, Monné C, Bernal N. Combustion behavior of a spark ignition engine fueled with synthetic gases derived from biogas. Fuel. 2014;117(Part A):50–58. doi.org/10.1016/j.fuel.2013.09.055
- [26] Zhang F, Yu R, Bai XS. Detailed numerical simulation of syngas combustion under partially premixed combustion engine conditions. Int. J. Hydrogen Energy. 2012;37(22):17285–17293. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.08.076
- [27] Xu Z, Jia M, Li Y, Chang Y, Xu G, Xu L, *et al.* Computational optimization of fuel supply, syngas composition, and intake conditions for a syngas/diesel RCCI engine. Fuel. 2018;234:120–134. doi.org/10.1016/j.fuel.2018.07.003
- [28] Brusca S, Chiodo V, Galvagno A, Lanzafame R, Marino Cugno Garrano A. Analysis of reforming gas combustion in Internal Combustion Engine. Energy Procedia. 2014;45:899–908. doi.org/10.1016/j.egypro.2014.01.095
- [29] Przybyla G, Szlek A, Haggith D, Sobiesiak A. Fuelling of spark ignition and homogenous charge compression ignition engines with low calorific value producer gas. Energy. 2016;116:1464–1478. doi.org/10.1016/j.energy.2016.06.036
- [30] Lee HC, Jiang LY, Mohamad AA. A review on the laminar flame speed and ignition delay time of Syngas mixtures. Int. J. Hydrogen Energy. 2014;39(2):1105–1121. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.10.068