

**UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, BIOTECNOLOGÍA Y  
MATERIALES**

**MODELACIÓN DE UN REACTOR DE CRAQUEO-OXIDACIÓN PARCIAL PARA LA  
PRODUCCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS A PARTIR DE FUELÓLEO PESADO  
UTILIZANDO DECALINA COMO COMPUESTO MODELO**

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN  
CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MENCIÓN QUÍMICA

**JAIME EDUARDO GÓMEZ LÓPEZ**

**PROFESOR GUÍA:**  
FRANCISCO GRACIA CAROCA  
**PROFESOR CO-GUÍA:**  
MARIO TOLEDO TORRES

**MIEMBROS DE LA COMISIÓN:**  
HUMBERTO PALZA CORDERO  
J. CRISTIAN SALGADO HERRERA  
VALERI BUBNOVICH SSA

Esta Tesis forma parte del Proyecto FONDECYT No. 1121188

**SANTIAGO DE CHILE  
2018**

RESUMEN DE LA TESIS PARA  
OPTAR AL GRADO ACADÉMICO  
DE DOCTOR EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERÍA MENCIÓN QUÍMICA  
POR: JAIME GÓMEZ  
FECHA: ABRIL 2018  
PROF. GUÍA: FRANCISCO GRACIA

**MODELACIÓN DE UN REACTOR DE CRAQUEO-OXIDACIÓN PARCIAL PARA LA  
PRODUCCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS A PARTIR DE FUELÓLEO PESADO  
UTILIZANDO DECALINA COMO COMPUESTO MODELO**

El presente trabajo es un estudio de modelación y simulación 2D del proceso de combustión filtracional rica de fuelóleo pesado (HFO). Se desarrollan dos enfoques de modelación fenomenológica, denominados Modelo I y Modelo C-I, que utilizan decalina como compuesto modelo. El primero aborda el proceso en reactor de medio poroso inerte (MPI), y sus resultados se comparan con datos experimentales de HFO obtenidos en condiciones levemente ricas. Estos últimos muestran que la producción de syngas se acompaña con la formación de un residuo carbonoso sobre el lecho empacado, generando una menor eficiencia del proceso. Para mejorar la transformación de HFO a syngas, el Modelo C-I plantea una configuración de dos zonas reactivas en serie. La primera realiza un craqueo catalítico-térmico de la premezcla rica aire-combustible vaporizado, y la segunda, el reformado de oxidación parcial de los productos del craqueo y el exceso de combustible. En cuanto a los resultados del Modelo I, estos muestran una representación razonable de las tendencias empíricas del procesamiento con HFO. También, se observa mediante simulación, la presencia de un máximo axial en la concentración de  $H_2$ , y los efectos positivos sobre su producción, con el aumento de la razón de equivalencia y la velocidad de filtración, y la reducción en las pérdidas de calor. Además, el sistema de combustión filtracional rica de decalina presenta un óptimo en la eficiencia de conversión de energía a syngas y los rendimientos de  $H_2$  y CO, que se alcanza cuando la razón de flujos másicos de productos ( $H_2$ , CO) en los gases de escape es máxima. Por otro lado, los análisis de simulación con el Modelo C-I, en condiciones levemente ricas y a velocidad de filtración constante, llevan a determinar que existe una longitud óptima de la zona intermedia del reactor, para la cual la producción de hidrógeno es máxima, debido a un compromiso cinético entre los mecanismos de reacción homogéneo y heterogéneo. En esta condición, se obtiene que la conversión energética total sea predominante con el aumento de la razón de equivalencia, debido a la presencia de especies hidrocarbonadas generadas por el proceso de craqueo de decalina sobre zeolitas. Y además, se mejora la producción de syngas respecto a un reactor de MPI en condiciones similares de operación, cuando los depósitos de material carbonoso en este último, superan un 7.4%. Esta evidencia teórica, recientemente publicada, apoya la hipótesis que la configuración de reactor de medio poroso catalítico – inerte en serie, puede representar una mejor alternativa para el aprovechamiento de fuelóleo pesado en su transformación a gas de síntesis durante combustión filtracional rica, respecto a un reactor de lecho poroso inerte, en rangos específicos.

*Dedico esta Tesis doctoral a mi esposa Viviana y mi hija Carolina, por su constante apoyo y amor incondicional.*

**Jaime Gómez López**

## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quisiera agradecer enormemente a mi profesor guía Dr. Francisco Gracia, por confiar en mí y por su generosidad, al abrir un espacio de desarrollo en su área de investigación *Catálisis y Energía*, que permitiera finalizar mi formación doctoral. Sus comentarios críticos e invaluable sabiduría y experiencia, entregados en un ambiente ameno y sincero, contribuyeron, sin lugar a dudas, a generar ideas novedosas y coherentes, propiciando la comprensión de los fenómenos involucrados en este estudio, y el desarrollo de los enfoques de modelación.

Agradezco enormemente a mi profesor co-guía Dr. Mario Toledo por incorporarme como alumno tesista de su Grupo de Investigación en la UTFSM, durante la ejecución del proyecto FONDECYT N° 1121188, y por su generosa entrega de conocimientos y experiencia, con la valiosísima mirada de los procesos de combustión desde la Ingeniería Mecánica. Mi sincero agradecimiento a sus alumnos de pregrado y postgrado, y al personal de los Laboratorios, que contribuyeron a esta Tesis.

Todo mi agradecimiento a la Comisión Evaluadora formada por los profesores Dr. J. Cristian Salgado, Dr. Humberto Palza, y Dr. Valeri Bubnovich. Sus valiosos comentarios y aportes a este trabajo permitieron direccionar la investigación, y alcanzar los objetivos propuestos.

Mi sincero agradecimiento a todos los profesores que forman parte del Consejo de Postgrado del DIQBT, por sus importantes comentarios y valiosa experiencia, permitiendo dar un marco coherente a la investigación en su etapa de propuesta. Mi gratitud a todos los integrantes del Cuerpo Docente, Personal Técnico, Personal Administrativo y de Servicio de la FCFM de la Universidad de Chile, que de alguna u otra forma contribuyeron desde sus funciones a mi trabajo. Gracias por sus conocimientos, cordialidad, y excelente disposición. Un especial agradecimiento a la Sra. Gina Madariaga y la Sra. Celinda Inda.

Un sincero agradecimiento al supervisor de mi estadía de investigación en la *University of Alberta*, Dr. Robert E. Hayes y a su Grupo de Investigación, por entregarme valiosos conocimientos acerca de modelación y simulación de reactores de lecho empacado, por facilitarme bibliografía pertinente y modernos recursos computacionales, y aportar entusiastamente en mi investigación.

Mi enorme gratitud al Dr. Francisco Cubillos por respaldar fervientemente mi ingreso al Programa de Doctorado del DIQBT-UChile, y por guiar mis primeras inquietudes en ámbitos de modelación y simulación de procesos.

Agradezco infinitamente a mi esposa Viviana Vásquez y mi hija Carolina Gómez, por ser mi inagotable término fuente de energía. A mis padres Eduardo Gómez y Esperanza López, y a mis recordados abuelo Armando López (Q.E.P.D.), abuela Rosa Cisternas (Q.E.P.D.), y profesor Víctor Leiva (Q.E.P.D.), por ser mi valiosa condición inicial.

Finalmente, agradezco el importante financiamiento Beca de Doctorado Nacional 2013-21130165, entregado por CONICYT a través del Programa de Formación de Capital Humano Avanzado, el cual me permitió cursar la formación doctoral. También expreso mi enorme gratitud por el valioso financiamiento recibido a través del proyecto FONDECYT mencionado. Al importante apoyo económico Premio de Investigación ELAP-CBIE/2015, desde el Gobierno de Canadá. Sin todos estos instrumentos, habría sido imposible abordar este trabajo.

## TABLA DE CONTENIDO

Resumen.....	i
Dedicatoria.....	ii
Agradecimientos.....	iii
Tabla de contenido.....	iv
Índice de tablas.....	vi
Índice de ilustraciones.....	vii
Nomenclatura.....	xi
Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1. Combustión rica en medio poroso inerte de combustibles líquidos.....	1
1.2. Antecedentes experimentales y resultados con fuelóleo pesado.....	14
1.3. Decalina como compuesto modelo para fuelóleo pesado.....	20
1.4. Motivación.....	21
1.5. Hipótesis.....	22
1.6. Objetivos.....	22
1.7. Metodología.....	23
1.8. Esquema de la Tesis.....	24
Capítulo 2. Modelo I. Reactor de combustión filtracional rica de lecho inerte.....	25
2.1. Descripción del enfoque de modelación.....	25
2.2. Mecanismo cinético de POR de decalina.....	39
2.3. Simulación computacional.....	45
2.4. Parámetros y variables físicas.....	47
2.5. Comparación cualitativa del modelo.....	51
Capítulo 3. Modelo C-I. Reactor de combustión filtracional rica de lecho catalítico-inerte.....	55
3.1. Descripción del enfoque de modelación.....	55
3.2. Mecanismos cinéticos del craqueo de decalina.....	61
3.3. Mecanismos cinéticos de POR de productos del craqueo.....	68
3.4. Parámetros y variables físicas.....	77
3.5. Estudio de simulación.....	78
Capítulo 4. Resultados y Discusión.....	80
4.1. Decisiones técnicas consideradas para simular ambos modelos.....	80
4.2. Resultados y discusión del Modelo I (reactor de lecho inerte).....	81
4.2.1. Perfil térmico inicial y determinación del dominio de cómputo.....	81
4.2.2. Comportamiento experimental y de simulación de los gases de escape.....	82
4.2.3. Comportamiento axial de las temperaturas y concentraciones de especies.....	84

4.2.4.	Variación térmica radial mediante simulación.....	86
4.2.5.	Efectos sobre la producción de hidrógeno mediante simulación.....	86
4.2.6.	Efectos sobre la eficiencia de conversión energética y los rendimientos de productos mediante simulación.....	89
4.3.	Resultados y discusión del Modelo C-I (reactor de lecho catalítico-inerte).....	92
4.3.1.	Comparación entre modelos respecto a los gases de escape.....	93
4.3.2.	Comportamiento axial de las temperaturas y concentraciones de especies.....	94
4.3.3.	Análisis de la longitud del lecho catalítico.....	96
4.3.4.	Efectos sobre la eficiencia de conversión energética y rendimientos de productos.....	97
4.3.5.	Análisis comparativo mediante simulación del impacto de la formación de residuo carbonoso en reactor de lecho poroso inerte.....	100
Capítulo 5.	Conclusiones y Recomendaciones.....	103
5.1.	Conclusiones específicas de cada enfoque de modelación.....	103
5.1.1.	Conclusiones referidas al Modelo I.....	103
5.1.2.	Conclusiones referidas al Modelo C-I.....	104
5.2.	Conclusiones generales.....	105
5.3.	Recomendaciones.....	105
Bibliografía.....		108
Anexos.....		115
Anexo A.....		115
Anexo B.....		120
Anexo C.....		135
Anexo D.....		142
Anexo E.....		147

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1	: Principales trabajos de combustión rica en MPI de combustibles líquidos. Combustibles, naturaleza del estudio, operación del reactor y enfoques de modelación.....	2
Tabla 2.1	: Parámetros físicos.....	47
Tabla 2.2	: Parámetros de reacción homogénea.....	49
Tabla 2.3	: Propiedades térmicas de decalina y FO 6.....	52
Tabla 3.1	: Propiedades del catalizador FCC denominado CAT-LC. Modificado desde Al-Sabawi y de Lasa (2010) .....	62
Tabla 3.2	: Rendimientos y selectividades de productos del craqueo de decalina (Al-Sabawi y de Lasa, 2010).....	63
Tabla 3.3	: Compuestos representativos del craqueo de decalina.....	68
Tabla 3.4	: Parámetros cinéticos heterogéneos (Al-Sabawi y de Lasa, 2010).....	77
Tabla 4.1	: Resultados cromatográficos de FO 6 (reactor MPI, $\phi = 1.3$ , $v_{\text{fit}} = 19.3$ cm/s).....	82
Tabla 4.2	: Fracciones másicas experimentales (FO 6) y simuladas (decalina) de las especies en fase gas.....	83
Tabla 4.3	: Comparación de fracciones másicas de las especies en fase gas para el punto de muestreo, obtenidas mediante simulación con Modelo I (caso base: $\phi = 1.3$ , $v_{\text{fit}} = 19.3$ cm/s) y Modelo C-I (caso base: $\phi = 1.3$ , $L_2/D_{Ti} = 1$ , $v_{\text{fit}} = 19.3$ cm/s).....	93

## ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Figura 1.1	: Reactores MPI para combustibles líquidos: a) Combustión estacionaria (Pedersen-Mjaanes <i>et al.</i> , 2005); b) Combustión (Smith <i>et al.</i> , 2013).....	3
Figura 1.2	: Reactor MPI para combustión filtracional de heptano líquido (Dixon <i>et al.</i> , 2008).....	5
Figura 1.3	: Reactor MPI para combustión filtracional de metanol y etanol (Toledo <i>et al.</i> , 2014).....	6
Figura 1.4	: Reactor MPI para combustión estacionaria de <i>n</i> - heptano y petróleo diesel (Pastore y Mastorakos, 2010).....	7
Figura 1.5	: Configuración experimental de TPOX con etapa de evaporación externa (Al-Hamamre <i>et al.</i> , 2006).....	7
Figura 1.6	: Esquema de un vaporizador de petróleo diesel (Al-Hamamre <i>et al.</i> , 2006).....	8
Figura 1.7	: Configuración experimental para oxidación parcial de HFO (dimensiones en mm) (Toledo <i>et al.</i> , 2016).....	15
Figura 1.8	: Temperatura de combustión como una función de la razón de equivalencia (Toledo <i>et al.</i> , 2016).....	16
Figura 1.9	: Concentración volumétrica de H <sub>2</sub> en los productos de combustión como una función de la razón de equivalencia (Toledo <i>et al.</i> , 2016).....	17
Figura 1.10	: Concentración volumétrica de CO en los productos de combustión como una función de la razón de equivalencia (Toledo <i>et al.</i> , 2016).....	18
Figura 1.11	: Eficiencia de la conversión a energía en syngas como una función de la razón de equivalencia (Toledo <i>et al.</i> , 2016).....	18
Figura 1.12	: Conversión a H <sub>2</sub> como una función de la razón de equivalencia (Toledo <i>et al.</i> , 2016).....	19
Figura 1.13	: Conversión a CO como una función de la razón de equivalencia (Toledo <i>et al.</i> , 2016).....	19
Figura 1.14	: Comparación decalina y HFO: a) Molécula de decalina ( <i>NIST Chemistry WebBook</i> ); b) Estructura química promedio de fracciones de HFO (Baert, 1993).....	21
Figura 1.15	: Estructura de la Tesis.....	24
Figura 2.1	: Diagrama esquemático del lecho poroso inerte.....	25



Figura 2.2	: Sección anular en el reactor de lecho empacado (Hayes y Kolaczowski, 1997).....	27
Figura 2.3	: Diagrama con dimensiones geométricas de la pared del reactor.....	37
Figura 2.4	: <i>Parameters</i> utilizados en las simulaciones (Modelo I).....	50
Figura 2.5	: <i>Variables</i> utilizados en las simulaciones (Modelo I).....	50
Figura 2.6	: Configuración del reactor para oxidación parcial de FO 6. Dimensiones en cm.....	51
Figura 2.7	: Temperaturas experimentales obtenidas durante un experimento con $\phi = 1.3$ .....	53
Figura 3.1	: Diagrama esquemático del reactor con zonas internas.....	56
Figura 3.2	: Compuestos RON y ROA obtenidos vía apertura de anillo de decalina (Al-Sabawi y de Lasa, 2010).....	63
Figura 3.3	: Modelo de conversión catalítica de decalina (Al-Sabawi y de Lasa, 2010).....	64
Figura 3.4	: Modelo de conversión térmica de decalina (Al-Sabawi y de Lasa, 2010).....	64
Figura 4.1	: Perfil térmico inicial en inyección de FO 6 ( $t = 4120$ s; temperaturas experimentales: $T_1 = 1210$ K, $T_2 = 1246$ K, $T_3 = 1370$ K, $T_4 = 1377$ K, $T_5 = 353$ K).....	81
Figura 4.2	: Perfiles mediante simulación (decalina) y experimental (FO 6) en dos instantes después de inyección de FO 6: próximo a la inyección, $t = 4380$ s (A y B); y en muestreo de gases de escape, $t = 5080$ s (C y D). (f: fluido; s: sólido).....	84
Figura 4.3	: Perfil radial de las temperaturas de gas y sólido en el punto de muestreo.....	86
Figura 4.4	: Concentración de $H_2$ en base seca y $T_f$ máxima axial en función de la razón de equivalencia.....	87
Figura 4.5	: Temperaturas máximas y concentración de $H_2$ como una función de la velocidad de filtración a $\phi = 2.2$ .....	88
Figura 4.6	: Efecto de las pérdidas de calor sobre la temperatura de combustión y la producción de $H_2$ .....	88

Figura 4.7 : Temperatura de combustión y producción de H <sub>2</sub> en función del diámetro de partícula del relleno.....	89
Figura 4.8 : Efecto de la razón de equivalencia sobre: A) eficiencia de conversión de energía a syngas; B) rendimientos de H <sub>2</sub> y CO. ( $v_{\text{filt}} = 19.3 \text{ cm/s}$ ).....	90
Figura 4.9 : Efecto de la velocidad de filtración sobre: A) eficiencia de conversión de energía a syngas; B) rendimientos de H <sub>2</sub> y CO. ( $\phi = 2.2$ ).....	91
Figura 4.10 : Efecto de las pérdidas de calor sobre: A) eficiencia de conversión de energía a syngas; B) rendimientos de H <sub>2</sub> y CO.....	91
Figura 4.11 : Efecto del diámetro de partícula del relleno sobre: A) eficiencia de conversión de energía a syngas; B) rendimientos de H <sub>2</sub> y CO.....	92
Figura 4.12 : Perfiles térmicos (A) y de concentraciones (A: reactantes, B: productos) al instante del muestreo de gases ( $t = 5080 \text{ s}$ ), obtenidos mediante el Modelo C-I ( $\phi = 1.3$ , $L_2/D_{Ti} = 1$ ).....	94
Figura 4.13 : Velocidades de reacción homogéneas y de craqueo, al instante del muestreo de gases ( $\phi = 1.3$ , $L_2/D_{Ti} = 1$ ).....	95
Figura 4.14 : Razón $L_2/D_{Ti}$ sobre la temperatura de combustión y producción de H <sub>2</sub> . ( $\phi = 1.3$ , $v_{\text{filt}} = 19.3 \text{ cm/s}$ ).....	96
Figura 4.15 : Velocidades de reacción en función de la razón $L_2/D_{Ti}$ (—: cinética de craqueo de decalina; —: cinética homogénea de decalina; —: cinética homogénea de O <sub>2</sub> ; —: cinética de producción de H <sub>2</sub> ). ( $\phi = 1.3$ , $v_{\text{filt}} = 19.3 \text{ cm/s}$ ).....	97
Figura 4.16 : Efecto de la razón de equivalencia sobre: A) eficiencia de conversión de energía a syngas y total; B) rendimientos de H <sub>2</sub> y CO.....	99
Figura 4.17 : Efecto de la velocidad de filtración sobre: A) eficiencia de conversión de energía a syngas y total; B) rendimientos de H <sub>2</sub> y CO. ( $\phi = 1.6$ ).....	99
Figura 4.18 : Efecto de las pérdidas de calor sobre: A) eficiencia de conversión de energía a syngas y total; B) rendimientos de H <sub>2</sub> y CO. ( $\phi = 1.6$ ; $v_{\text{filt}} = 20 \text{ cm/s}$ ).....	100
Figura 4.19 : Efecto del diámetro de partícula del relleno sobre: A) eficiencia de conversión de energía a syngas y total; B) rendimientos de H <sub>2</sub> y CO. ( $\phi = 1.6$ ; $v_{\text{filt}} = 20 \text{ cm/s}$ ).....	100
Figura 4.20 : Efecto de la disminución de $\phi$ por formación de residuo carbonoso sobre la producción de syngas.....	101
Figura C.1 : Estructura de árbol del <i>Model Builder</i> para el Modelo I.....	135

Figura C.2	: Definición de la geometría del medio poroso y dominio de cómputo....	136
Figura C.3	: Especies químicas de la fase fluida.....	137
Figura C.4	: Condiciones iniciales para balances de energía: A) sólido; B) fluido....	137
Figura C.5	: Condición de borde en la entrada del reactor para el balance de energía del fluido.....	138
Figura C.6	: Condición de borde en la salida del reactor para el balance de energía del fluido.....	138
Figura C.7	: Condición de borde en la pared del reactor para el balance de energía del fluido.....	139
Figura C.8	: Término fuente de transferencia de calor por convección en el balance de energía del fluido.....	139
Figura C.9	: Malla de elementos finitos usada en las simulaciones (Modelo I).....	140
Figura D.1	: Estructura de árbol del <i>Model Builder</i> para el Modelo C-I.....	142
Figura D.2	: Geometría del medio poroso y dominio de cómputo (Modelo C-I).....	143
Figura D.3	: Especies químicas de la fase fluida en Modelo C-I.....	143
Figura D.4	: Condiciones iniciales para los balances de masa por componente en la fase fluida (Modelo C-I).....	144
Figura D.5	: Condición de borde en la entrada del reactor para los balances de masa por componente en la fase fluida (Modelo C-I).....	144
Figura D.6	: Condición de borde en la salida del reactor para los balances de masa por componente en la fase fluida (Modelo C-I).....	145
Figura D.7	: Condición de borde en la pared del reactor para los balances de masa por componente en la fase fluida (Modelo C-I).....	145
Figura D.8	: Términos fuente de las reacciones homogéneas en los balances de masa por componente de la fase fluida (Modelo C-I).....	146
Figura D.9	: Malla de elementos finitos utilizada en simulaciones del Modelo C-I....	146

## NOMENCLATURA

$A_z$	Área de sección transversal perpendicular a la dirección $z$ , $m^2$
$A_r$	Área de sección transversal perpendicular a la dirección $r$ , $m^2$
$A_{in}$	Área de superficie interna del reactor en contacto con lecho empacado, $m^2$
$A_{oi}$	Área de superficie externa del reactor en contacto con alrededores, $m^2$
$A'$	Constante en reacción <i>water gas shift</i> , $m^3/mol$
$a_v$	Área de transferencia de calor (o masa) por unidad de volumen de lecho, $m^{-1}$
$B$	Constante en definición de $k_{rs}$ y $k_{as}$
$B'$	Constante en reacción <i>water gas shift</i> , $m^3/mol$
$C$	Constante en definición de $k_{rs}$ y $k_{as}$
$C_i$	Concentración molar de especie $i$ en reacción <i>water gas shift</i> , $mol/m^3$
$C_{pf}$	Capacidad calorífica de fluido a presión constante, $J/(kg \cdot K)$
$C_{ps}$	Capacidad calorífica de sólido a presión constante, $J/(kg \cdot K)$
$D_{oi}$	Diámetro de reactor en contacto con alrededores, $m$
$D_T$	Diámetro interno del tubo metálico, $m$
$D_{Ti}$	Diámetro interno del reactor definido en interface lecho empacado-aislación, $m$
$D_o$	Diámetro externo del tubo metálico, $m$
$D_p$	Diámetro de partícula equivalente, $m$
$D_{eff}$	Difusividad efectiva dentro de un catalizador, $m^2/s$
$D_{im}$	Coefficiente de difusión molecular de $i$ en una mezcla, $m^2/s$
$D_{er}$	Coefficiente de dispersión radial efectiva en un lecho empacado, $m^2/s$
$D_{ea}$	Coefficiente de dispersión axial efectiva en un lecho empacado, $m^2/s$
$D_B$	Diámetro hidráulico para un lecho empacado, $m$
$\Delta H_R$	Calor de reacción, $J/mol$
$h_o$	Coefficiente de transferencia de calor definido en interface aislación-alrededores, $W/(m^2 \cdot K)$
$h'_o$	Coefficiente de transferencia de calor debido a pérdidas por convección natural, $W/(m^2 \cdot K)$
$h_{rad}$	Coefficiente de transferencia de calor debido a pérdidas por radiación, $W/(m^2 \cdot K)$
$h_{fs}$	Coefficiente de transferencia de calor entre fluido y superficie de catalizador, $W/(m^2 \cdot K)$
$h_{wf}$	Coefficiente de transferencia de calor desde el fluido a la pared, $W/(m^2 \cdot K)$

$h_{ws}$	Coeficiente de transferencia de calor desde el sólido a la pared, $W/(m^2 \cdot K)$
$\mathbf{I}$	Tensor unidad, adimensional
$J_{Der}^*$	Densidad de flujo de dispersión radial, $kg/(m^2 \cdot s)$
$J_{Dea}^*$	Densidad de flujo de dispersión axial, $kg/(m^2 \cdot s)$
$K$	Permeabilidad, $m^2$
$k_{m,i}$	Coeficiente de transferencia de masa de especie $i$ , $m/s$
$k$	Conductividad térmica, $W/(m \cdot K)$
$k_{af}$	Conductividad térmica axial de fluido en un lecho empacado, $W/(m \cdot K)$
$k_{rf}$	Conductividad térmica radial de fluido en un lecho empacado, $W/(m \cdot K)$
$k_{as}$	Conductividad térmica axial de sólido en un lecho empacado, $W/(m \cdot K)$
$k_{rs}$	Conductividad térmica radial de sólido en un lecho empacado, $W/(m \cdot K)$
$k'_{as}$	Conductividad térmica axial de sólido modificada, $W/(m \cdot K)$
$k'_{rs}$	Conductividad térmica radial de sólido modificada, $W/(m \cdot K)$
$k_V$	Constante cinética de primer orden, $s^{-1}$
$L$	Longitud, $m$
$N_f$	Número de especies en fase fluida
$N_s$	Número de especies en fase sólida
$Nu$	Número de Nusselt
$Nu_{fw}$	Número de Nusselt en la pared, adimensional
$p$	Presión, $Pa$
$(Pe_m)_z$	Número de Péclet para transferencia de masa (coordenada axial), adimensional
$(Pe_m)_r$	Número de Péclet para transferencia de masa (coordenada radial), adimensional
$(Pe_H)_{af}$	Número de Péclet para transferencia de calor (coordenada axial), adimensional
$(Pe_H)_{rf}$	Número de Péclet para transferencia de calor (coordenada radial), adimensional
$Pr$	Número de Prandtl, adimensional
$\bar{q}_{zf}$	Densidad de flujo de calor de fluido (coordenada axial), $W/m^2$
$\bar{q}_{rf}$	Densidad de flujo de calor de fluido (coordenada radial), $W/m^2$
$\bar{q}_{zs}$	Densidad de flujo de calor de sólido (coordenada axial), $W/m^2$
$\bar{q}_{rs}$	Densidad de flujo de calor de sólido (coordenada radial), $W/m^2$
$Re_b$	Número de Reynolds en lecho empacado, adimensional
$R_g$	Constante universal de los gases, $8.314 J/(mol \cdot K)$

$(-R_i)_H$	Velocidad de reacción de la especie i por reacción homogénea, $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$
$(-R_i)_S$	Velocidad de reacción de la especie i en condiciones de la superficie externa del catalizador, $\text{kg}_i/(\text{kg} \cdot \text{s})$
$(\pm R_k)_j$	Velocidad de reacción de la especie k por reacción homogénea j, $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$
$(+r_i)$	Velocidad de reacción de la especie i por reacción <i>water gas shift</i> , $\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$
r	Coordenada radial en sistema de coordenadas cilíndricas, m
Sc	Número de Schmidt, adimensional
Sh	Número de Sherwood
t	Tiempo, s
$T_o$	Temperatura en interface aislación-alrededores, K
$T_\infty$	Temperatura de alrededores, K
$T_f$	Temperatura del fluido, K
$T_s$	Temperatura del sólido, K
<b>u</b>	Campo de velocidad, m/s
$U_f$	Coeficiente global de transferencia de calor para el fluido basado en $A_{in}$ , $\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$
$U_s$	Coeficiente global de transferencia de calor para el sólido basado en $A_{in}$ , $\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$
$v_s$	Velocidad superficial de fluido media másica, m/s
$v_{filt}$	Velocidad de filtración, m/s
$w_i$	Fracción másica de componente i, $\text{kg}_i/\text{kg}$
z	Coordenada axial en sistema de coordenadas cilíndricas, m

### SÍMBOLOS GRIEGOS

$\varepsilon'$	Emisividad de partícula, adimensional
$\varepsilon''$	Emisividad de aislación, adimensional
$\eta$	Factor de eficacia, adimensional
$\mu$	Viscosidad, $\text{Pa} \cdot \text{s}$
$\rho_s$	Densidad de sólido, $\text{kg}/\text{m}^3$
$\rho_f$	Densidad de fluido, $\text{kg}/\text{m}^3$

$\rho_{cr}$	Densidad de cristalito, $\text{kg}/\text{m}^3$
$\sigma$	Constante de Stephan-Boltzmann, $5.67 \times 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$
$\varphi$	Porosidad del medio poroso, adimensional
$\phi_T$	Módulo de Thiele, adimensional
$\phi$	Razón de equivalencia
$\Psi_r$	Factor de transferencia de radiación, adimensional

## SUBÍNDICES

0, in	Entrada
$\infty$	Alrededor
f	Fluido
H	Transferencia de calor, reacción homogénea
i	Especie, aislación, número de ecuación química
j	Especie, número de ecuación química
m	Mezcla, transferencia de masa
o	Exterior
p	Partícula, pellet
ref	Referencia
rad	Radiación
s	Sólido
S	Sólido, área de superficie de catalizador
W	Pared de reactor

# INTRODUCCIÓN

## Capítulo 1

*El presente capítulo entrega de forma introductoria el contexto general en el cual se enmarca esta Tesis. Se describe el área de investigación científico-tecnológica denominada combustión rica en medio poroso inerte de combustibles líquidos y sus variados aspectos. También, se desarrollan los antecedentes experimentales de combustión filtracional rica de fuelóleo pesado, dando cuenta del comportamiento operacional durante su transformación a gas de síntesis. Luego, se plantea que decalina es un compuesto modelo válido en la representación de fuelóleo pesado, junto a la posibilidad de proponer enfoques de modelación basados en este compuesto y sus aproximaciones cinéticas. En particular, se propone estudiar un enfoque de modelación catalítico-inerte, que podría contribuir a solucionar las dificultades experimentales halladas en combustión filtracional rica de fuelóleo pesado, y tender hacia un mejor aprovechamiento de este combustible. Las motivaciones, hipótesis, objetivos y metodología son explicitadas. Finalmente, se presenta un diagrama esquemático de la Tesis.*

### 1.1. Combustión rica en medio poroso inerte de combustibles líquidos

Los combustibles fósiles, que representaron el 81% de la matriz de combustibles primarios en 2010, permanecen como la fuente de energía dominante hasta 2035 en todos los escenarios, aunque su participación de la matriz energética en 2035 variaría considerablemente (International Agency of Energy, 2012). En este contexto, el uso eficiente de los recursos hidrocarbonados provistos por el planeta, es una prioridad. Bajo este principio, durante los últimos 20 años se ha desarrollado la tecnología de oxidación parcial (combustión rica) de combustibles fósiles en reactores de medio poroso inerte (MPI) o no-catalítico, con el propósito de generar gases reductores, compuestos principalmente por hidrógeno ( $H_2$ ) y monóxido de carbono (CO), mezcla conocida como gas de síntesis (syngas), y que en 2004 correspondía a casi el 2% del consumo de energía mundial (Boerrigter y van der Drift, 2004). El syngas, puede ser utilizado para generación de electricidad mediante combustión directa, para operación de celdas de combustible o en producción química (Smith *et al.*, 2011).

Los flujos de alimentación de la mezcla combustible-aire, quedan definidos mediante la razón de equivalencia ( $\phi$ ), que relaciona las condiciones estequiométricas (*stoic*) con las experimentales (*exp*), y se evalúa como:  $\phi = (F/A)_{exp} / (F/A)_{stoic}$ , donde F y A son los flujos máscicos de combustible y aire, respectivamente (Turns, 2000). Las mezclas ricas (exceso de combustible), se encuentran en el rango:  $\phi > 1$ .



Tabla 1.1. Principales trabajos de combustión rica en MPI de combustibles líquidos. Combustibles, naturaleza del estudio, operación del reactor y enfoques de modelación.

<b>Combustible (s) líquido (s)</b>	<b>Naturaleza del estudio</b>	<b>Operación del reactor</b>	<b>Enfoque de modelación</b>	<b>Autores</b>
Metanol, iso-octano, gasolina grado-automotriz	Experimental/ numérico	Estacionaria	----	Pedersen-Mjaanes <i>et al.</i> (2005)
Petróleo diesel	Experimental/ numérico	Filtracional	----	Al-Hamamre <i>et al.</i> (2006)
<i>n</i> - heptano	Experimental/ numérico/ modelación	Filtracional	1D	Dixon <i>et al.</i> (2008)
<i>n</i> - heptano, petróleo diesel	Experimental/ numérico	Estacionaria	----	Pastore y Mastorakos (2010)
<i>n</i> - heptano, petróleo diesel, queroseno Jet A-1, biodiesel EMR	Experimental/ numérico	Estacionaria	----	Pastore y Mastorakos (2011)
Etanol húmedo	Experimental/ numérico/ modelación	Filtracional	1D	Smith <i>et al.</i> (2011)
Queroseno Jet-A, butanol	Experimental/ numérico	Filtracional	----	Smith <i>et al.</i> (2013)
Metanol, etanol	Experimental/ numérico	Filtracional	----	Toledo <i>et al.</i> (2014)

Con respecto a las investigaciones de combustión rica en MPI, estas se han realizado principalmente con combustibles gaseosos (Drayton *et al.*, 1998; Fay *et al.*, 2005; Dhamrat y Ellzey, 2006; Dobrego *et al.*, 2008a, 2008b; Kostenko *et al.*, 2009; Toledo *et al.*, 2009; Zheng *et al.*, 2012; Kostenko *et al.*, 2014; Araya *et al.*, 2014; Mendes *et al.*, 2014; Loukou *et al.*, 2017; entre otros). Por otro lado, los estudios con combustibles líquidos son más recientes, y sólo se han considerado algunos combustibles (ver Tabla 1.1).

La literatura científica indica que el primer paso para realizar la oxidación parcial de combustibles líquidos en reactores de MPI o catalíticos, con la finalidad de generar

syngas, consiste en vaporizar el combustible, luego mezclarlo con aire caliente, para finalmente introducir esta mezcla gaseosa en el medio poroso (Hohn y DuBois, 2008; Dixon *et al.*, 2008). Otra alternativa es asegurar, en forma simultánea, la vaporización completa y el mezclado con aire, al interior de una cámara de premezcla previo al ingreso al medio poroso, y evitando ignición indeseable (Smith *et al.*, 2013; Zhdanok, 2003). En ambos casos, la mezcla reaccionante se encuentra en fase gas. Luego, todos los avances que se han realizado en oxidación parcial de combustibles gaseosos en medios porosos, constituyen conocimiento valioso en investigaciones presentes y futuras, que aborden la modelación, simulación, y experimentación con combustibles líquidos.

La revisión de los trabajos señalados en la Tabla 1.1, permite conocer variados aspectos de la tecnología de oxidación parcial en reactores MPI aplicada a combustibles líquidos, como se describe a continuación:

**Características de los reactores.** El tipo de operación del reactor MPI, permite distinguir entre combustión estacionaria y no estacionaria. La combustión en medios porosos también se conoce como *filtration combustion* en general. La combustión estacionaria se desarrolla con llamas estabilizadas en la interfase de dos medios porosos en serie (capa de soporte - capa de combustión/difusora), lo cual se logra seleccionando un medio poroso con un número de Péclet ( $Pe$ ) menor que el número crítico para la región aguas arriba (*upstream*) y un  $Pe$  mayor que el número crítico para la región aguas abajo (*downstream*) relativo al sólido, dependiendo de las condiciones de operación (Smith *et al.*, 2011, 2013). En la Figura 1.1 se observan ejemplos de ambas configuraciones.

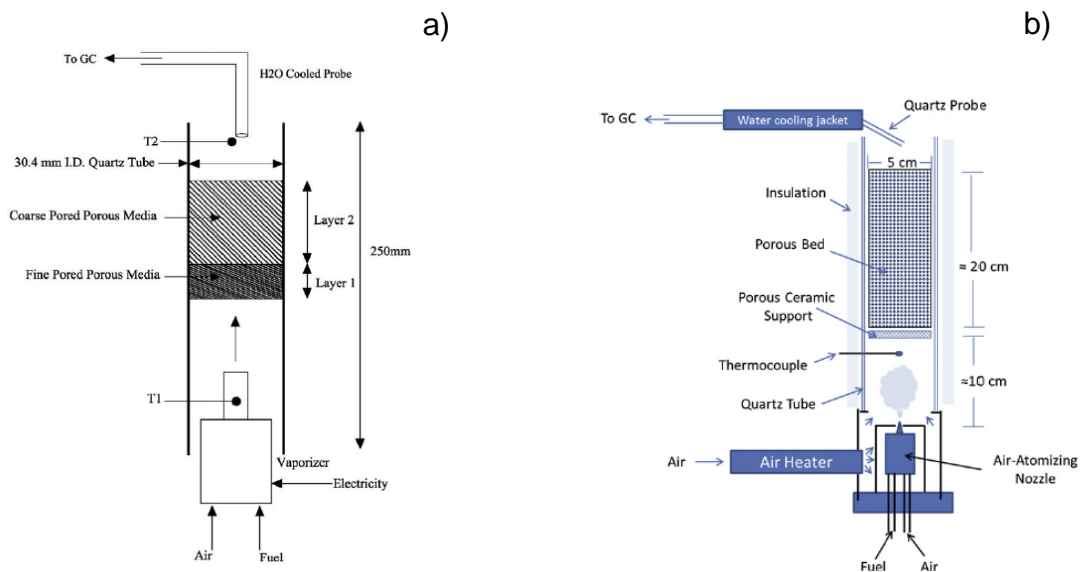


Figura 1.1. Reactores MPI para combustibles líquidos: a) Combustión estacionaria (Pedersen-Mjaanes *et al.*, 2005); b) Combustión (Smith *et al.*, 2013).

En el caso combustión estacionaria, se utilizan quemadores de forma tubular, contruidos de cuarzo (Pedersen-Mjaanes *et al.*, 2005) o de acero inoxidable (Pastore y Mastorakos, 2010, 2011). El trabajo de Pedersen-Mjaanes *et al.* (2005) estudia la estabilidad de llamas en diferentes medios porosos para examinar la posibilidad de extender los límites de inflamabilidad superior, prueba la durabilidad de los medios porosos, y examina la eficiencia de esta tecnología para producir syngas. Se utilizan tres diferentes tipos de medios porosos: espuma de cordierita, espuma de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y perlas de alúmina. Pastore y Mastorakos (2010) investigan la estabilización de llamas pre-vaporizadas ricas estables dentro de una matriz porosa inerte de doble capa, y exploran la eficiencia de reformado. La primera capa está formada de perlas de alúmina, y sobre ésta, se coloca una capa de espuma cerámica (compuesta de SiC,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  para *n*-heptano, y de circonia estabilizada con magnesia para petróleo diesel). Luego, Pastore y Mastorakos (2011) amplían el trabajo anterior, y consideran diferentes materiales porosos para la segunda capa (espumas de circonia de distinta longitud y porosidad; espuma de SiC,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ; y perlas de alúmina). Por otro lado, estos reactores utilizan una termocupla tipo-K en la zona de vaporización del combustible, ya sea inserta en el vaporizador (Pedersen-Mjaanes *et al.*, 2005) o ubicada justo antes que la mezcla aire-combustible evaporado ingrese a la primera capa, para asegurar condiciones térmicas de la mezcla reaccionante superiores a la temperatura de ebullición del combustible. Además, se utiliza una segunda termocupla, tipo-R, que detecta la temperatura de los productos a la salida de la capa de combustión, y determina la desviación respecto a la temperatura de llama adiabática. En particular, los trabajos de Pastore y Mastorakos (2010, 2011), utilizan una tercera termocupla, tipo-R, en la interfase de las dos capas porosas, cuyo valor al ser constante y mayor que la temperatura de los productos, indica que la llama se estabiliza en la interfase o inmediatamente aguas abajo.

Para combustión, se usan cámaras de combustión de forma cilíndrica con carcasas de acero inoxidable (Dixon *et al.*, 2008; Smith *et al.*, 2011) o cámaras de tubo de cuarzo (Smith *et al.*, 2013; Toledo *et al.*, 2014). Al-Hamamre *et al.* (2006) estudian la oxidación parcial térmica en reactor de medio poroso para producción de syngas, utlizando espuma de circonia ( $\text{ZrO}_2$ ). Dixon *et al.* (2008) investigan la conversión a syngas en una onda de filtración a través de un lecho empacado de pellets de alúmina, soportado sobre una delgada sección de cerámica reticulada YZA. Smith *et al.* (2011, 2013) estudian la conversión a syngas en reactor MPI utilizando un lecho empacado de esferas de alúmina, también soportado sobre una cerámica porosa. Toledo *et al.* (2014) investiga la combustión rica y ultrarica en reactor de medio poroso utilizando un lecho poroso de esferas de alúmina. En general, estos estudios incluyen la instalación de termocuplas (tipo-B o tipo-S) ubicadas al centro y a lo largo del lecho poroso a intervalos regulares, que permiten observar el paso del frente de combustión en dirección aguas arriba o aguas abajo, y cuantificar la velocidad del frente de llama (Dixon *et al.*, 2008; Smith *et al.*, 2011; Toledo *et al.*, 2014). Algunos trabajos utilizan la instalación de una termocupla previo al ingreso de la mezcla aire-combustible al lecho poroso, para asegurar condiciones de mezcla reactante transparente o sin presencia de gotas de combustible (Smith *et al.*, 2013).

En ambos tipos de configuraciones se realiza medición de productos gaseosos, ya sea de los gases de escape (Pedersen-Mjaanes *et al.*, 2005; Pastore y Mastorakos, 2010; Smith *et al.*, 2013) o en una posición cercana al final del lecho poroso (Dixon *et al.*, 2008; Toledo *et al.*, 2014). El método corresponde a cromatografía de gases (CG) de tres canales, el cual reporta las concentraciones en fracción molar base seca, y se calibra para determinar especies tales como:  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ , e hidrocarburos superiores. Por otro lado, las investigaciones también dan cuenta de la formación de hollín, analizando los depósitos al interior del medio poroso (Dixon *et al.*, 2008; Smith *et al.*, 2013) o las emisiones de los gases de escape (Pastore y Mastorakos, 2011; Pedersen-Mjaanes *et al.*, 2005). La deposición de hollín puede ser estudiada cualitativamente por inspección (Dixon *et al.*, 2008) o en forma cuantitativa a través de un balance de flujo de carbono a partir de mediciones experimentales y cálculos de equilibrio (Smith *et al.*, 2013). En cuanto a las emisiones de hollín, éstas se investigan utilizando un medidor de humo tipo filtro, que entrega el valor *Filter Smoke Number* (Pastore y Mastorakos, 2011), midiendo el tamaño y concentración de partículas en los productos de combustión utilizando un *Scanning Mobility Particle Sizer* (Pedersen-Mjaanes *et al.*, 2005), o mediante el método de Bacharach para determinar el *soot limit* (Al-Hamamre *et al.*, 2006).

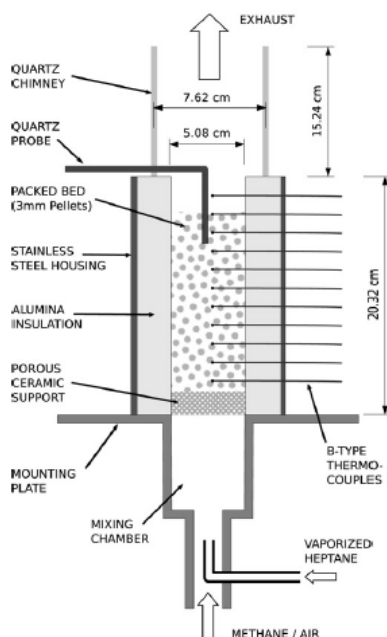


Figura 1.2. Reactor MPI para combustión filtracional de heptano líquido (Dixon *et al.*, 2008).

**Vaporización del combustible.** La preparación de la mezcla aire-combustible es un factor muy importante que influencia la calidad del proceso de reformado. Se requiere el cambio de fase del líquido, y la formación de una mezcla homogénea aire-combustible, con lo cual, se reducen los puntos calientes y la formación de contaminantes, y se pueden lograr mayores conversiones (Al-Hamamre *et al.*, 2006).

La evaporación puede ocurrir como una etapa previa e independiente del mezclado con aire caliente. Luego, el combustible gaseoso y el aire son mezclados en una cámara cilíndrica, antes de ingresar al medio poroso. En combustión filtracional de heptano líquido (Dixon *et al.*, 2008), el combustible pasa primero a través de una bobina de vaporización y luego es introducido al reactor en co-corriente con el suministro de aire. En la Figura 1.2, se observa la entrada en co-flujo y la cámara de mezclado. En el trabajo de Toledo *et al.* (2014), metanol y etanol se evaporan utilizando el calor desde el reactor, haciendo fluir el combustible por una tubería de cobre que envuelve el tubo de cuarzo (ver Figura 1.3), y que actúa como intercambiador de calor.

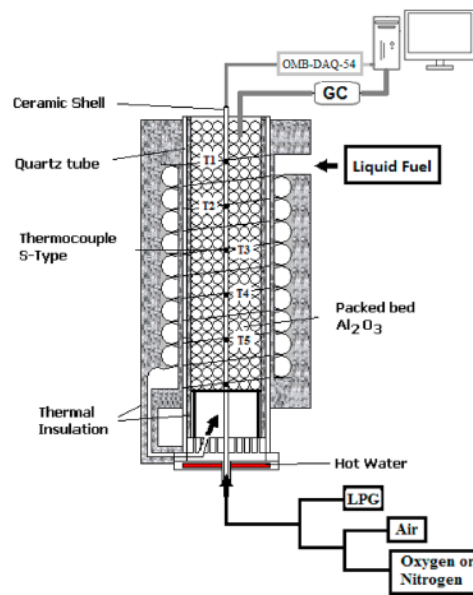


Figura 1.3. Reactor MPI para combustión filtracional de metanol y etanol (Toledo *et al.*, 2014).

Otra opción, es formar gotas de combustible de tamaño micrométrico utilizando un inyector de atomización con aire, y luego vaporizarlas en una corriente de aire caliente dentro de la cámara de mezclado, produciendo una corriente gaseosa de reactantes antes de ingresar al medio poroso. Smith *et al.* (2013) estudian la combustión filtracional de queroseno Jet-A y butanol usando esta alternativa, como se observa en la Figura 1.1 b).

Por otro lado, en estudios de combustión estacionaria de *n*- heptano y petróleo diesel, el flujo de combustible se pulveriza mediante un inyector asistido por aire (ver Figura 1.4). En este caso, el flujo de aire al inyector es calentado, y se utiliza para asegurar la atomización, la evaporación subsiguiente, y además provee todo el oxidante. El atomizado fluye a lo largo de una sección cónica, y luego la mezcla aire-combustible evaporado alcanza la primera capa porosa, la cual también asiste la evaporación (Pastore y Mastorakos, 2010).

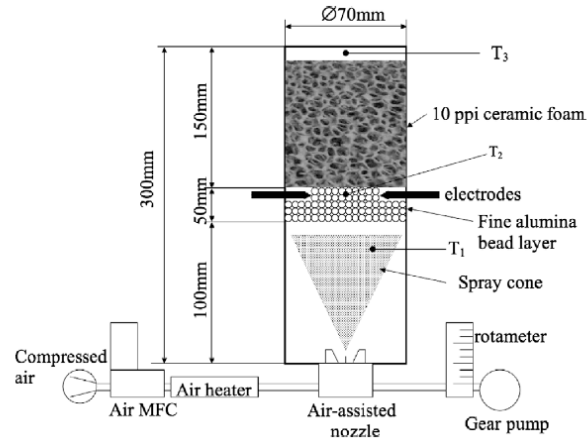


Figura 1.4. Reactor MPI para combustión estacionaria de *n*- heptano y petróleo diesel (Pastore y Mastorakos, 2010).

También, es posible lograr la evaporación del combustible líquido y el mezclado con aire en una misma unidad previa al reactor. La preparación del combustible líquido consiste en la atomización, evaporación y formación de una mezcla homogénea aire-combustible dentro de un vaporizador, previo a ingresar a la zona de reformado con medio poroso, donde ocurre la oxidación parcial térmica (TPOX). La autoignición de la mezcla aire-combustible se previene controlando que el tiempo de residencia de la mezcla en el vaporizador, sea menor que el tiempo de retardo de ignición (Al-Hamamre *et al.*, 2006). Un esquema de esta configuración experimental para TPOX de petróleo diesel se muestra en la Figura 1.5.

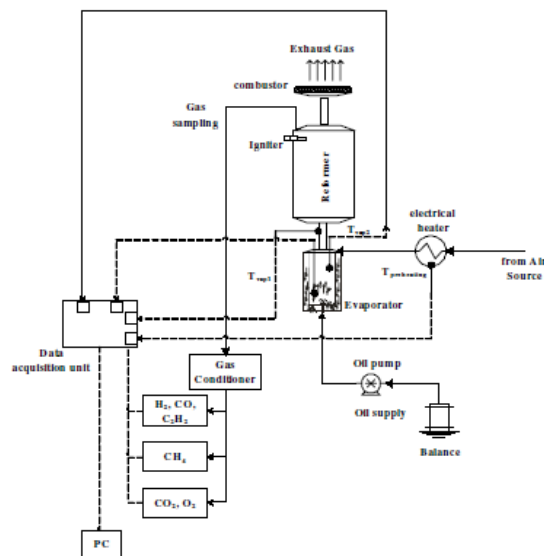


Figura 1.5. Configuración experimental de TPOX con etapa de evaporación externa (Al-Hamamre *et al.*, 2006).

En la Figura 1.6 se observa una representación tridimensional del evaporador en el esquema anterior.

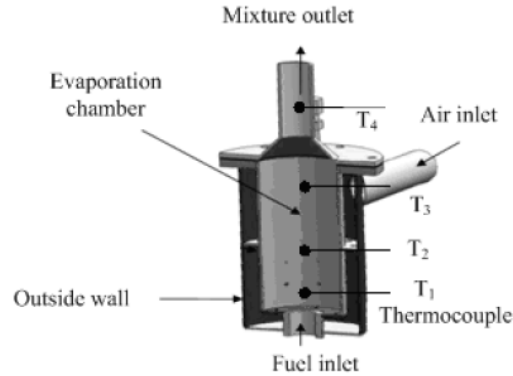


Figura 1.6. Esquema de un vaporizador de petróleo diesel (Al-Hamamre *et al.*, 2006).

**Evaluación del funcionamiento del reactor.** Para caracterizar el desempeño del reactor, se requiere el cálculo de indicadores, tales como, rendimientos de productos y eficiencias de conversión energética, e incluir el estudio de los distintos efectos producidos por la variabilidad de las condiciones de operación. Esto último, permite definir rangos óptimos de funcionamiento. En trabajos de combustión estacionaria se ha considerado lo siguiente.

Pedersen-Mjaanes *et al.* (2005) estudian el comportamiento global y determinan límites de inflamabilidad superior. También, prueban la durabilidad de los medios porosos utilizados. La composición y temperatura experimental de los gases de escape, se compara con los valores de equilibrio calculados a la temperatura de llama adiabática, para los rangos de  $\phi$  considerados. Se presentan resultados experimentales y cálculos de composición de equilibrio de las especies producto, en función de la temperatura experimental de salida del reactor y de la temperatura de llama adiabática. Además, se analiza la eficiencia de conversión energética del quemador, y las emisiones de hollín son caracterizadas. Pastore y Mastorakos (2010) investigan la conversión molar de hidrógeno, a razón de equivalencia fija. Realizan estimación de pérdidas de calor mediante un balance de energía, relacionando el contenido entálpico de la mezcla inicial y la entalpía del syngas a la temperatura de salida. Las pérdidas de calor y la eficiencia de conversión energética son analizadas en función de la potencia térmica, que se evalúa como el producto entre el flujo másico de combustible y su poder calorífico inferior. Pastore y Mastorakos (2011) estudian la eficiencia de conversión de energía, la composición de los productos, y la distribución de  $H_2$  en los productos, en función de  $\phi$ , a potencia térmica fija. También, se analiza el comportamiento de las emisiones de hollín para el rango de razón de equivalencia.

En cuanto a los estudios de combustión, el funcionamiento del reactor se ha caracterizado como sigue. Al-Hamamre *et al.* (2006) consideran el análisis de la composición de los productos y del tiempo de retardo de ignición, en función del coeficiente de exceso de aire, ( $\lambda = \phi^{-1}$ ). También, se estudia el efecto de la temperatura de precalentamiento y  $\lambda$  sobre el proceso de evaporación. El proceso TPOX se evalúa en reformador con espuma porosa de circonia y en reformador de llama libre (sin material poroso). El trabajo de Dixon *et al.* (2008) utiliza las eficiencias de conversión de hidrógeno, monóxido de carbono y de energía. Se evalúa el funcionamiento y regímenes de operación óptima, junto con estudiar los efectos de la razón de equivalencia y la velocidad de ingreso de la mezcla, sobre la composición de los gases de escape y los rendimientos y eficiencias. Además, se analizan las características de la onda de filtración y la deposición de hollín. Smith *et al.* (2011) evalúan la producción de syngas, considerando los rendimientos de H<sub>2</sub> y CO. También, se evalúa la eficiencia de conversión de energía de hidrógeno, la eficiencia de conversión de energía de CO y la eficiencia de conversión de energía total. Se analiza el efecto sobre estas eficiencias considerando la razón de equivalencia, la fracción de agua y la velocidad de ingreso de la mezcla aire-etanol. Smith *et al.* (2013) evalúan la producción de syngas considerando las eficiencias de conversión o rendimientos de H<sub>2</sub> y CO. También, se analiza la eficiencia de conversión de energía de H<sub>2</sub> y la eficiencia de conversión de energía total. A su vez, se evalúa la magnitud de la deposición de hollín a través de un balance de flujo de carbono. Toledo *et al.* (2014) utilizan las eficiencias de conversión o rendimientos de H<sub>2</sub> y CO. Consideran los efectos de la razón de equivalencia, el contenido de oxígeno en el aire, y la velocidad de filtración, sobre la velocidad del frente de llama, la temperatura de combustión, la composición de los productos y los rendimientos.

**Mecanismos cinéticos y compuestos modelo.** Los análisis numéricos en estudios de combustión estacionaria o filtracional corresponden a cálculos de equilibrio o cinéticos realizados con software específicos, y utilizan mecanismos cinéticos químicos y compuestos modelos apropiados para cada combustible.

Pedersen-Mjaanes *et al.* (2005) comparan sus resultados experimentales con cálculos de equilibrio teóricos utilizando el código *Chemical Equilibrium with Applications* (CEA) de NASA. El código se ejecuta con la temperatura de llama adiabática correspondiente al  $\phi$  experimental o a la medición de temperatura de los productos, T<sub>2</sub> (ver Figura 1.1 a). Estos resultados se convierten a base seca para comparar con los resultados obtenidos por CG. Pastore y Mastorakos (2010) informan que los cálculos de equilibrio se obtienen mediante el código CEA de NASA. Posteriormente, Pastore y Mastorakos (2011) realizan cálculos de equilibrio termodinámico con CEA, en condiciones de temperatura de llama adiabática y presión atmosférica. La temperatura de llama adiabática para cada  $\phi$  se calcula con el software HPFLAME. Toledo *et al.*, 2014 realizan cálculos de equilibrio termodinámico mediante el código CEA, determinando temperaturas de combustión adiabática y la composición de equilibrio del syngas, como función del rango de  $\phi$  y contenido de oxígeno del aire, estudiados.



Dixon *et al.* (2008) usan el software CANTERA (Goodwin, 2003) para realizar cálculos de equilibrio considerando proceso adiabático a presión constante. Los resultados computacionales se basan en un mecanismo de complejidad intermedia, compuesto de 107 especies y 723 reacciones que describe la oxidación y pirólisis de alta temperatura de *n*-heptano, *iso*-octano, y sus mezclas (Chaos *et al.*, 2007). Smith *et al.* (2011) utilizan CANTERA en los cálculos de equilibrio termodinámico para proceso isoentálpico a presión constante. El estudio usa el mecanismo cinético de Marinov (1999) para describir la oxidación de etanol a alta temperatura. Smith *et al.* (2013) determinan valores de equilibrio, a proceso presión/entalpía constante usando CANTERA. Estos cálculos incluyen la formación de carbono sólido.

Al-Hamamre *et al.* (2006) realizan cálculos cinéticos y de equilibrio con el software CHEMKIN para investigar la influencia de la temperatura,  $\lambda$ , y el tiempo de residencia sobre el proceso. En estas investigaciones numéricas, se utiliza *n*-heptano como combustible sustituto (compuesto modelo) de petróleo diesel, y se aplica el mecanismo cinético detallado de Curran *et al.* (1998) para los cálculos cinéticos.

**Enfoques de modelación.** La Tabla 1.1 muestra que las investigaciones en modelación del proceso, se han aplicado principalmente a combustión filtracional rica, y utilizando un enfoque 1D, dando cuenta de las variaciones axial y temporal de las temperaturas y concentraciones de especies.

Dixon *et al.* (2008) y Smith *et al.* (2011) afirman que la base original de sus trabajos de simulación, corresponde al modelo de combustión filtracional desarrollado por Henneke y Ellzey (1999) para combustión de mezclas pobres ( $\phi < 1$ ) metano –aire en lechos empacados de esferas, y sus posteriores modificaciones, por ejemplo, para estudiar la conversión de metano a hidrógeno, que ocurre en rangos  $\phi > 1$  (Fay *et al.*, 2005; Dhamrat y Ellzey, 2006). Esto permite decir, que los esfuerzos actuales en modelación de combustión MPI de mezclas ricas aire-combustible vaporizado, se han desarrollado como una extensión natural de los trabajos previos en modelación de mezclas ricas aire-combustible gaseoso.

En particular, Dixon *et al.* (2008) señala que el modelo considera el proceso de combustión como macroscópicamente unidimensional. Bajo el supuesto de flujo isobárico, se resuelven las ecuaciones de conservación transientes para masa, energía de gas, energía de sólido, y especies gaseosas. Y agregan, que los procesos de transferencia de calor incluyen conducción de sólido dentro de la matriz porosa, transferencia de calor convectiva entre el sólido y el gas, radiación del sólido, conducción de la fase gas, y transporte asociado con difusión de especies.

**Resultados y conclusiones.** Los trabajos sobre combustión rica en MPI de combustibles líquidos, en general, han demostrado la posibilidad de producir syngas a partir de variadas fuentes, y explorando diferentes configuraciones de reactores y

condiciones de operación. Además, algunas investigaciones han considerado los depósitos o emisiones de hollín como factor de estudio, ampliando la comprensión del proceso. Los principales logros se resumen a continuación.

Pedersen-Mjaanes *et al.* (2005) estudian combustión rica estacionaria de metanol, *iso*-octano y gasolina grado-automotriz, en quemador poroso de doble capa. La espuma de cordierita falla después de varias horas de operación, no informándose resultados de combustión con este material. Por otro lado, la espuma de alúmina comienza a desmoronarse después de alrededor de 20 h de prueba, y las perlas de alúmina no muestran degradación aparente incluso después de 100 h de prueba. La máxima fracción molar de H<sub>2</sub> es de 28% desde metanol, y 11% a partir de octano, dentro del quemador de espuma porosa. Dentro del quemador de perlas de alúmina, la máxima fracción molar de H<sub>2</sub> es 42% desde metanol. En términos de eficiencia de conversión energética, hasta un 56% del metanol es convertido a syngas dentro del quemador de espuma de alúmina y 66% en el quemador de perlas de alúmina. Además, 36% del octano y gasolina es convertido a syngas con una significativa parte de la energía quedando atrapada en CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Para metanol, el  $\phi$  más alto observado para combustión estable es 6.1 dentro del quemador de espuma y 9.3 en el quemador de perlas, siendo mayores que el límite de inflamabilidad superior de 4.1. La composición de los productos de las llamas de metanol es cerrada al equilibrio para  $\phi$  relativamente bajos, mientras las composiciones de llamas de hidrocarburos difieren significativamente del equilibrio para todo  $\phi$ , lo que sugiere que las cinéticas de velocidad finita son importantes. A razones de equivalencia mayor a 2.0 se observa hollín saliendo del quemador, especialmente para gasolina. Para octano, los resultados de número de concentración en función del tamaño de partícula muestran que la cantidad de hollín aumenta con  $\phi$ ; además, manteniendo  $\phi$  constante y disminuyendo el flujo másico, disminuye la concentración de partículas, pero aumenta el tamaño de partícula.

El trabajo de Al-Hamamre *et al.* (2006) sobre TPOX de petróleo diesel en reformador de ZrO<sub>2</sub>, muestra que en  $\lambda = 0.4-0.45$  es posible alcanzar una condición operacional práctica (volumen de reactor aceptable). Se logran rendimientos más altos de H<sub>2</sub> y CO en el reformador poroso que en el modo llama libre, debido al intenso precalentamiento interno dentro de la matriz porosa, lo cual resulta en velocidades de reacción y velocidades de llama más altas, y mayor estabilidad de llama. Las máximas concentraciones de H<sub>2</sub> y CO se alcanzan en  $\lambda = 0.45$ . A temperatura de precalentamiento de aire igual a 873.15 K, las concentraciones de H<sub>2</sub> y CO son 16.0% y 18.5%, respectivamente, considerando reformado en medio poroso; mientras en llama libre, las concentraciones son 10.5% y 16.0%, respectivamente. Comparando las concentraciones de equilibrio de H<sub>2</sub> y CO calculadas usando *n*-heptano como combustible sustituto, se haya que la desviación entre las concentraciones medidas y de equilibrio es mayor para  $\lambda < 0.45$  debido a la formación de CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (supuesto un precursor de hollín), hollín y otros hidrocarburos. Se encuentra que para  $\lambda = 0.5$  la concentración de H<sub>2</sub> alcanza el valor de equilibrio, mientras la concentración de CO sigue siendo inferior al valor de equilibrio.

Dixon *et al.* (2008) analizan la conversión de *n*-heptano a syngas en un reactor de medio poroso formado por un lecho empacado de esferas de alúmina, en régimen de combustión filtracional. A velocidad de entrada constante, la producción de hidrógeno aumenta con el aumento de  $\phi$ , mientras que la eficiencia de conversión a hidrógeno alcanza su valor máximo alrededor de  $\phi$  igual a 3.0. Las pruebas a una razón de equivalencia constante de 2.5 muestran que la eficiencia de conversión aumenta con la velocidad de entrada de la mezcla, y para la velocidad más alta probada de 80 cm/s, los valores experimentales exceden el 80%. Tendencias similares son observadas para conversión de monóxido de carbono y eficiencias de energía, con valores máximos que exceden el 90% y 80%, respectivamente. Se observan algunas discrepancias entre los resultados experimentales y numéricos en el régimen ultra-rico. En general, los resultados indican que las condiciones favorables para el reformado del combustible están entre  $\phi$  de 2.5 y 3.5, y muestran que la velocidad de entrada tiene un efecto significativo sobre el rendimiento del reformado no catalítico del combustible. Se observa una importante ganancia en la eficiencia, con el aumento de la velocidad de entrada, lo cual se atribuye al aumento en la temperatura del reactor. Por otro lado, los hidrocarburos detectados en los gases de escape incluyen metano, etileno, acetileno, *n*-butano y *n*-hexano. En general, las concentraciones de hidrocarburos en las emisiones y los depósitos de hollín, se incrementan con el aumento de  $\phi$  debido a la química de reacción rica. En particular, se observa que al aumentar  $\phi$  en el rango 1.5 a 3.5, los depósitos de hollín sobre los pellets y paredes del reactor también aumentan. Para  $\phi = 1.5$  y  $\phi = 2.0$ , a velocidad de ingreso de la mezcla de 50 cm/s, se deposita una pequeña cantidad de hollín. Sin embargo, al aumentar más el valor de  $\phi$ , el lecho empacado llega a estar muy cubierto con el material particulado. Cuando la velocidad de ingreso se aumenta desde 50 a 75 cm/s, la deposición de hollín decae como la temperatura se eleva, pero aumenta cuando la velocidad es de 100 cm/s. En todos los casos, el hollín que se deposita aguas abajo del frente de reacción, se consume cuando la onda de filtración lo pasa, lo que significa que el funcionamiento normal debe evitar cualquier bloqueo de poros que ocurra. En forma adicional, las pruebas muestran que los depósitos de hollín, pueden ser removidos efectivamente purgando el reactor con aire, mientras el reactor se enfría.

Pastore y Mastorakos (2010) investigan experimentalmente la combustión rica estacionaria de *n*-heptano y petróleo diesel, en quemador poroso de doble capa a  $\phi = 2.0$  y varias velocidades de entrada de mezcla. Demuestran en general, la capacidad de producir syngas rico en hidrógeno. El reformado de *n*-heptano produce syngas con una concentración del orden de 12.6% y 15% de H<sub>2</sub> y CO, respectivamente, lo cual corresponde a alrededor de un 80% del valor que se obtiene a partir de cálculos de equilibrio termodinámico a la misma temperatura. La temperatura del syngas es menor que la temperatura de llama adiabática debido a pérdidas de calor a través de las paredes del reactor y aguas abajo por radiación. Un balance de energía del reformador muestra que alrededor de un 10% del poder calorífico del combustible se pierde a una potencia térmica de 16 kW, aumentando a 20% a 5 kW. Por otro lado, el reformado de petróleo diesel se realiza a mayor temperatura de precalentamiento (300 °C) y con una espuma cerámica diferente. Se obtiene una eficiencia de conversión energética de hasta 77.6% a potencia térmica de 9 kW, con una concentración de 15.2% y 19.1% de H<sub>2</sub> y CO, respectivamente.

Pastore y Mastorakos (2011) estudian la combustión rica de *n*-heptano, petróleo diesel, queroseno Jet A-1 y biodiesel EMR. Las experiencias se realizan a potencia térmica fija de 7 kW, con llamas estabilizadas en un combustor poroso de doble capa, para un rango de  $\phi$  y materiales porosos. *n*-heptano es exitosamente reformado hasta un  $\phi$  de 3.0, alcanzando una eficiencia de conversión energética de hasta 75% para un lecho empacado de perlas de alúmina. Similarmente, diesel, queroseno y biodiesel son reformados a syngas en un quemador de espuma de  $ZrO_2$  con eficiencia de conversión sobre 60%. La evaluación de las emisiones de hollín, demuestra formación de partículas para petróleo diesel sobre  $\phi = 2.0$ , mientras biodiesel muestra la más baja tendencia a formación de hollín, entre todos los combustibles ensayados.

Smith *et al.* (2011) han realizado investigaciones de combustión filtracional no catalítica, para la conversión a syngas de etanol húmedo, o etanol que no ha sido completamente destilado o deshidratado. Los resultados experimentales y numéricos, en un rango de relaciones de equivalencia, velocidades de ingreso, y fracciones de agua, indican que etanol húmedo puede ser efectivamente convertido a syngas en un reactor filtracional no catalítico, demostrando que este combustible es una prometedora fuente biológica para hidrógeno. *Los resultados también muestran que la conversión de etanol a syngas mediante combustión filtracional es similar a la conversión de n-heptano y metano, en términos del comportamiento de la combustión como una función de la razón de equivalencia y la velocidad de ingreso.* Encuentran que en condiciones ricas ( $\phi > 2.0$ ) el modelo computacional predice adecuadamente la conversión de energía total en los productos, pero no representa la división entre hidrógeno y monóxido de carbono. Estos resultados, muestran la importancia del desarrollo de modelos cinéticos que sean apropiados para representar la producción de syngas en condiciones ultra-ricas. Tanto los experimentos como los cálculos demuestran que aumentando la velocidad de ingreso mejora la producción de syngas.

Smith *et al.* (2013) estudian combustión filtracional no catalítica, para la conversión a syngas de queroseno Jet-A y butanol. Los resultados muestran que alrededor del 42% del hidrógeno del Jet-A es convertido a  $H_2$  y el 56% del carbono es convertido a CO. El rendimiento de  $H_2$  aumenta con  $\phi$  en los experimentos con Jet-A, mientras en los experimentos con butanol los rendimientos de  $H_2$  y CO, ambos alcanzan un máximo dentro del rango de operación estudiado. El máximo rendimiento de CO para las experiencias con butanol es 72% y para  $H_2$  es 43%. La mayor parte de la energía química saliendo del reactor es enlazada en  $H_2$  y CO, sin embargo, se observa  $CH_4$ ,  $C_2H_2$  y  $C_2H_4$  en cantidades considerables en experimentos con ambos combustibles, especialmente en experimentos con butanol a alto  $\phi$ . Los cálculos de equilibrio predicen que moléculas de combustible más grandes, en general, producirían mayores rendimientos de syngas, pero los resultados experimentales están en desacuerdo con esta tendencia. En general, los resultados experimentales muestran que los hidrocarburos más pequeños producen los rendimientos de syngas más altos, con Jet-A teniendo los rendimientos de hidrógeno y monóxido de carbono más bajos. La comparación de estos datos de equilibrio con la data experimental disponible en la literatura, sugiere que los efectos cinéticos son muy importantes en conversión de combustible a syngas, y los resultados de equilibrio deberían ser interpretados

cuidadosamente cuando predicen producción de syngas a partir de mezclas aire-combustible muy ricas. La producción de hollín a partir de ambos combustibles excede la observada en similares experimentos con metano, heptano y etanol. En experimentos con Jet-A, la producción de hollín obstruye el reactor a valores mayores que  $\phi = 3.15$ . El balance de carbono para experimentos con Jet-A, muestra que hasta un 40% del carbono que entra al sistema se deposita sobre el medio poroso. De forma similar, el balance de carbono para butanol da cuenta de pérdida significativa hasta un  $\phi \sim 3$ .

Toledo *et al.* (2014) investigan combustión rica y ultra-rica de metanol y etanol en un reactor de medio poroso con intercambiador de calor externo, para vaporizar los combustibles líquidos y recuperar energía de la combustión. Los resultados muestran que metanol y etanol pueden ser convertidos a syngas en el rango  $1.6 < \phi < 8.2$  y contenido de oxígeno en el aire desde 10 a 23%. El reactor puede realizar combustión ultra-rica hasta  $\phi = 8.2$ , y obtener en  $\phi \sim 6.0$  conversiones máximas de hidrógeno de 43% y 24% para metanol y etanol, respectivamente. Los perfiles de temperatura establecen que la combustión de metanol y etanol con temperaturas superadiabáticas se puede lograr para mezclas ultra-ricas a una velocidad de filtración de 5.6 cm/s; las temperaturas máximas son 1030 K ( $\phi = 1.6$ ) para metanol y 1143 K ( $\phi = 2.4$ ) para etanol. Las mediciones de metano indican que, particularmente para etanol, la conversión es incompleta para velocidad de filtración de 5.6 cm/s. El aumento de la velocidad de filtración desde 5.6 a 9.3 cm/s muestra una mejor conversión para los casos de etanol-aire. Contribuciones importantes son que el reactor de medio poroso con un intercambiador de calor externo asegura recuperar energía de la combustión, y el contenido de oxígeno mayor en el aire enriquecido resulta en mayores concentraciones de hidrógeno y monóxido de carbono.

Por otro lado, la descripción experimental de la combustión filtracional rica de fuelóleo pesado (HFO) y el análisis de sus resultados, se han incluido recientemente en el trabajo de Toledo *et al.* (2016) sobre conversión de hidrocarburos a gas de síntesis en combustión MPI. Estos resultados constituyen el aporte inicial de esta Tesis, y se revisan en la sección siguiente.

## **1.2. Antecedentes experimentales y resultados con fuelóleo pesado**

La norma ASTM D 396-02 clasifica los fuelóleos en los grados No.1 (bajo azufre), No.1, No.2 (bajo azufre), No.2, No.4 (liviano), No.4, No.5 (liviano), No.5 (pesado), y No.6. En particular, los grados No.5 y No.6, corresponden a HFOs o fuelóleos residuales de intervalo de viscosidad y ebullición crecientes, utilizados en quemadores industriales; generalmente, estos combustibles requieren precalentamiento para su manipulación y adecuada atomización.

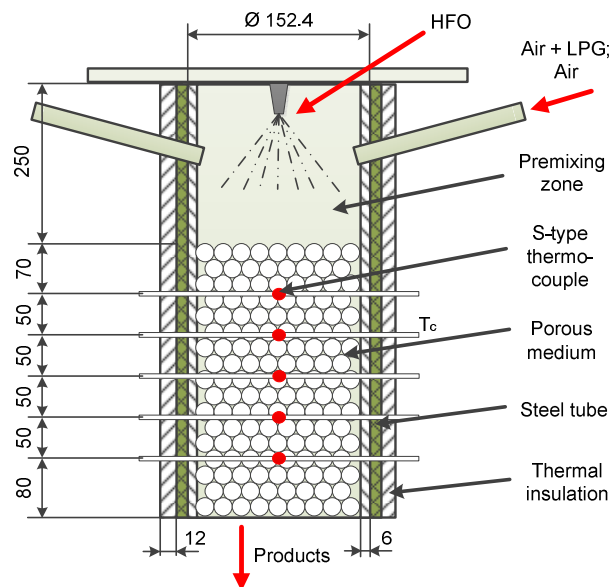


Figura 1.7. Configuración experimental para oxidación parcial de HFO (dimensiones en mm) (Toledo *et al.*, 2016).

El proyecto FONDECYT No. 1121188 desarrollado por el Grupo de Investigación de Combustión en Medios Porosos del Departamento de Ingeniería Mecánica de la Universidad Técnica Federico Santa María (UTFSM), en el cual se enmarca esta Tesis, investiga la producción de hidrógeno y syngas mediante oxidación parcial de HFO. En particular, el proceso de combustión filtracional rica de HFO desarrollado en el proyecto, y sus resultados experimentales, se encuentran descritos en Toledo *et al.* (2016). Este trabajo evalúa la eficiencia de conversión a syngas de combustibles hidrocarbonados gaseosos y líquidos usando oxidación parcial en MPI, bajo diferentes condiciones operacionales para los siguientes combustibles: butano, propano, gas licuado de petróleo (GLP) 50% butano-50% propano, petróleo diesel y HFO No. 6. Los detalles del proceso para HFO y sus resultados comparativos, se presentan a continuación.

El esquema del reactor se muestra en la Figura 1.7 y consiste en un tubo de acero (6" Sch 40, 600 mm L) llenado parcialmente con un lecho fijo de esferas de alúmina (6.0 mm D). Previo a la inyección del combustible líquido se utiliza una onda de combustión de GLP-aire (ignición mediante mechero Bunsen al final del reactor), y se quema en condiciones de mezcla rica (es necesaria una alta temperatura y propagación rápida de la onda de combustión, lo cual se obtiene con  $\phi = 1.2$  y una velocidad de filtración de 0.27 cm/s). La combustión con GLP se realiza hasta que la termocupla  $T_c$  alcanza un máximo. Los datos térmicos son observados instantáneamente durante los experimentos, notando que una temperatura máxima mostrada por la señal de la termocupla indica que la onda de combustión pasa en esta posición. En estos casos, los datos de temperatura observados en el instante proporcionan información acerca de la posición de la onda de combustión. Cuando la onda de combustión alcanza la posición mencionada, el suministro de GLP es discontinuado, y el HFO es inyectado con la finalidad de adquirir los datos de temperatura para el proceso de combustión, es

decir, temperaturas y productos gaseosos. Los experimentos con HFO son realizados a velocidades de filtración que varía desde 0.19 m/s ( $\phi = 1.3$ ) a 0.33 m/s ( $\phi = 1.8$ ). El suministro de GLP es controlado mediante un controlador de flujo másico Aalborg (GFC 17). Debido a su alta viscosidad, HFO requiere calentamiento antes de ser bombeado previo a su pulverización en la entrada de un inyector. El sistema de ingreso de HFO consiste en un estanque provisto con una resistencia eléctrica para calefacción del combustible (hasta 130 °C) antes de bombearlo a un inyector con un ángulo de 45°. La adquisición de datos de temperatura se realiza usando cinco termocuplas tipo-S y un módulo de adquisición OMB DAQ 54; las señales son procesadas mediante el software *Personal DaqViewPlus* (OMEGA Engineering Inc. USA). Las termocuplas son mantenidas dentro de una varilla de cerámica (5 mm D) con seis agujeros (cada uno de 0.8 mm D).

La composición química de los gases de escape es caracterizada usando un cromatógrafo de gases *Perkin Elmer* (Clarus 500), con el mismo método y dispositivos de detección descrito en el trabajo de Araya *et al.* (2014). Las muestras cromatográficas son obtenidas cuando la onda de combustión está pasando a través de la termocupla central. Las muestras de combustibles gaseosos son obtenidas mediante una extracción a través de un tubo cerámico ligeramente inserto en el medio poroso en la salida del reactor. El error asociado a las mediciones de CG se estima mediante la desviación estándar relativa para cada conjunto de muestras; usando este valor y considerando un nivel de confianza de 95%, el error relativo máximo obtenido es de 10%. También, debe ser mencionado que las muestras son enfriadas por agua.

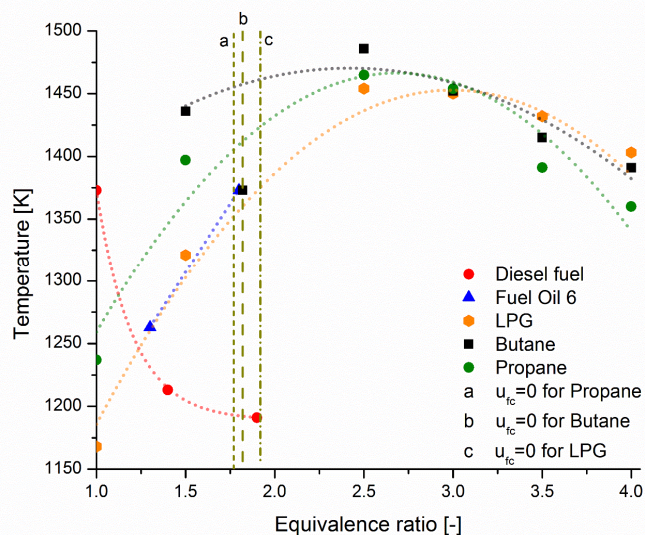


Figura 1.8. Temperatura de combustión como una función de la razón de equivalencia (Toledo *et al.*, 2016).

Es importante mencionar que en los experimentos con HFO, se observa la formación de un material carbonoso en la superficie de las esferas de alúmina después de los experimentos, generando una aglomeración que dificulta las filtraciones adicionales del combustible y cambios de fase, lo que inherentemente influye en la conversión química de los reactantes. Una onda de combustión de una mezcla pobre de gas natural y aire puede regenerar el medio poroso.

Como se observa en la Figura 1.8, los experimentos con HFO muestran un aumento en la temperatura de combustión con el aumento de  $\phi$  desde 1263 K a 1373 K en el rango de  $\phi$  considerado, siguiendo un comportamiento similar como los combustibles gaseosos para ese rango. Al comparar los resultados entre HFO y petróleo diesel, se obtienen tendencias diferentes, lo que puede estar relacionado al incremento de la velocidad de filtración con el aumento de  $\phi$  en los ensayos con HFO (pruebas con petróleo diesel a velocidad de filtración constante).

Los resultados obtenidos con respecto a concentraciones de  $H_2$  y  $CO$  se muestran en las Figura 1.9 y Figura 1.10, respectivamente. Para HFO, se obtiene un ligero aumento en la concentración de  $H_2$  mediante un aumento de  $\phi$ , cambiando desde 10.0% ( $\phi = 1.3$ ) a 10.9% ( $\phi = 1.8$ ), mientras la concentración de  $CO$  disminuye desde 15.9% ( $\phi = 1.3$ ) a 1.1% ( $\phi = 1.8$ ), lo que puede estar relacionado a la formación del material carbonoso mencionado, acumulando carbono en el medio poroso, en vez de oxidarlo parcialmente.

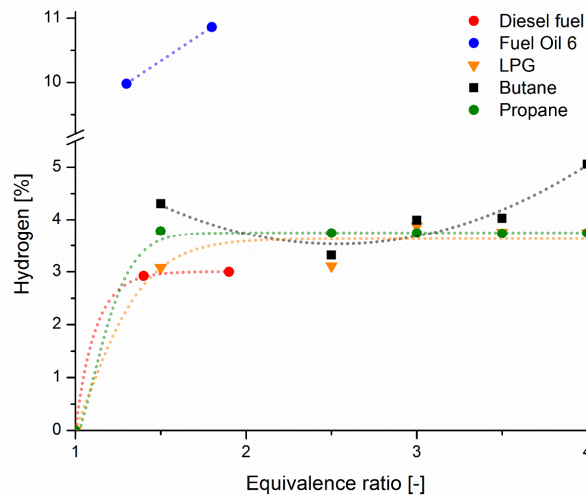


Figura 1.9. Concentración volumétrica de  $H_2$  en los productos de combustión como una función de la razón de equivalencia (Toledo *et al.*, 2016).



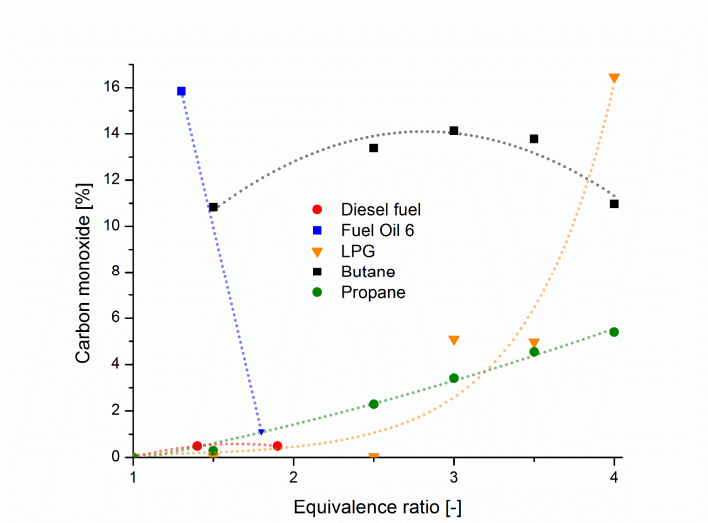


Figura 1.10. Concentración volumétrica de CO en los productos de combustión como una función de la razón de equivalencia (Toledo *et al.*, 2016).

La eficiencia de conversión de energía a syngas a partir de los combustibles considerados, y dentro del rango de razón de equivalencia estudiado, se muestra en la Figura 1.11. En los resultados para HFO, la eficiencia disminuye desde 65.7% a 15.9% para  $1.3 \leq \phi \leq 1.8$ . Un aumento en la razón de equivalencia implica un aumento de la presencia de una variedad de productos de combustión intermedios - además de  $H_2$  y CO - y por lo tanto, la eficiencia de conversión a syngas disminuye, a medida que otros productos intermedios más pesados y complejos ganan predominio.

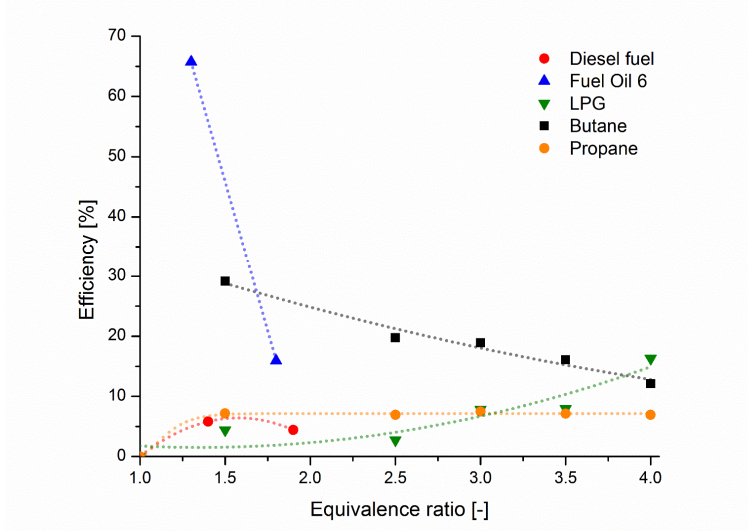


Figura 1.11. Eficiencia de la conversión a energía en syngas como una función de la razón de equivalencia (Toledo *et al.*, 2016).

La conversión o rendimiento a  $H_2$  y CO de los diferentes combustibles se muestra en las Figura 1.12 y Figura 1.13, respectivamente. La conversión de

combustibles líquidos es calculada usando un compuesto sustituto común. HFO es comparado con *n*-dodecano ya que tiene un peso molecular similar a las fracciones más livianas de HFO (Goldsworthy, 2006).

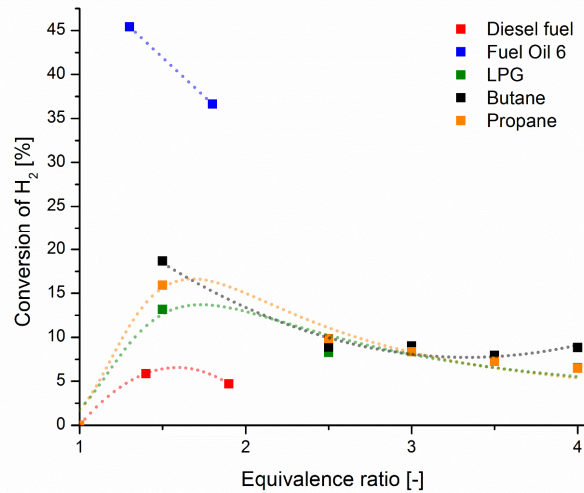


Figura 1.12. Conversión a H<sub>2</sub> como una función de la razón de equivalencia (Toledo *et al.*, 2016).

La conversión de HFO a H<sub>2</sub> presenta valores significativamente más altos que el resto de los combustibles, teniendo una conversión de hasta 45.4%. Respecto a la conversión a CO, los resultados de HFO se destacan como los más sensibles a un cambio en la razón de equivalencia y velocidad de filtración, observándose una drástica disminución desde 78% ( $\phi = 1.3$ ) a 4% ( $\phi = 1.8$ ). Este descenso puede estar relacionado al material carbonoso que se depositó en el medio poroso, lo que es promovido por un aumento de  $\phi$ .

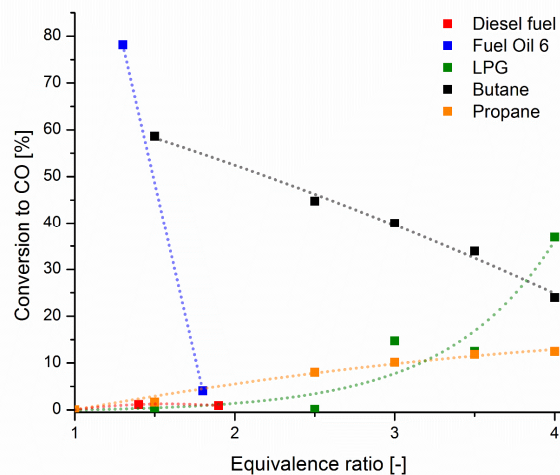


Figura 1.13. Conversión a CO como una función de la razón de equivalencia (Toledo *et al.*, 2016).

Un logro notable de este trabajo es haber producido syngas a partir de HFO en medio poroso inerte, abriendo nuevos desafíos para los futuros desarrollos de la tecnología de medio poroso, utilizando este combustible residual y de bajo precio como fuente de hidrógeno. La experimentación con HFO permite registrar concentraciones volumétricas significativas, alcanzando hasta un 10% en los productos para condiciones ligeramente ricas ( $\phi = 1.3$ ), estableciéndolo como un combustible atractivo para producir syngas con un rendimiento superior a otros combustibles ensayados. Los resultados sugieren que para lograr una eficiente transformación de combustibles a syngas (HFO incluido), es conveniente operar el reactor bajo un régimen *upstream*. El uso de combustibles líquidos - independientemente de su nivel de refinación - tiene el potencial de producir syngas en volúmenes significativos, pero se requieren futuros estudios para proveer una evaluación completa, que permita describir el comportamiento en un rango más amplio de razones de equivalencia y que aborde las dificultades, tales como la formación de un material carbonoso sobre el medio poroso o la disponibilidad de inyectores de HFO que provean un amplio rango de flujos.

### 1.3. Decalina como compuesto modelo para fuelóleo pesado

Decalina o decahidronaftaleno es una cicloparafina de dos anillos fusionados (ver Figura 1.14 a), de fórmula molecular  $C_{10}H_{18}$ , y un líquido incoloro a temperatura ambiente.

Es un compuesto modelo para naftenos bicíclicos encontrado en combustibles de aviación y combustibles derivados del carbón, de petróleo de esquistos bituminosos y de arenas bituminosas, siendo también un potencial combustible endotérmico para vuelo hipersónico (Oehlschlaeger *et al.*, 2009). También, decalina es un posible compuesto representativo de ciclo-alcanos presentes en combustible diesel (Pitz y Mueller, 2011). Ha sido utilizado en mezclas como posible sustituto de combustible JP-8 de bajo-azufre en estudio de reformado autotérmico con buena correlación en una mezcla ternaria de *n*-dodecano/decalina/tolueno (DuBois y Nieh, 2011). Para simular las propiedades del combustible que afectan el desarrollo de la atomización e ignición en fase gas de un combustible de avión convencional es utilizada una mezcla de *n*-dodecano/iso-cetano/decalina/tolueno. Los resultados muestran buena emulación de la densidad de líquido y volatilidad, importantes propiedades en predicciones de aspersión en condiciones apropiadas del motor (Kim *et al.*, 2014). En relación a combustión de HFO, ha sido encontrado que una mezcla de composición *metil*-naftaleno/decalina/ciclohexano/*n*-hexadecano es un promisorio sustituto de este combustible (Gudiyella *et al.*, 2013). La presente Tesis, no considera la composición total de esta última mezcla sustituta para HFO, debido a la falta de información cinética para el craqueo catalítico fluido (FCC) de todos los componentes. Luego, dada la complejidad química de HFO, se propone la utilización de decalina como compuesto modelo, pues posee una importante similitud estructural con las especies químicas promedio que pueden encontrarse en un HFO, como se observa en la Figura 1.14 (Baert, 1993), y además, por la completa descripción que existe de su comportamiento cinético heterogéneo durante el proceso de craqueo catalítico-térmico sobre catalizadores FCC (Al-Sabawi y de Lasa, 2010).

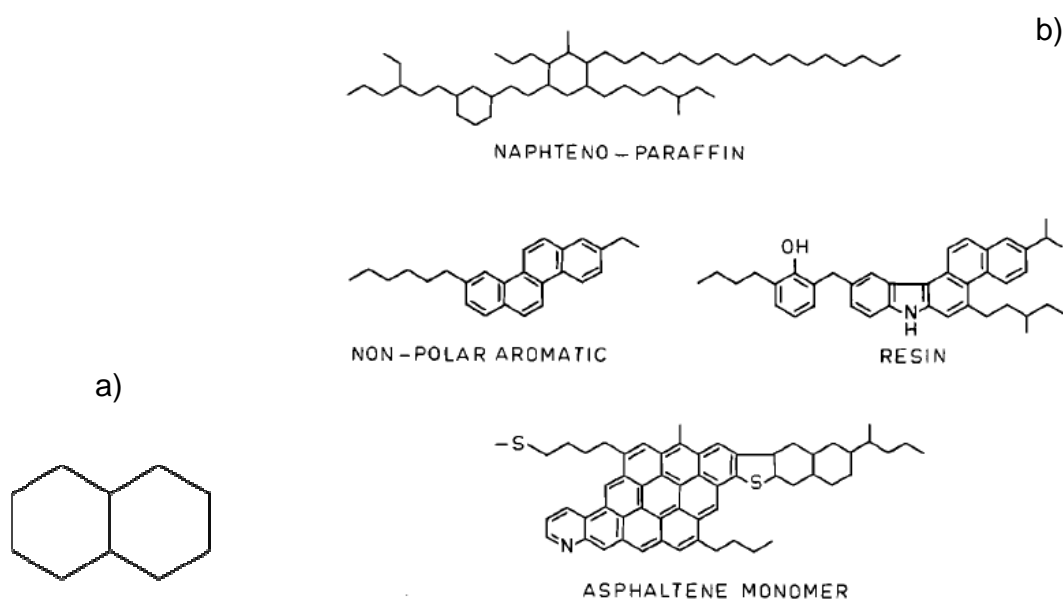


Figura 1.14. Comparación decalina y HFO: a) Molécula de decalina (NIST *Chemistry WebBook*); b) Estructura química promedio de fracciones de HFO (Baert, 1993).

#### 1.4. Motivación

La reducción en la demanda y las especificaciones con mayor rigurosidad medioambiental para fracciones combustibles de bajo valor como fuelóleo pesado, constituyen una fuerza impulsora para su transformación en productos limpios más livianos y más valiosos (Rana *et al.*, 2007). Por ejemplo, la producción de H<sub>2</sub> por vías catalíticas (reformado con vapor, oxidación parcial catalítica o reformado auto-térmico) a partir de hidrocarburos pesados es una alternativa posible, pero enfrenta el desafío de pérdida de actividad catalítica por mecanismos variados (Navarro *et al.*, 2011).

Por otro lado, la oxidación parcial no-catalítica de combustibles líquidos dentro de un medio poroso, es una técnica prometedora para el reformado de hidrocarburos en syngas, especialmente para la obtención de hidrógeno en condiciones ricas de combustible (Pedersen-Mjaanes *et al.*, 2005). Los combustibles líquidos tienen infraestructura altamente desarrollada, considerando la extracción, refinación y distribución, además de ser combustibles de fácil manipulación y alto contenido energético, condiciones favorables para el desarrollo de procesos de combustión en medio poroso (Pastore y Mastorakos, 2010).

La revisión bibliográfica ha permitido detectar que en general son escasos los estudios de modelación sobre combustión filtracional rica de combustibles líquidos y, en particular, *existe una necesidad de enfoques de modelación para la combustión filtracional rica de fuelóleos pesados*. Dado esto, se propone en esta Tesis un enfoque de modelación, que aplica técnicas de dinámica de fluidos computacional de elementos

finitos, y consiste en un modelo heterogéneo 2D axisimétrico transiente para describir la compleja física y química al interior del lecho empacado. En primer lugar, se plantea un modelo de lecho poroso inerte, considerando decalina como compuesto modelo de HFO, y cuyos resultados se contrastan con información experimental. Luego, como una extensión del modelo anterior, se desarrolla un modelo de lecho poroso combinado de dos zonas reactivas en serie, catalítica-inerte, basado en los mecanismos cinéticos de decalina, que contribuya a solucionar las dificultades experimentales respecto a la menor eficiencia del proceso causada por la formación de material carbonoso sobre el medio poroso (Toledo *et al.*, 2016). Utilizando la información cinética de las reacciones heterogéneas en craqueo catalítico-térmico de decalina sobre zeolitas en condiciones FCC industriales (Al-Sabawi y de Lasa, 2010), se busca aproximar el comportamiento cinético del proceso reactivo en la primera zona. Para la zona de relleno inerte, se propone que decalina y sus productos del craqueo, siguen un mecanismo reactivo de cuatro reacciones homogéneas: oxidación parcial, oxidación de CO a CO<sub>2</sub>, reformado de vapor y *water gas shift* (Dobrego *et al.*, 2008a, 2008b; Sato *et al.*, 2004; Graven y Long, 1954).

*Por lo anterior, la presente Tesis tiene como motivación central, poder contribuir al avance en la valorización de HFO, mediante procesos de combustión rica en medio poroso, que permitan producir syngas para usos variados: celdas de combustible, conversión energética y producción de químicos. Con este fin, se aborda el comportamiento de HFO en combustión filtracional rica, desde el análisis de información experimental y la modelación 2D basada en compuestos modelos.*

## **1.5. Hipótesis**

Considerando que tanto el uso de fuelóleo pesado en procesos de combustión en medio poroso a escala laboratorio, como la simulación de este proceso, presentan grandes dificultades en comparación a los combustibles livianos, y además, existe una necesidad de conocer si la adición de un proceso de craqueo en configuración híbrida, aporta o no a la mayor generación de hidrógeno y gas de síntesis, se plantea la siguiente hipótesis general:

*Un reactor de medio poroso con etapas internas catalítica – inerte en serie mejora la conversión de fuelóleo pesado respecto a un reactor de lecho poroso inerte, y esta configuración alternativa puede ser modelada cinéticamente utilizando decalina como compuesto modelo, demostrándose teóricamente que permite un mejor aprovechamiento del combustible en su transformación a gas de síntesis.*

## **1.6. Objetivos**

De acuerdo a los argumentos presentados, el objetivo general de esta Tesis es:

*Desarrollar un modelo fenomenológico, basado en las ecuaciones de conservación, para describir el comportamiento de un reactor de lecho fijo de dos zonas reactivas, una de craqueo catalítico seguida de una zona de oxidación parcial inerte para la producción de gas de síntesis.*

En forma específica se consideran los siguientes objetivos:

- Definir las ecuaciones de conservación, ecuaciones constitutivas, condiciones iniciales y de borde coherentes con el sistema en estudio, y en particular, acoplar los mecanismos de reacción que mejor representen cada zona del reactor.
- Realizar comparación cualitativa de los resultados de simulación con datos experimentales de un reactor de lecho poroso inerte (describir perfiles de las variables de interés).
- Verificar el efecto de las características de la alimentación (razón de equivalencia y velocidad de filtración) sobre producciones, rendimientos y eficiencias de conversión de hidrógeno y monóxido de carbono. Explicar, según los cambios en transferencia de masa, transferencia de calor y velocidades de reacción.
- Simular el reactor en configuraciones geométricas diferentes: diámetros de perlas de alúmina y dimensiones del reactor, estudiando el impacto en las variables de interés y la producción de hidrógeno y gas de síntesis.

## **1.7. Metodología**

El trabajo de Tesis incluye las siguientes secciones y sus métodos:

- Revisión de la información bibliográfica sobre los siguientes tópicos: oxidación parcial en medio poroso inerte, decalina y su uso como compuesto modelo para combustibles hidrocarbonados, fuelóleo pesado, oxidación parcial de hidrocarburos líquidos en medio poroso inerte, catalizadores basados en zeolitas para craqueo catalítico fluido y modelación de combustión filtracional.
- Basado en la información bibliográfica se propone un enfoque de modelación para el reactor de lecho empacado inerte (Modelo I) y una vez desarrollado éste, se plantea un modelo para el reactor de lecho empacado catalítico-inerte (Modelo C-I), en ambos casos utilizando decalina como compuesto modelo.
- Definidos los modelos, se realiza trabajo de modelación y simulación utilizando COMSOL Multiphysics® 5.0. La metodología consiste en desarrollar un modelo del reactor homogéneo y basado en este desarrollo proponer un modelo del reactor de dos zonas.
- Se realiza comparación cualitativa de los resultados de simulación del Modelo I con resultados experimentales de HFO, obtenidos en los Laboratorios de

Termofluidos y de Termodinámica del Depto. de Ingeniería Mecánica de la UTFSM.

- Una vez realizada la comparación anterior, se analiza mediante simulación los efectos en la variación de parámetros y variables operacionales sobre la producción de H<sub>2</sub> y CO, considerando ambos enfoques de modelación.

## 1.8. Esquema de la Tesis

La presente Tesis está compuesta por cinco capítulos. El Capítulo 1 provee una revisión de la literatura pertinente y consiste de una introducción a la problemática. Los enfoques de modelación propuestos, inerte y catalítico-inerte, se encuentran detallados en los Capítulos 2 y 3, respectivamente. El mecanismo cinético propuesto para el reformado de oxidación parcial (POR) de decalina se encuentra descrito en el Capítulo 2, y en el Capítulo 3 se extiende este desarrollo a los compuestos modelo del craqueo de decalina. La descripción de la zeolita utilizada y los mecanismos cinéticos heterogéneos del craqueo catalítico-térmico de decalina se detallan en el Capítulo 3. El Capítulo 4 presenta los resultados y discusión para cada enfoque de modelación. En seguida, el Capítulo 5 provee las conclusiones específicas y globales a partir de la investigación actual, además de algunas recomendaciones y posibles líneas de investigación futuras, basadas en el presente estudio. Finalmente, la Figura 1.15 describe un esquema de la presente Tesis.

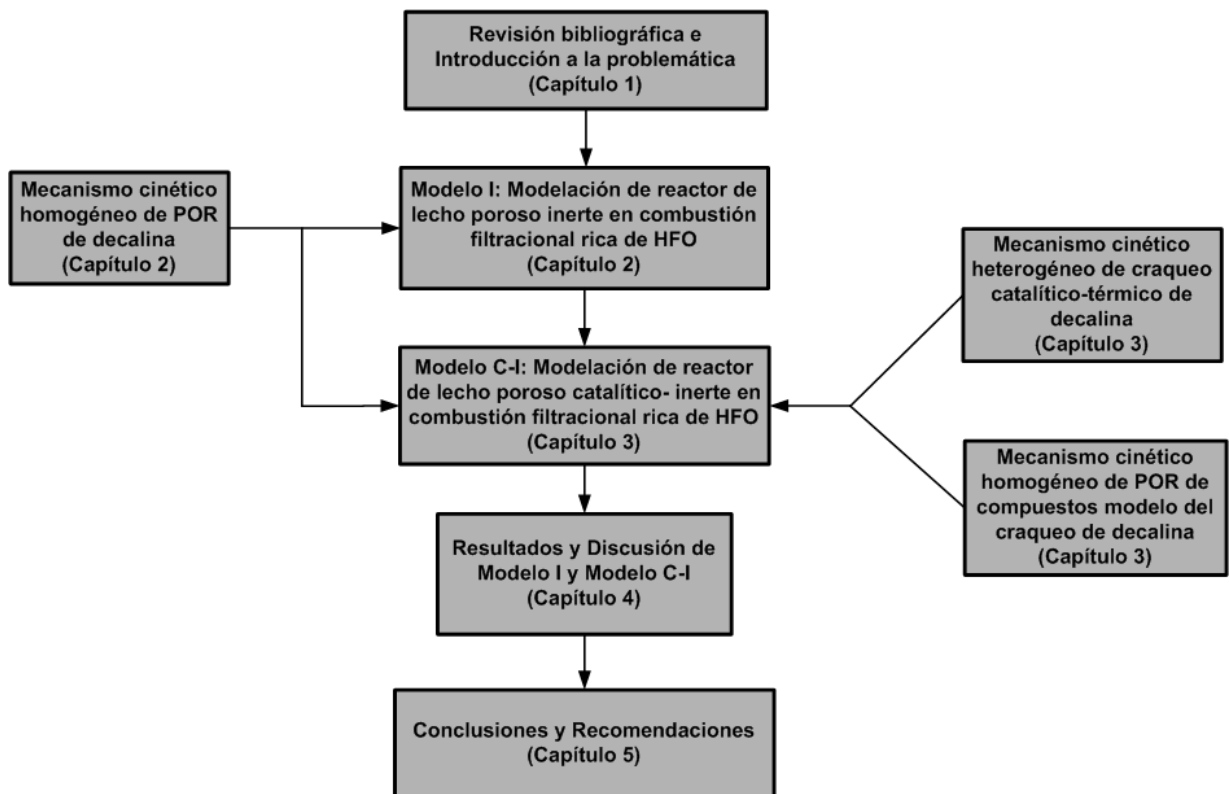


Figura 1.15. Estructura de la Tesis.

# Modelo I. Reactor de combustión filtracional rica de lecho inerte

## Capítulo 2

*Este capítulo describe el enfoque de modelación para el reactor de lecho inerte en que se desarrollan las reacciones homogéneas de reformado de oxidación parcial de decalina. Se presentan las expresiones cinéticas que dan cuenta del proceso reactivo. Se explica la simulación computacional, y se detallan los parámetros y variables físicas. También, se aborda cómo se realiza la comparación cualitativa con datos experimentales.*

### 2.1. Descripción del enfoque de modelación

Se desarrolla un modelo matemático detallado para el proceso usando las ecuaciones de conservación y ecuaciones constitutivas presentadas por Hayes y Kolaczkowski (1997). La longitud porosa es dividida en dos secciones, denominadas  $L_1$  y  $L_2$  como se muestra en la Figura 2.1.

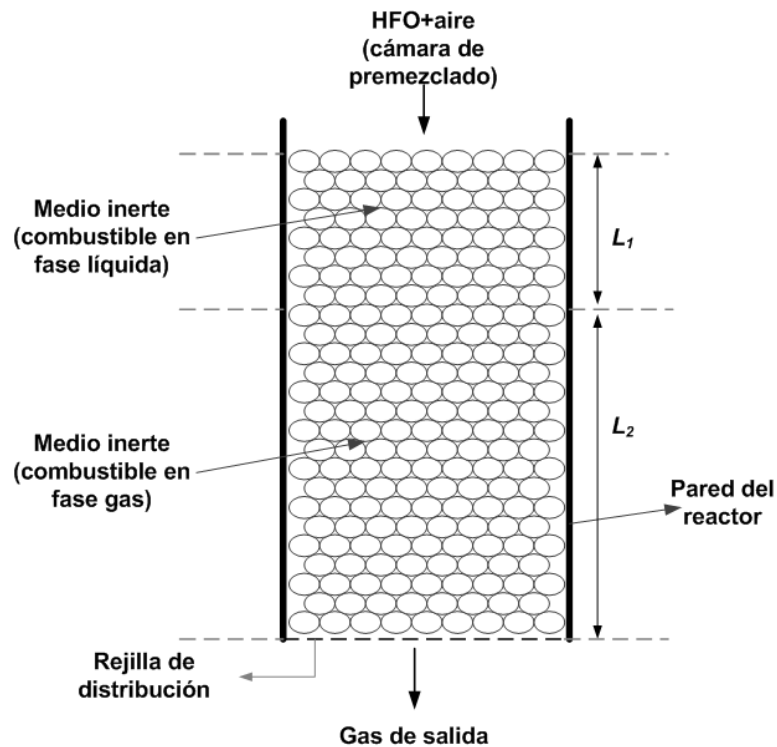


Figura 2.1. Diagrama esquemático del lecho poroso inerte.



El HFO atomizado y el aire caliente se mezclan en la cámara de premezclado, y la mezcla resultante ingresa a la zona  $L_1$ . Se supone que el líquido se vaporiza en esta zona, y que no ocurren reacciones. La longitud  $L_1$  es establecida basada en las temperaturas de ebullición del compuesto modelo (decalina) y del HFO, suponiendo un cambio de fase total. En la zona  $L_2$  ocurre la oxidación parcial de decalina en fase gas. Esta sección  $L_2$  corresponde al dominio computacional del modelo de reactor de lecho empacado.

El medio poroso es modelado como un continuo y el flujo dentro del reactor se supone laminar. Las fases gas y sólido no están en equilibrio térmico local, por lo tanto, se escribe un balance de energía para cada fase. Por lo tanto, el modelo para el reactor de lecho empacado, corresponde a un modelo continuo heterogéneo 2D transiente y axisimétrico. Se utiliza una aproximación 2D porque el diámetro del reactor es mayor a 15 diámetros de partícula (Hayes y Kolaczowski, 1997). Se considera que la mezcla aire-combustible precalentada se encuentra bien mezclada cuando ingresa a la zona porosa.

Para representar los aspectos físicos que están asociados con los fenómenos de transporte que ocurren dentro del reactor, se realizan los siguientes supuestos.

- (1) Se considera que inicialmente la fase sólida y la mezcla gaseosa, se encuentran precalentados a la temperatura definida por un perfil de temperatura establecido mediante combustión con gas licuado de petróleo (GLP). Las composiciones son uniformes en el dominio de cálculo. Los flujos térmicos y másicos son nulos al final de  $L_2$ .
- (2) La longitud  $L_1$  se establece considerando la temperatura de ebullición del combustible, y se supone cambio de fase instantáneo comparado con la escala de tiempo del proceso, al considerar reducido tamaño de gotas al final de  $L_1$ .
- (3) Los tres modos de transferencia de calor (conducción, convección y radiación) contribuyen en conjunto al transporte de calor dentro del reactor.
- (4) El gas y el sólido no están en equilibrio térmico local. Por lo tanto, se consideran ecuaciones de energía separadas para cada fase.
- (5) La transferencia de calor por radiación en la fase gas se considera despreciable en comparación a la radiación del sólido.
- (6) El modelo considera que las propiedades termofísicas de las especies gaseosas y del sólido son función de la temperatura; sin embargo, otras propiedades de la fase sólida, como densidad y emisividad, son valores constantes.

A continuación, se describe el modelo<sup>1</sup> considerando sistema multicomponente y aproximación Fickiana. Para esta deducción se considera una sección anular  $\Delta V$

---

<sup>1</sup> El Modelo I y algunos de sus resultados han sido publicados como: **J. Gómez**, J.P. Mmbaga, R.E. Hayes, M. Toledo, F. Gracia, "Modelling Hydrogen Production by the Rich Combustion of Heavy Fuel Oil", International Journal of Hydrogen Energy 2016, Vol. 41 (40), 17933-17943.

dentro del lecho empacado (ver Figura 2.2), y se supone que este elemento de volumen diferencial es axisimétrico.

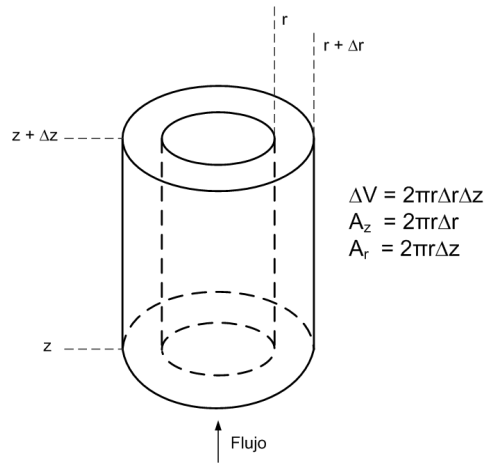


Figura 2.2. Sección anular en el reactor de lecho empacado (Hayes y Kolaczkowski, 1997).

### **Ecuación de balance de masa para el componente $i$ en el fluido**

El balance de masa por componente dentro del volumen de control conduce a:

$$[\text{Masa entra}]_i - [\text{Masa sale}]_i - \left[ \begin{array}{c} \text{Masa reaccionada} \\ \text{en reacción} \\ \text{homogénea} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{c} \text{Velocidad de} \\ \text{cambio de} \\ \text{masa} \end{array} \right]_i \quad (2.1)$$

En ambas direcciones axial y radial, los mecanismos de transporte en la fase fluida son dispersión y flujo bulto. Para ambas direcciones, radial y axial, los valores de los coeficientes de dispersión no dependen de los tipos de especies (Hayes y Kolaczkowski, 1997).

#### ***Dispersión radial***

$$2\pi r|_r \cdot \Delta z \cdot J_{\text{Der}}^*|_r - 2\pi r|_{r+\Delta r} \cdot \Delta z \cdot J_{\text{Der}}^*|_{r+\Delta r} \quad (2.2)$$

#### ***Dispersión axial***

$$2\pi r \cdot \Delta r \cdot J_{\text{Dea}}^*|_z - 2\pi r \cdot \Delta r \cdot J_{\text{Dea}}^*|_{z+\Delta z} \quad (2.3)$$

donde

$$J_{Der}^* = -\rho_f D_{er} \frac{\partial w_{i,f}}{\partial r} ; \quad J_{Dea}^* = -\rho_f D_{ea} \frac{\partial w_{i,f}}{\partial z} \quad (2.4)$$

### **Flujo convectivo radial**

$$2\pi r \cdot \Delta z \cdot N_{r,i}|_r - 2\pi r \cdot \Delta z \cdot N_{r,i}|_{r+\Delta r} \quad (2.5)$$

donde

$$N_{r,i} = u_r \rho_f w_{i,f} \quad (2.6)$$

### **Flujo convectivo axial**

$$2\pi r \cdot \Delta r \cdot N_{z,i}|_z - 2\pi r \cdot \Delta r \cdot N_{z,i}|_{z+\Delta z} \quad (2.7)$$

donde

$$N_{z,i} = u_z \rho_f w_{i,f} \quad (2.8)$$

### **Reacción Homogénea**

$$-(-R_i)_H \cdot \varphi \cdot 2\pi r \Delta r \Delta z \quad (2.9)$$

### **Variación temporal de la masa en el elemento de volumen**

$$\Delta V \cdot \frac{\partial (\rho_f w_{i,f})}{\partial t} = 2\pi r \Delta r \Delta z \cdot \rho_f \cdot \frac{\partial w_{i,f}}{\partial t} \quad (2.10)$$

Esta última ecuación considera el supuesto:  $\frac{\partial \rho_f}{\partial t} = 0$ .

Finalmente, reemplazando Ec. (2.2) a Ec. (2.10) en balance de Ec. (2.1), luego dividiendo por el volumen  $\Delta V$ , estableciendo las diferencias finitas y considerando  $\lim_{\substack{\Delta r \rightarrow 0 \\ \Delta z \rightarrow 0}}$  resulta:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r D_{er} \rho_f \frac{\partial w_{i,f}}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( D_{ea} \rho_f \frac{\partial w_{i,f}}{\partial z} \right) - (-R_i)_H \varphi = \rho_f \left( \frac{\partial w_{i,f}}{\partial t} + u_r \frac{\partial w_{i,f}}{\partial r} + u_z \frac{\partial w_{i,f}}{\partial z} \right) \quad , \quad (i = 1, \dots, N_f) \quad (2.11)$$

donde  $\rho_f$  es la densidad de la mezcla fluida,  $w_{i,f}$  es la fracción másica del componente  $i$  en la fase fluida,  $-(-R_i)_H$  es la velocidad de reacción de la especie  $i$  por reacción homogénea,  $\varphi$  es la porosidad del medio poroso,  $u_r$  es la velocidad radial,  $u_z$  es la velocidad axial,  $D_{er}$  y  $D_{ea}$  son los coeficientes de dispersión radial y axial efectivos, respectivamente.

Los dos primeros términos del lado izquierdo de la Ec. (2.11) corresponden al mecanismo de dispersión de especies, y el tercero es el consumo o producción por reacción homogénea. Los términos del lado derecho dan cuenta del término transiente y del transporte por advección.

### **Ecuación de balance de energía para el fluido**

Se realiza un balance de energía en el volumen de control, de acuerdo a:

$$\left[ \begin{array}{l} \text{Velocidad de adición de} \\ \text{calor por conducción} \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{l} \text{Velocidad de adición de} \\ \text{entalpía por} \\ \text{transporte convectivo} \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{l} \text{Generación de calor} \\ \text{por reacción homogénea} \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{l} \text{Intercambio de calor} \\ \text{entre sólido y fluido} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{l} \text{Velocidad de} \\ \text{cambio de entalpía} \end{array} \right] \quad (2.12)$$

### **Conducción radial**

$$2\pi r \Big|_r \cdot \Delta z \cdot \vec{q}_{rf} \Big|_r - 2\pi r \Big|_{r+\Delta r} \cdot \Delta z \cdot \vec{q}_{rf} \Big|_{r+\Delta r} \quad (2.13)$$

### **Conducción axial**

$$2\pi r \cdot \Delta r \cdot \vec{q}_{zf} \Big|_z - 2\pi r \cdot \Delta r \cdot \vec{q}_{zf} \Big|_{z+\Delta z} \quad (2.14)$$

donde

$$\bar{q}_{rf} = -k_{rf} \frac{\partial T_f}{\partial r} \quad ; \quad \bar{q}_{zf} = -k_{af} \frac{\partial T_f}{\partial z} \quad (2.15)$$

### **Transporte convectivo radial**

$$2\pi r \cdot \Delta z \cdot u_r \rho_f c_{pf} (T_f|_z - T_{ref}) - 2\pi r \cdot \Delta z \cdot u_r \rho_f c_{pf} (T_f|_{z+\Delta z} - T_{ref}) \quad (2.16)$$

### **Transporte convectivo axial**

$$2\pi r \cdot \Delta r \cdot u_z \rho_f c_{pf} (T_f|_z - T_{ref}) - 2\pi r \cdot \Delta r \cdot u_z \rho_f c_{pf} (T_f|_{z+\Delta z} - T_{ref}) \quad (2.17)$$

### **Calor generado por reacción homogénea**

$$-2\pi r \Delta r \Delta z \phi \cdot \sum_{j=1}^{N_f} \Delta H_{R,j} (-R_j)_H \quad (2.18)$$

### **Intercambio de calor**

$$h_{fs} \Delta S (T_s - T_f) \quad (2.19)$$

donde  $\Delta S$  es el área de transferencia de calor (o masa) contenida en el elemento de volumen, y se define como:

$\Delta S = a_v \cdot \Delta V = a_v \cdot 2\pi r \Delta r \Delta z$  , con  $a_v = \frac{6(1-\phi)}{D_p}$  y definida como el área de transferencia de calor (o masa) por unidad de volumen de lecho, expresada en términos del diámetro de partícula ( $D_p$ ) y la porosidad del lecho ( $\phi$ ).

### **Tasa de incremento de entalpía**

$$\Delta V \cdot \phi \cdot \frac{\partial (\rho_f c_{pf} (T_f - T_{ref}))}{\partial t} = 2\pi r \Delta r \Delta z \cdot \phi \cdot \rho_f c_{pf} \frac{\partial T_f}{\partial t} \quad (2.20)$$

Luego, reemplazando Ec. (2.13) a Ec. (2.20) en balance de Ec. (2.12), enseguida dividiendo por el volumen  $\Delta V$ , estableciendo las diferencias finitas y considerando  $\lim_{\substack{\Delta r \rightarrow 0 \\ \Delta z \rightarrow 0}}$  resulta:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r k_{rf} \frac{\partial T_f}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( k_{af} \frac{\partial T_f}{\partial z} \right) - \phi \cdot \sum_{j=1}^{N_r} \Delta H_{R,j} (-R_j)_H + h_{fs} a_v (T_s - T_f) = \rho_f c_{pf} \left( \phi \frac{\partial T_f}{\partial t} + u_r \frac{\partial T_f}{\partial r} + u_z \frac{\partial T_f}{\partial z} \right) \quad (2.21)$$

donde  $T_f$  es la temperatura del fluido,  $\Delta H_{R,j}$  es el calor de reacción,  $h_{fs}$  es el coeficiente de transferencia de calor entre el fluido y el medio poroso,  $T_s$  es la temperatura del sólido,  $\rho_f$  es la densidad del fluido,  $c_{pf}$  es la capacidad calorífica del fluido,  $k_{rf}$  y  $k_{af}$  son las conductividades térmicas radial y axial del fluido en el lecho empacado, respectivamente.

Los dos primeros términos del lado izquierdo de la Ec. (2.21) corresponden a la conducción de calor en el fluido al interior del espacio poroso, el tercero representa el calor total generado por reacción homogénea, y el cuarto toma en cuenta la transferencia de calor convectiva entre las fases fluida y sólida. En el lado derecho se encuentran los términos transiente y de transporte de energía por advección.

### **Ecuación de balance de energía para el sólido**

El balance de energía dentro del volumen de control conduce a:

$$\left[ \begin{array}{c} \text{Velocidad de} \\ \text{adición de calor} \\ \text{por conducción} \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{c} \text{Intercambio de calor} \\ \text{entre sólido y fluido} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{c} \text{Velocidad de} \\ \text{cambio de entalpía} \end{array} \right] \quad (2.22)$$

### **Conducción radial**

$$2\pi r|_r \cdot \Delta z \cdot \vec{q}_{rs}|_r - 2\pi r|_{r+\Delta r} \cdot \Delta z \cdot \vec{q}_{rs}|_{r+\Delta r} \quad (2.23)$$

### **Conducción axial**

$$2\pi r \cdot \Delta r \cdot \vec{q}_{zs}|_z - 2\pi r \cdot \Delta r \cdot \vec{q}_{zs}|_{z+\Delta z} \quad (2.24)$$

donde

$$\vec{q}_{rs} = -k'_{rs} \frac{\partial T_s}{\partial r} \quad ; \quad \vec{q}_{zs} = -k'_{as} \frac{\partial T_s}{\partial z} \quad (2.25)$$

### **Intercambio de calor**

$$h_{fs} \Delta S (T_f - T_s) \quad (2.26)$$

### **Tasa de incremento de entalpía**

$$\Delta V \cdot (1 - \phi) \cdot \frac{\partial (\rho_s c_{ps} (T_s - T_{ref}))}{\partial t} = 2\pi r \Delta r \Delta z \cdot (1 - \phi) \cdot \rho_s c_{ps} \frac{\partial T_s}{\partial t} \quad (2.27)$$

Reemplazando Ec. (2.23) a Ec. (2.27) en balance de Ec. (2.22), dividiendo por el volumen  $\Delta V$ , estableciendo las diferencias finitas y considerando  $\lim_{\substack{\Delta r \rightarrow 0 \\ \Delta z \rightarrow 0}}$  se obtiene:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r k'_{rs} \frac{\partial T_s}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( k'_{as} \frac{\partial T_s}{\partial z} \right) + h_{fs} a_v (T_f - T_s) = (1 - \phi) \rho_s c_{ps} \frac{\partial T_s}{\partial t} \quad (2.28)$$

donde  $c_{ps}$  es la capacidad calorífica del sólido,  $k'_{rs}$  y  $k'_{as}$  son las conductividades térmicas radial y axial del sólido modificadas, respectivamente. Los dos primeros términos del lado izquierdo de la Ec. (2.28) corresponden a la conducción de calor en el medio sólido, y el tercero considera el intercambio de calor por convección entre las fases fluida y sólida. En el lado derecho se encuentra el término transiente. Además, la transferencia de calor por radiación en la fase sólida está incorporada dentro de las conductividades térmicas modificadas.

### **Flujo en el medio poroso del reactor**

La descripción del flujo a través del medio poroso al interior del reactor, considera un enfoque de modelo continuo para representar el flujo de una fase única (mezcla gaseosa) y newtoniana, a través de la porosidad interconectada. Lo anterior, requiere de las ecuaciones de continuidad y de cantidad de movimiento. La primera sigue la forma general de la Ec. (2.30), que iguala el aumento de masa dentro del volumen unitario de medio poroso a la densidad de flujo másico neto dentro de este volumen. Por otro lado, la ecuación de momentum puede seguir varias formas. El modelo básico corresponde a la Ley de Darcy, que describe el flujo saturado en medio poroso mediante una relación lineal entre la velocidad de flujo y el gradiente de presión, sin tomar en cuenta la resistencia viscosa ni la aceleración convectiva, siendo válida para flujos con bajo número de Reynolds. Extensiones de la Ley de Darcy incorporan términos de aceleración, convección (ecuación de Wooding), arrastre cuadrático (ecuación de Forchheimer), y transporte viscoso (ecuación de Brinkman). Autores más recientes plantean efectos combinados como la ecuación de Brinkman-Forchheimer, aunque su validez no está completamente clara (Nield y Bejan, 2006). En esta tesis, la

sección porosa se modelará utilizando la ecuación de Brinkman (Jodeiri *et al.*, 2012), considerando el término transiente:

$$\frac{\rho_f}{\phi} \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = \nabla \cdot \left[ -p\mathbf{I} + \frac{1}{\phi} \left\{ \mu \left( \nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T \right) - \frac{2}{3} \mu (\nabla \cdot \mathbf{u}) \mathbf{I} \right\} \right] - \frac{\mu}{K} \mathbf{u} \quad (2.29)$$

y

$$\frac{\partial (\phi \rho_f)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_f \mathbf{u}) = 0 \quad (2.30)$$

Aquí  $\mathbf{u}$  es el vector velocidad superficial,  $p$  es la presión,  $\mu$  es la viscosidad y  $K$  es la permeabilidad. El lado izquierdo de la Ec. (2.29) denota la fuerza inercial por unidad de volumen. Los términos del lado derecho representan las fuerzas que actúan sobre el fluido por unidad de volumen. El primer término del lado derecho es la fuerza causada por el gradiente de presión, el segundo término corresponde a la fuerza viscosa, y el último es la resistencia bulto Darcy (Kaviany, 1991). Por otro lado, la descripción de los vectores y tensores de las Ecs. (2.29) y (2.30), se encuentra en el Anexo E.

### **Condiciones de borde**

Las condiciones de borde (c.b.) definidas para las ecuaciones de conservación son las propuestas en los libros de Hayes y Kolaczkowski (1997) y Hayes y Mmbaga (2013), que tratan sobre modelación en reactores de combustión catalítica. Al estar presente el fenómeno de dispersión axial, y en sentido estricto, se requieren condiciones tipo Danckwerts (Salomons *et al.*, 2004). Luego, en la entrada del reactor, se imponen estas condiciones de borde, para las ecuaciones de balance de masa y energía de la fase fluida.

Para la ecuación de balance de masa del componente  $i$  en el fluido (c.b. Robin):

$$\left( -D_{ea} \frac{\partial w_{i,f}}{\partial z} \right)_{0+} = v_s [w_{i,f0} - w_{i,f}(0+)] \quad \text{en } z = 0 \quad (2.31)$$

Para la ecuación de balance de energía para el fluido (c.b. Robin):

$$\left( -k_{af} \frac{\partial T_f}{\partial z} \right)_{0+} = \rho_f v_s c_{pf} [T_{f0} - T_f(0+)] \quad \text{en } z = 0 \quad (2.32)$$

Y para la ecuación de balance de energía del sólido (c.b. Neumann):

$$\frac{\partial T_s}{\partial z} = 0 \quad \text{en } z = 0 \quad (2.33)$$



En la salida del reactor se aplica la condición de densidad de flujo cero (c.b. Neumann). Esto supone que todas las reacciones han alcanzado equilibrio químico a la temperatura de salida (Howell *et al.*, 1996).

$$\frac{\partial w_{i,f}}{\partial z} = \frac{\partial T_f}{\partial z} = \frac{\partial T_s}{\partial z} = 0 \quad \text{en } z = L \quad (2.34)$$

En el eje, la condición de simetría resulta en densidad de flujo cero alrededor del eje (c.b. Neumann), por lo tanto:

$$\frac{\partial w_{i,f}}{\partial r} = \frac{\partial T_f}{\partial r} = \frac{\partial T_s}{\partial r} = 0 \quad \text{en } r = 0 \quad (2.35)$$

En la pared del reactor, la densidad de flujo másico es cero porque la pared es impermeable (c.b. Neumann), por lo tanto:

$$\frac{\partial w_{i,f}}{\partial r} = 0 \quad \text{en } r = R \quad (2.36)$$

El reactor es no-adiabático, luego la densidad de flujo de calor en la pared es balanceada por la transferencia de calor hacia los alrededores (c.b. Robin). La densidad de flujo total en la pared se compone de transferencia desde ambas fases, fluido y sólido.

$$-k_{rf} \frac{\partial T_f}{\partial r} = U_f (T_f - T_\infty) \quad \text{en } r = R \quad (2.37)$$

Y para el sólido:

$$-k'_{rs} \frac{\partial T_s}{\partial r} = U_s (T_s - T_\infty) \quad \text{en } r = R \quad (2.38)$$

Para la ecuación de Brinkman se impone una velocidad de ingreso normal y en la salida se establece una condición de presión constante. En la pared se impone condición de borde de no deslizamiento (Jodeiri *et al.*, 2012).

### **Condiciones iniciales**

En  $t = 0$ :

$$T_f(r, z) = T_{f0}(z) \quad ; \quad T_s(r, z) = T_{s0}(z) \quad ; \quad w_{i,f}(r, z) = w_{i,f0} \quad ; \quad \mathbf{u}(r, z) = (0, v_s)$$

## **Ecuaciones constitutivas**

### ***Coefficientes de dispersión***

Los coeficientes de dispersión radial y axial efectivos, pueden ser presentados en términos de números de Péclet para transferencia de masa (Hayes y Kolaczowski, 1997). Los números de Péclet para transferencia de masa radial  $(Pe_m)_r$  y axial  $(Pe_m)_z$ , son definidos como (Carberry, 1976):

$$(Pe_m)_r = \frac{D_B v_s}{D_{er}} \quad y \quad (Pe_m)_z = \frac{D_B v_s}{D_{ea}} \quad (2.39)$$

donde  $v_s$  es la velocidad superficial,  $D_{er}$  y  $D_{ea}$ , son los coeficientes de dispersión radial y axial, respectivamente.

Una buena aproximación es considerar  $(Pe_m)_r = 10$  y  $(Pe_m)_z = 2$ . El diámetro hidráulico ( $D_B$ ), se define como:

$$D_B = \frac{D_T}{\frac{3}{2} \left( \frac{D_T}{D_p} \right) (1 - \phi) + 1} \quad (2.40)$$

Aquí  $D_T$  es el diámetro interno del tubo,  $D_p$  es el diámetro de partícula y  $\phi$  es la porosidad del medio poroso.

### ***Coefficiente de transferencia de calor fluido/ sólido***

El coeficiente de transferencia de calor en lecho empacado, se calcula utilizando la correlación de Wakao y Kaguei (1982):

$$Nu = \frac{h_{fs} D_p}{k_f} = 2 + 1.1 Pr^{1/3} Re_b^{0.6} \quad (2.41)$$

Los números de Prandtl y Reynolds, son definidos como:

$$Pr = \frac{c_{pf} \mu}{k_f} \quad y \quad Re_b = \frac{D_p \rho_f v_s}{\mu} \quad (2.42)$$

### Conductividades térmicas

Las conductividades radial y axial del sólido, considerando la radiación entre partículas, son calculadas mediante las siguientes ecuaciones (Feyo de Azevedo *et al.*, 1990):

$$k'_{rs} = k_{rs} + 4\Psi_r\sigma D_p T_s^3 \quad (2.43)$$

$$k'_{as} = k_{as} + 4\Psi_r\sigma D_p T_s^3 \quad (2.44)$$

Las conductividades térmicas  $k_{rs}$  y  $k_{as}$  están dadas por Dixon y Cresswell (1979):

$$k_{rs} = k_{as} = \frac{2k_f(1-\phi)^{0.5}}{\left(1 - \frac{k_f B}{k_p}\right)} \left[ \frac{\left(1 - \frac{k_f}{k_p}\right) B}{\left(1 - \frac{k_f B}{k_p}\right)^2} \ln\left(\frac{k_p}{Bk_f}\right) - \frac{B+1}{2} - \frac{B-1}{\left(1 - \frac{k_f B}{k_p}\right)} \right] \quad (2.45)$$

con

$$B = C \left(\frac{1-\phi}{\phi}\right)^{10/9} \quad (2.46)$$

y  $C = 1.25$  para esferas.  $\Psi_r$  es un factor de transferencia de radiación definido como:

$$\Psi_r = \frac{2}{\frac{2}{\varepsilon'} - 0.264} \quad (2.47)$$

donde  $\varepsilon'$  es la emisividad de partícula. Las conductividades del fluido,  $k_{rf}$  y  $k_{af}$  son correlacionadas usando números de Péclet para transferencia de calor. Los números de Péclet se definen como:

$$(Pe_H)_{rf} = \frac{\rho_f v_s c_{pf} D_p}{k_{rf}} \quad \text{y} \quad (Pe_H)_{af} = \frac{\rho_f v_s c_{pf} D_p}{k_{af}} \quad (2.48)$$

luego

$$\frac{1}{(Pe_H)_{rf}} = 0.1 + \frac{0.66\phi}{Re_b Pr} \quad (2.49)$$

y

$$\frac{1}{(Pe_H)_{af}} = \frac{0.73\phi}{Re_b Pr} + \frac{0.5}{\left(1 + \frac{9.7\phi}{Re_b Pr}\right)} \quad (2.50)$$

### **Coeficientes globales de transferencia de calor**

Para obtener los coeficientes globales de transferencia de calor, se considera la Figura 2.3.

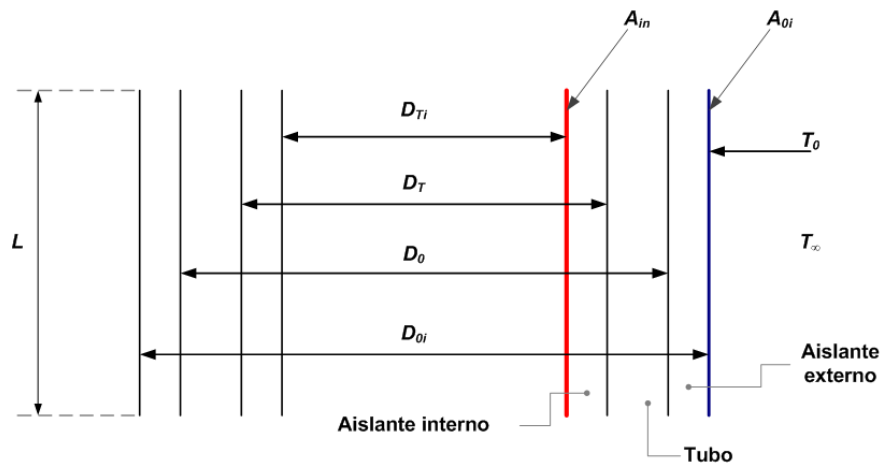


Figura 2.3. Diagrama con dimensiones geométricas de la pared del reactor.

En esta figura,  $D_{Ti}$  es el diámetro interno del reactor definido en interfase lecho empacado-aislación,  $D_T$  es el diámetro interno del tubo metálico,  $D_o$  es el diámetro externo del tubo metálico,  $D_{oi}$  es el diámetro de reactor en contacto con alrededores,  $A_{in}$  es el área de superficie interna del reactor en contacto con lecho empacado,  $A_{oi}$  es el área de superficie externa del reactor en contacto con alrededores,  $T_o$  es la temperatura en interfase aislación-alrededores,  $T_\infty$  es la temperatura de alrededores y  $L$  es el largo del tubo metálico.

Siguiendo el desarrollo de Welty *et al.* (2008), el coeficiente global de transferencia de calor, basado en el área de la superficie interna del tubo aislado ( $A_{in} = 2\pi(D_{Ti}/2)L$ ), se define por:

$$\frac{1}{U_{in}} = A_{in} \sum R \quad (2.51)$$

donde

$$\sum R = \frac{1}{A_{in} h_{in}} + \frac{\ln(D_T/D_{Ti})}{2\pi k_i L} + \frac{\ln(D_o/D_T)}{2\pi k_w L} + \frac{\ln(D_{oi}/D_o)}{2\pi k_i L} + \frac{1}{A_{oi} h_o} \quad (2.52)$$

y,  $A_{oi} = 2\pi(D_{oi}/2)L$ . Además,  $h_o$  incluye los efectos de convección y radiación hacia los alrededores (Hayes y Kolaczowski, 1997), luego  $h_o = h_{rad} + h_o'$ . Donde  $h_{rad} = \varepsilon'' \sigma (T_o^2 + T_\infty^2)(T_o + T_\infty)$ .

Luego, se obtiene la definición:

$$\frac{1}{U_{in}} = \frac{1}{h_{in}} + \frac{D_{Ti}}{2k_i} \ln\left(\frac{D_T}{D_{Ti}}\right) + \frac{D_{Ti}}{2k_w} \ln\left(\frac{D_o}{D_T}\right) + \frac{D_{Ti}}{2k_i} \ln\left(\frac{D_{oi}}{D_o}\right) + \frac{D_{Ti}}{D_{oi}} \frac{1}{h_o} \quad (2.53)$$

Considerando, fases fluido y sólido, son definidos dos coeficientes de transferencia de calor:



Finalmente, los coeficientes globales están dados por:

$$\frac{1}{U_f} = \frac{1}{h_{wf}} + \frac{D_{Ti}}{2k_i} \ln\left(\frac{D_T}{D_{Ti}}\right) + \frac{D_{Ti}}{2k_w} \ln\left(\frac{D_o}{D_T}\right) + \frac{D_{Ti}}{2k_i} \ln\left(\frac{D_{oi}}{D_o}\right) + \frac{D_{Ti}}{D_{oi}} \frac{1}{h_o} \quad (2.54)$$

$$\frac{1}{U_s} = \frac{1}{h_{ws}} + \frac{D_{Ti}}{2k_i} \ln\left(\frac{D_T}{D_{Ti}}\right) + \frac{D_{Ti}}{2k_w} \ln\left(\frac{D_o}{D_T}\right) + \frac{D_{Ti}}{2k_i} \ln\left(\frac{D_{oi}}{D_o}\right) + \frac{D_{Ti}}{D_{oi}} \frac{1}{h_o} \quad (2.55)$$

### ***Coefficientes de transferencia de calor lecho a pared***

Para obtener un coeficiente de transferencia de calor desde el fluido a la pared se define un número de Nusselt en la pared (Hayes y Kolaczowski, 1997):

$$Nu_{fw} = \frac{h_{wf} D_p}{k_f} \quad (2.56)$$

Yagi y Wakao (1959) informan:

$$\begin{aligned} \text{Nu}_{fw} &= 0.6\text{Pr}^{1/3}\text{Re}_b^{0.5} & 1 < \text{Re}_b < 40 \\ \text{Nu}_{fw} &= 0.2\text{Pr}^{1/3}\text{Re}_b^{0.8} & 40 < \text{Re}_b < 2000 \end{aligned} \quad (2.57)$$

Por otro lado, Dixon y Cresswell (1979) dan la siguiente relación para el coeficiente de transferencia de calor desde el sólido a la pared:

$$h_{ws} = 2.12 \frac{k'_{rs}}{D_p} \quad (2.58)$$

### **Permeabilidad del medio**

Los cálculos teóricos preliminares del número  $\text{Re}_b$ , entregan un valor mayor que 150. Por lo tanto, de acuerdo a los estudios de Fand *et al.* (1987) y otros investigadores (Kececioglu y Jiang, 1994; Jafari *et al.*, 2008), acerca del flujo en medios porosos o reactores de lecho empacado, el flujo en este reactor de medio poroso se encuentra en régimen de flujo turbulento ( $\text{Re}_b > 120$ ). Luego, la permeabilidad del lecho empacado se calcula de acuerdo a:

$$K = \left[ \underbrace{225 \frac{(1-\phi)^2}{\phi^3 D_p^2}}_{\text{contribución laminar}} + \underbrace{1.61 \frac{(1-\phi) \rho_f v_s}{\phi^3 D_p \mu}}_{\text{contribución turbulenta}} \right]^{-1} \quad (2.59)$$

donde  $\mu$  es la viscosidad y  $\rho_f$  la densidad de la mezcla fluida,  $v_s$  es la velocidad superficial,  $D_p$  es el diámetro de partícula y  $\phi$  es la porosidad.

Por otro lado, la descripción del flujo en medio poroso que se realiza para la mezcla reactiva multicomponente, requiere los valores locales de la densidad, viscosidad y permeabilidad de la mezcla fluida, en condiciones de temperatura y presión puntuales. La densidad y viscosidad de la mezcla multicomponente, se obtienen como sumas ponderadas en fracción molar de los valores individuales y locales de estas propiedades<sup>2</sup>. Y la permeabilidad de la mezcla fluida, se calcula utilizando los valores de mezcla de la densidad y la viscosidad.

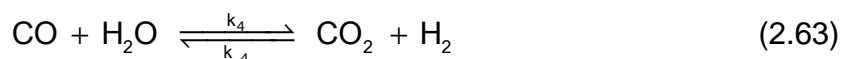
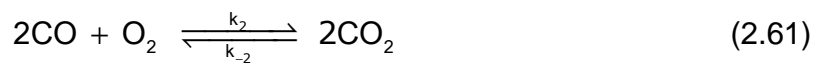
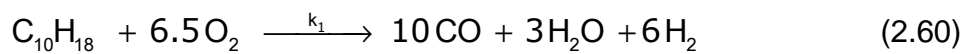
## **2.2. Mecanismo cinético de POR de decalina**

<sup>2</sup> COMSOL Chemical Reaction Engineering Module User's Guide v4.1, p. 66, 2010.

La presente Tesis plantea el uso de decalina como compuesto modelo y el desarrollo de un mecanismo cinético global para describir el reformado de oxidación parcial (POR) en un reactor de medio poroso inerte, y con ello aproximar el comportamiento de la combustión rica de HFO en reactor MPI, incorporando el mecanismo cinético propuesto dentro del enfoque de modelación descrito en la Sección 2.1.

Sin embargo, no hay información publicada sobre modelos cinéticos químicos globales de la oxidación parcial y reformado de vapor para decalina en medio poroso inerte. Por otro lado, la escasa evidencia experimental en combustión filtracional rica de combustibles líquidos, muestra que *los resultados de la conversión de etanol a syngas mediante combustión filtracional, son similares a la conversión de n-heptano y metano en términos del comportamiento de combustión como función de  $\phi$  y la velocidad de entrada* (Smith *et al.*, 2011). *Basado en esta similitud del comportamiento experimental entre combustibles líquidos y metano, y considerando que ya ha sido desarrollado un enfoque de modelación para la cinética química global de la oxidación parcial y reformado de vapor para metano en medio poroso inerte* (Dobrego *et al.*, 2008a, 2008b), *el presente desarrollo plantea, como una hipótesis, que el comportamiento cinético de decalina sería posible aproximarlos mediante la información cinética disponible para metano.*

De acuerdo a lo anterior, surge la necesidad de conocer la razón molar decalina:oxígeno en oxidación parcial, que en el caso de metano está determinada y es igual a 1:1 (Ec. 11 en Dobrego *et al.*, 2008b). Cuando se realiza un balance global a partir del modelo cinético semi-detallado de oxidación y pirólisis de decalina descrito por Dagaut *et al.* (2013), es posible determinar una razón molar decalina:oxígeno = 1:6.5. Una formación adicional de hidrógeno en conversión de combustibles hidrocarbonados líquidos a syngas mediante combustión filtracional, resultaría del consumo de agua, producida después de las reacciones de oxidación parcial inicial, a través del proceso de reformado de vapor ocurriendo aguas abajo de la zona de reacción principal (Dixon *et al.*, 2008). Basado en lo anterior, las reacciones homogéneas propuestas que ocurren en el reactor de lecho empacado son las siguientes:



El modelo cinético utiliza la información cinética disponible para metano (Dobrego *et al.*, 2008a, 2008b) en la Ecs. (2.60) a (2.62), y en la Ec. (2.63), la

información cinética para la reacción *water gas shift* bajo condiciones no catalíticas (Sato *et al.*, 2004; Graven y Long, 1954). Las expresiones cinéticas para las Ecs. (2.60) a (2.62) son derivadas siguiendo la metodología de Dobrego *et al.* (2008b). Para la Ec. (2.63), las expresiones cinéticas siguen el desarrollo de Graven y Long (1954).

La expresión general en las Ecs. (2.60) a (2.62) para describir la transformación del  $k$ -ésimo componente debido a la  $j$ -ésima reacción es (Dobrego *et al.*, 2008b):

$$(\pm R_k)_j = \mp s_{kj} k_j M_k \left( \frac{\rho_f}{M_i} \right)^{\sum_i p_{ij}} \prod_i w_i^{p_{ij}} \quad (2.64)$$

con

$$k_j = k'_j \exp\left(-\frac{E'_j}{T_f}\right) \quad (2.65)$$

El parámetro  $s_{kj}$  es el coeficiente estequiométrico ( $s_{kj} > 0$ , para reactantes y productos) para el componente  $k$ -ésimo, ecuación  $j$ -ésima;  $k'_j$  y  $E'_j$  son el factor pre-exponencial y la energía de activación dividida por  $R_g$  de la velocidad de reacción, respectivamente;  $p_{ij}$  representa el orden de la reacción para el componente químico  $i$ -ésimo, en la ecuación  $j$ -ésima, y se considera  $p_{ij} = s_{ki}$ ;  $M_k$  es la masa molar del componente  $k$ -ésimo.

Para la Ec. (2.63), las expresiones cinéticas son (Graven y Long, 1954):

$$(+r_{H_2O}) = (+r_{CO}) = -\frac{k_{-4} \cdot C_{H_2}^{1/2} \cdot C_{CO_2}}{1 + A' \cdot C_{CO}} \quad (2.66)$$

$$(+r_{CO_2}) = (+r_{H_2}) = -\frac{k_4 \cdot C_{CO}^{1/2} \cdot C_{H_2O}}{(1 + B' \cdot C_{H_2})^{1/2}} \quad (2.67)$$

con

$$k_4 = k'_4 \exp\left(-\frac{E_4}{R_g \cdot T_f}\right) \quad (2.68)$$

$$k_{-4} = k'_{-4} \exp\left(-\frac{E_{-4}}{R_g \cdot T_f}\right) \quad (2.69)$$



donde  $k'_4$  y  $k'_{-4}$  son los factores pre-exponenciales de la constante de velocidad directa e inversa, respectivamente. Usando las Ecs. (2.64) y (2.65) se obtienen las expresiones cinéticas para los componentes de la Ec. (2.60):

$$\left(-R_{C_{10}H_{18}}\right)_1 = k_1 M_{C_{10}H_{18}} \left(\frac{\rho_f}{M_{C_{10}H_{18}}}\right) \left(\frac{\rho_f}{M_{O_2}}\right) w_{C_{10}H_{18}} \cdot w_{O_2} \quad (2.70)$$

$$\left(-R_{O_2}\right)_1 = 6.5k_1 M_{O_2} \left(\frac{\rho_f}{M_{C_{10}H_{18}}}\right) \left(\frac{\rho_f}{M_{O_2}}\right) w_{C_{10}H_{18}} \cdot w_{O_2} \quad (2.71)$$

$$\left(+R_{CO}\right)_1 = -10k_1 M_{CO} \left(\frac{\rho_f}{M_{C_{10}H_{18}}}\right) \left(\frac{\rho_f}{M_{O_2}}\right) w_{C_{10}H_{18}} \cdot w_{O_2} \quad (2.72)$$

$$\left(+R_{H_2O}\right)_1 = -3k_1 M_{H_2O} \left(\frac{\rho_f}{M_{C_{10}H_{18}}}\right) \left(\frac{\rho_f}{M_{O_2}}\right) w_{C_{10}H_{18}} \cdot w_{O_2} \quad (2.73)$$

$$\left(+R_{H_2}\right)_1 = -6k_1 M_{H_2} \left(\frac{\rho_f}{M_{C_{10}H_{18}}}\right) \left(\frac{\rho_f}{M_{O_2}}\right) w_{C_{10}H_{18}} \cdot w_{O_2} \quad (2.74)$$

Utilizando las Ecs. (2.64) y (2.65) se obtienen las expresiones cinéticas para los componentes de la Ec. (2.61):

$$\left(+R_{CO}\right)_2 = 2k_2 M_{CO} \left(\frac{\rho_f}{M_{CO}}\right)^2 \left(\frac{\rho_f}{M_{O_2}}\right) w_{CO}^2 \cdot w_{O_2} - 2k_{-2} M_{CO} \left(\frac{\rho_f}{M_{CO_2}}\right)^2 w_{CO_2}^2 \quad (2.75)$$

$$\left(+R_{O_2}\right)_2 = k_2 M_{O_2} \left(\frac{\rho_f}{M_{CO}}\right)^2 \left(\frac{\rho_f}{M_{O_2}}\right) w_{CO}^2 \cdot w_{O_2} - k_{-2} M_{O_2} \left(\frac{\rho_f}{M_{CO_2}}\right)^2 w_{CO_2}^2 \quad (2.76)$$

$$\left(+R_{CO_2}\right)_2 = 2k_{-2} M_{CO_2} \left(\frac{\rho_f}{M_{CO_2}}\right)^2 w_{CO_2}^2 - 2k_2 M_{CO_2} \left(\frac{\rho_f}{M_{CO}}\right)^2 \left(\frac{\rho_f}{M_{O_2}}\right) w_{CO}^2 \cdot w_{O_2} \quad (2.77)$$

Con las Ecs. (2.64) y (2.65) se obtienen las expresiones cinéticas para los componentes de la Ec. (2.62):

$$\begin{aligned}
(+R_{C_{10}H_{18}})_3 &= k_3 M_{C_{10}H_{18}} \left( \frac{\rho_f}{M_{C_{10}H_{18}}} \right) \left( \frac{\rho_f}{M_{H_2O}} \right) w_{C_{10}H_{18}} w_{H_2O} \\
&\quad - k_{-3} M_{C_{10}H_{18}} \left( \frac{\rho_f}{M_{CO}} \right) \left( \frac{\rho_f}{M_{H_2}} \right)^3 w_{CO} w_{H_2}^3
\end{aligned} \tag{2.78}$$

$$\begin{aligned}
(+R_{H_2O})_3 &= 10k_3 M_{H_2O} \left( \frac{\rho_f}{M_{C_{10}H_{18}}} \right) \left( \frac{\rho_f}{M_{H_2O}} \right) w_{C_{10}H_{18}} \cdot w_{H_2O} \\
&\quad - 10k_{-3} M_{H_2O} \left( \frac{\rho_f}{M_{CO}} \right) \left( \frac{\rho_f}{M_{H_2}} \right)^3 w_{CO} \cdot w_{H_2}^3
\end{aligned} \tag{2.79}$$

$$\begin{aligned}
(+R_{CO})_3 &= 10k_{-3} M_{CO} \left( \frac{\rho_f}{M_{CO}} \right) \left( \frac{\rho_f}{M_{H_2}} \right)^3 w_{CO} \cdot w_{H_2}^3 \\
&\quad - 10k_3 M_{CO} \left( \frac{\rho_f}{M_{C_{10}H_{18}}} \right) \left( \frac{\rho_f}{M_{H_2O}} \right) w_{C_{10}H_{18}} \cdot w_{H_2O}
\end{aligned} \tag{2.80}$$

$$\begin{aligned}
(+R_{H_2})_3 &= 19k_{-3} M_{H_2} \left( \frac{\rho_f}{M_{CO}} \right) \left( \frac{\rho_f}{M_{H_2}} \right)^3 w_{CO} \cdot w_{H_2}^3 \\
&\quad - 19k_3 M_{H_2} \left( \frac{\rho_f}{M_{C_{10}H_{18}}} \right) \left( \frac{\rho_f}{M_{H_2O}} \right) w_{C_{10}H_{18}} \cdot w_{H_2O}
\end{aligned} \tag{2.81}$$

Considerando las Ecs. (2.66) y (2.67) se obtienen las expresiones cinéticas para los componentes de la Ec. (2.63):

$$\begin{aligned}
(+R_{CO})_4 &= \frac{k_4 M_{CO} \left( \frac{\rho_f}{M_{CO}} \right)^{1/2} \left( \frac{\rho_f}{M_{H_2O}} \right) w_{CO}^{1/2} \cdot w_{H_2O}}{\left( 1 + B' \cdot \left( \frac{\rho_f}{M_{H_2}} \right) \cdot w_{H_2} \right)^{1/2}} \\
&\quad - \frac{k_{-4} M_{CO} \left( \frac{\rho_f}{M_{H_2}} \right)^{1/2} \left( \frac{\rho_f}{M_{CO_2}} \right) w_{H_2}^{1/2} \cdot w_{CO_2}}{1 + A' \cdot \left( \frac{\rho_f}{M_{CO}} \right) w_{CO}}
\end{aligned} \tag{2.82}$$

$$\begin{aligned}
(+R_{H_2O})_4 &= \frac{k_4 M_{H_2O} \left( \frac{\rho_f}{M_{CO}} \right)^{1/2} \left( \frac{\rho_f}{M_{H_2O}} \right) w_{CO}^{1/2} \cdot w_{H_2O}}{\left( 1 + B' \cdot \left( \frac{\rho_f}{M_{H_2}} \right) \cdot w_{H_2} \right)^{1/2}} \\
&\quad - \frac{k_{-4} M_{H_2O} \left( \frac{\rho_f}{M_{H_2}} \right)^{1/2} \left( \frac{\rho_f}{M_{CO_2}} \right) w_{H_2}^{1/2} \cdot w_{CO_2}}{1 + A' \cdot \left( \frac{\rho_f}{M_{CO}} \right) w_{CO}}
\end{aligned} \tag{2.83}$$

$$\begin{aligned}
(+R_{CO_2})_4 &= \frac{k_{-4} M_{CO_2} \left( \frac{\rho_f}{M_{H_2}} \right)^{1/2} \left( \frac{\rho_f}{M_{CO_2}} \right) w_{H_2}^{1/2} \cdot w_{CO_2}}{1 + A' \cdot \left( \frac{\rho_f}{M_{CO}} \right) w_{CO}} \\
&\quad - \frac{k_4 M_{CO_2} \left( \frac{\rho_f}{M_{CO}} \right)^{1/2} \left( \frac{\rho_f}{M_{H_2O}} \right) w_{CO}^{1/2} \cdot w_{H_2O}}{\left( 1 + B' \cdot \left( \frac{\rho_f}{M_{H_2}} \right) \cdot w_{H_2} \right)^{1/2}}
\end{aligned} \tag{2.84}$$

$$\begin{aligned}
(+R_{H_2})_4 &= \frac{k_{-4} M_{H_2} \left( \frac{\rho_f}{M_{H_2}} \right)^{1/2} \left( \frac{\rho_f}{M_{CO_2}} \right) w_{H_2}^{1/2} \cdot w_{CO_2}}{1 + A' \cdot \left( \frac{\rho_f}{M_{CO}} \right) w_{CO}} \\
&\quad - \frac{k_4 M_{H_2} \left( \frac{\rho_f}{M_{CO}} \right)^{1/2} \left( \frac{\rho_f}{M_{H_2O}} \right) w_{CO}^{1/2} \cdot w_{H_2O}}{\left( 1 + B' \cdot \left( \frac{\rho_f}{M_{H_2}} \right) \cdot w_{H_2} \right)^{1/2}}
\end{aligned} \tag{2.85}$$

Las cinéticas previas permiten definir las siguientes ecuaciones cinéticas globales para cada componente:

$$(-R_{C_{10}H_{18}})_H = (-R_{C_{10}H_{18}})_1 + (+R_{C_{10}H_{18}})_3 \quad (2.86)$$

$$(-R_{O_2})_H = (-R_{O_2})_1 + (+R_{O_2})_2 \quad (2.87)$$

$$(-R_{CO})_H = (+R_{CO})_1 + (+R_{CO})_2 + (+R_{CO})_3 + (+R_{CO})_4 \quad (2.88)$$

$$(-R_{H_2O})_H = (+R_{H_2O})_1 + (+R_{H_2O})_3 + (+R_{H_2O})_4 \quad (2.89)$$

$$(-R_{H_2})_H = (+R_{H_2})_1 + (+R_{H_2})_3 + (+R_{H_2})_4 \quad (2.90)$$

$$(-R_{CO_2})_H = (+R_{CO_2})_2 + (+R_{CO_2})_4 \quad (2.91)$$

Además, las constantes cinéticas  $k_{-2}$  y  $k_{-3}$  se obtienen considerando equilibrio químico (Dobrego *et al.*, 2008b) y siguiendo la metodología de Hayes y Kolaczowski (1997). Las expresiones de estas funciones son:

$$k_{-2} = k_2 \left[ \exp \left( 3.31 + \frac{3.35 \times 10^4}{T_f} - 2.238 \ln T_f + 3.035 \times 10^{-3} T_f - 7.367 \times 10^{-7} T_f^2 + 9.041 \times 10^{-11} T_f^3 \right) \right]^{-1} \quad (2.92)$$

$$k_{-3} = k_3 \left[ \exp \left( -22.82 - \frac{2.289 \times 10^4}{T_f} + 7.606 \ln T_f - 3.377 \times 10^{-3} T_f - 8.804 \times 10^{-7} T_f^2 + 9.779 \times 10^{-11} T_f^3 \right) \right]^{-1} \quad (2.93)$$

Los calores de reacción de las Ecs. (2.60) a (2.63) fueron calculados basados en datos de Hayes y Kolaczowski (1997), resultando las siguientes expresiones:

$$\Delta H_{1,T}^0 = -2484.3 \times 10^3 + 38002 \times 10^{-2} T_f - 27428 \times 10^{-5} T_f^2 + 485.01 \times 10^{-8} T_f^3 + 6477.4 \times 10^{-12} T_f^4 \quad (2.94)$$

$$\Delta H_{2,T}^0 = -278.5 \times 10^3 - 1861 \times 10^{-2} T_f + 2523 \times 10^{-5} T_f^2 - 1225 \times 10^{-8} T_f^3 + 2255 \times 10^{-12} T_f^4 \quad (2.95)$$

$$\Delta H_{3,T}^0 = 1641.4 \times 10^3 + 54545 \times 10^{-2} T_f - 24219 \times 10^{-5} T_f^2 - 12627 \times 10^{-8} T_f^3 + 21036 \times 10^{-12} T_f^4 \quad (2.96)$$

$$\Delta H_{4,T}^0 = -40.418 \times 10^3 - 902 \times 10^{-2} T_f + 2710 \times 10^{-5} T_f^2 - 1984.8 \times 10^{-8} T_f^3 + 3098.7 \times 10^{-12} T_f^4 \quad (2.97)$$

### 2.3. Simulación computacional

Se utiliza la herramienta de modelación y simulación comercial denominada COMSOL Multiphysics 5.0, la cual permite integrar en el tiempo las ecuaciones de conservación que describen los enfoques Modelo I y Modelo C-I, de esta Tesis. Este software soluciona el conjunto de ecuaciones diferenciales no lineales acopladas, utilizando método de elementos finitos (FEM). Los modelos de ambos reactores se desarrollan de una manera escalonada, introduciendo las ecuaciones de modelación de acuerdo al aumento de la complejidad del problema (Jodeiri *et al.*, 2012).

El conjunto de ecuaciones diferenciales parciales (EDPs) del Modelo I y el conjunto EDPs/Algebraicas del Modelo C-I, más sus respectivas condiciones de borde e iniciales, son discretizados por COMSOL mediante el método de Galerkin, definiendo problemas de modelación dependientes del tiempo, que son resueltos en el software a través de estudios "*Time Dependent*". Para calcular la solución, COMSOL incorpora en forma automática dentro de estos estudios, el solucionador "*Time-Dependent Solver*", que permite seleccionar métodos numéricos implícitos "*time-stepping methods*" para avanzar las soluciones transientes, paso a paso en el tiempo. Estos integradores corresponden al método *BDF* (*backward differentiation formulas*) y al método *Generalized- $\alpha$* . En el presente trabajo se utiliza *BDF* considerando su probada robustez y estabilidad numérica. Para este método, los parámetros numéricos son los siguientes: *Steps taken by solver* (*Free*), *Maximum BDF order* (2), *Minimum BDF order* (1) y *Event tolerance* (0.01).

En ambos enfoques, la secuencia de mallado corresponde a la opción por defecto *Physics-controlled mesh*, que crea una malla calibrada para la fluido-dinámica del modelo, obteniéndose una malla más fina a lo largo de los bordes de no deslizamiento. Dado que la geometría utilizada es 2D, el generador de malla discretiza el dominio en elementos de malla triangular o cuadrilátero. Además, los bordes y vértices definidos en la geometría son discretizados con elementos de borde (*edge elements*) y elementos de vértice (*vertex elements*), respectivamente.

Por otro lado, los estudios transientes se realizan para un tiempo de operación de 1000 s, con tiempos de cómputo del orden de 3 min para el Modelo I y 7 min para el Modelo C-I, obtenidos en un equipo con las siguientes características: Intel(R), Core(TM), i5-3210M CPU @ 2.50 GHz, 8.00 GB (RAM), Windows 7, 64 bits.

En cuanto a los detalles de la implementación en COMSOL de los enfoques Modelo I y Modelo C-I, estos se encuentran en los Anexos C y D, respectivamente. En ellos se describe con ejemplos, cómo son incorporados en el software las distintas ecuaciones de conservación, sus condiciones iniciales y de borde, la geometría del dominio de cómputo, las especies químicas involucradas, y los parámetros y variables físicas. Además, se explican las etapas de resolución y post-procesamiento del problema. También, se aborda la discretización del dominio de cómputo y su optimización, junto con mostrar la malla resultante.

A continuación, se presentan los parámetros y variables físicas, necesarios para la resolución del Modelo I.

## 2.4. Parámetros y variables físicas

Las Tablas 2.1 y 2.2 resumen la información de entrada que se mantiene constante durante la ejecución del Modelo I, denominada *Parameters* en el software (ver Anexo A), y que corresponde a los parámetros físicos y de las reacciones homogéneas. Por otro lado, la información de entrada que presenta variación espacio-temporal, durante la ejecución del modelo, considera las Ecuaciones constitutivas, las expresiones cinéticas y de calor de reacción definidas en la Sección 2.2 (ver Anexo A), y las funciones de interpolación de las propiedades termofísicas (obtenidas desde la base de datos NIST), todo lo cual se adiciona en la sección *Variables* de COMSOL *Multiphysics*.

Tabla 2.1. Parámetros físicos.

<b>Parámetro</b>	<b>Fuente</b>	<b>Unidad</b>	<b>Valor</b>	<b>Descripción</b>
$p_{out}$	Experimental	bar	2	Presión en la salida del reactor
$T_{f,in}$	Experimental	K	500.15	Temperatura de la mezcla de gases en la entrada
$T_{\infty}$	Experimental	K	298.15	Temperatura de alrededores
$\phi$	Bubnovich y Toledo (2007)	–	0.4	Porosidad del lecho
$\rho_s$	Bubnovich y Toledo (2007)	kg/m <sup>3</sup>	3987	Densidad de sólido
$D_p$	Experimental	m	$6 \times 10^{-3}$	Diámetro de partícula
$L_2$	Experimental	m	0.275	Longitud de la zona de reacciones homogéneas
$v_s$	Experimental	m/s	0.077	Velocidad superficial
$\sigma$	Bird <i>et al.</i> (2002)	W/(m <sup>2</sup> · K <sup>4</sup> )	$5.67 \times 10^{-8}$	Constante de Stephan-Boltzmann
$R_g$	Bird <i>et al.</i> (2002)	J/(mol · K)	8.314	Constante universal de los gases
$w_{C_{10}H_{18},in}$	Experimental	–	0.095	Fracción másica de decalina en la entrada
$w_{O_2,in}$	Experimental	–	0.211	Fracción másica de oxígeno en la entrada
$D_{Ti}$	Experimental	m	0.142	Diámetro interno del reactor definido en

$D_T$	Experimental	m	0.154	interface lecho empacado-aislación Diámetro interno del tubo metálico
$D_o$	Experimental	m	0.168	Diámetro externo del tubo metálico
$D_{oi}$	Experimental	m	0.192	Diámetro de reactor en contacto con alrededores
$\varepsilon'$	Bubnovich y Toledo (2007)	–	0.45	Emisividad de partícula
$\varepsilon''$	<sup>a</sup>	–	0.7	Emisividad de aislación
$T_o$	Experimental	K	420.15	Temperatura en interface aislación- alrededores
$h'_o$	<sup>b</sup>	$W/(m^2 \cdot K)$	4.86	Coeficiente de transferencia de calor debido a pérdidas por convección natural
$k_w$	<sup>c</sup>	$W/(m \cdot K)$	55	Conductividad térmica de la pared del reactor
$k_{i1}$	<sup>d</sup>	$W/(m \cdot K)$	0.18	Conductividad térmica del aislante interno
$k_{i2}$	<sup>d</sup>	$W/(m \cdot K)$	0.18	Conductividad térmica del aislante externo

<sup>a</sup> UNIFRAX, Ceramic Fiber Technical Bulletin. [En línea] <[http://www.rsifibre.com/pdfs/Ceramic\\_Fiber\\_Technical\\_Bulletin.pdf](http://www.rsifibre.com/pdfs/Ceramic_Fiber_Technical_Bulletin.pdf)> [consulta: 15 de Marzo 2015].

<sup>b</sup> Calculado como en Bird *et al.* (2002), p. 445.

<sup>c</sup> Acero al carbono (Ashby, 2011), p. 510.

<sup>d</sup> CeraMaterials, Ceramic Paper Physical Properties. [En línea] <<http://www.ceramaterials.com/ceramicfiberpaper.html>> [consulta: 15 de Marzo 2015]; 1,2: fibra cerámica.

Es conocido que la influencia de la Ec. (2.61), oxidación de CO a CO<sub>2</sub>, es limitada en combustión rica (Dobrego, 2008b), aunque la reacción es importante. En este trabajo, se modifica el valor de la energía de activación para la reacción de oxidación de CO, incrementando por un factor de 3 (a 15000 K) la energía de activación mostrada en la Tabla 2.2. Con esta valor se obtiene un buen comportamiento del perfil térmico en ambas fases, mostrando una zona de ignición y un frente de combustión móvil (Gómez, 2015a).

Tabla 2.2. Parámetros de reacción homogénea.

<b>Parámetro</b>	<b>Fuente</b>	<b>Unidad</b>	<b>Valor</b>
$k'_1$	Dobrego (2008b)	$\text{m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$	$16 \times 10^{18}$
$E'_1$	Dobrego (2008b)	K	59000
$k'_2$	Dobrego (2008b)	$(1/\text{s})(\text{m}^3/\text{mol})^2$	$5 \times 10^4$
$E'_2$	Dobrego (2008b) <sup>a</sup>	K	15000
$k'_3$	Dobrego (2008b)	$\text{m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$	$2.5 \times 10^{20}$
$E'_3$	Dobrego (2008b)	K	59000
$A'$	Graven y Long (1954)	$\text{m}^3/\text{mol}$	3.6
$B'$	Graven y Long (1954)	$\text{m}^3/\text{mol}$	12
$k'_4$	Graven y Long (1954)	$(1/\text{s})(\text{m}^3/\text{mol})^{1/2}$	$1.5811 \times 10^{11}$
$E_4$	Graven y Long (1954)	J/mol	281580
$k'_{-4}$	Graven y Long (1954)	$(1/\text{s})(\text{m}^3/\text{mol})^{1/2}$	$3.0042 \times 10^9$
$E_{-4}$	Graven y Long (1954)	J/mol	238488

<sup>a</sup> Ajustado desde el valor indicado en la referencia.

Los datos de entrada *Parameters* y *Variables* se incorporan o cargan en la estructura de árbol (Figura C.1) mediante archivos de texto, tal como se muestra en las Figuras 2.4 y 2.5.



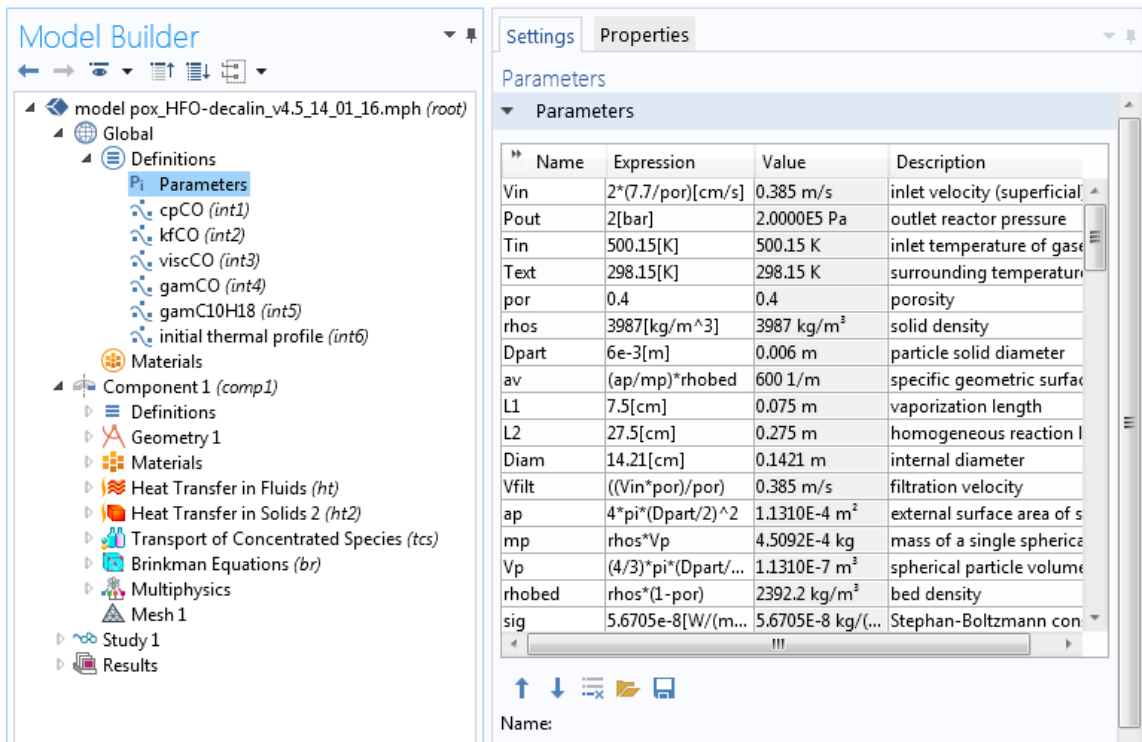


Figura 2.4. *Parameters* utilizados en las simulaciones (Modelo I).

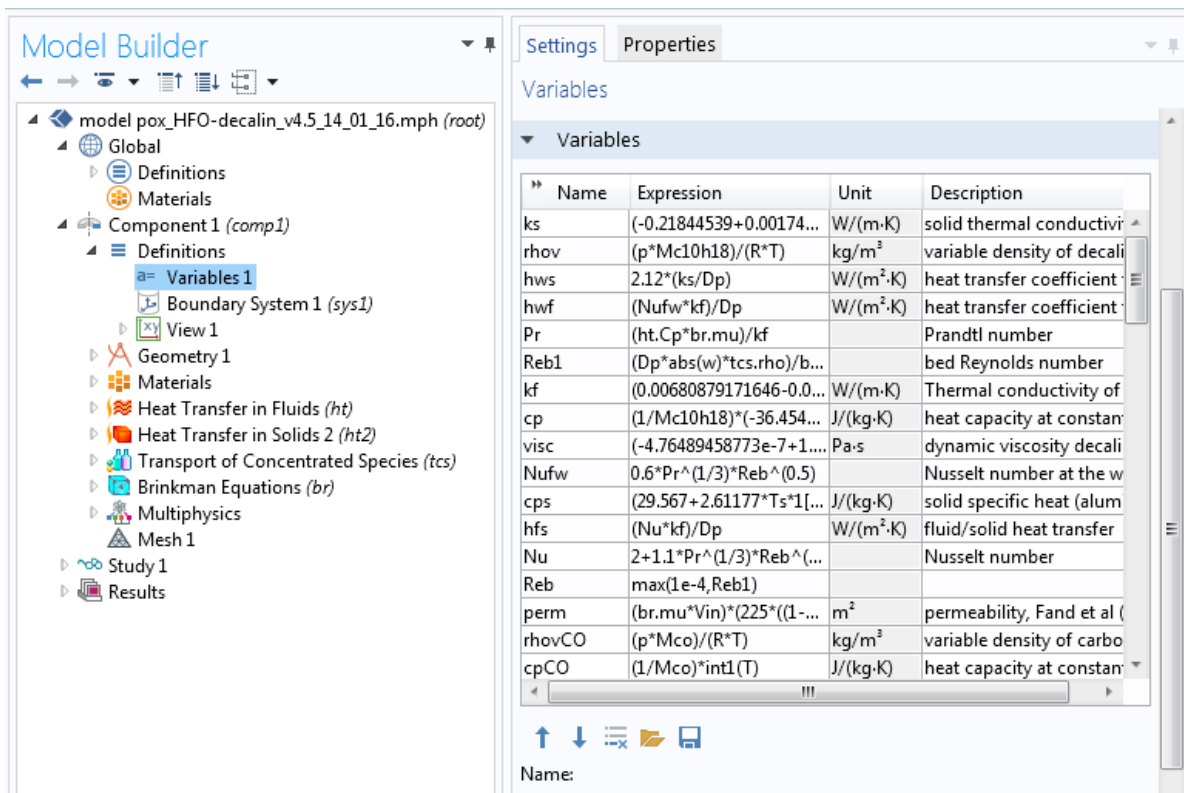


Figura 2.5. *Variables* utilizados en las simulaciones (Modelo I).

## 2.5. Comparación cualitativa del modelo

Los resultados de simulación con el Modelo I se compararon con datos experimentales obtenidos en los Laboratorios de Termofluidos y Termodinámica del Departamento de Ingeniería Mecánica de la Universidad Técnica Federico Santa María, utilizando un reactor de medio poroso inerte para combustión filtracional rica de fuelóleo pesado No. 6 (FO 6), cuyo diagrama se muestra en la Figura 2.6. A continuación, se describe el equipo y procedimiento experimental, además de las estrategias de comparación utilizadas.

La carcasa del reactor consiste de un tubo de acero al carbono de 15.41 cm ID y 16.83 cm OD (0.71 cm de espesor de pared), el cual es aislado interna y externamente. Los espesores de aislación interna y externa son 0.6 cm y 1.2 cm respectivamente, con un diámetro de reactor interno final de 14.21 cm ( $D_{Ti}$ ), como se muestra en la Figura 2.6. En la entrada al sistema hay una zona de mezclado de largo 25 cm previo al lecho empacado de largo 35 cm. El lecho empacado consiste de esferas sólidas (no porosas) de alúmina de 6.0 mm y tiene una porosidad de lecho de 40%. El combustible líquido es inyectado en el tope de la cámara de mezclado. El aire es inyectado a través de una entrada lateral, para permitir la mezcla de los fluidos antes de ingresar a la zona porosa.

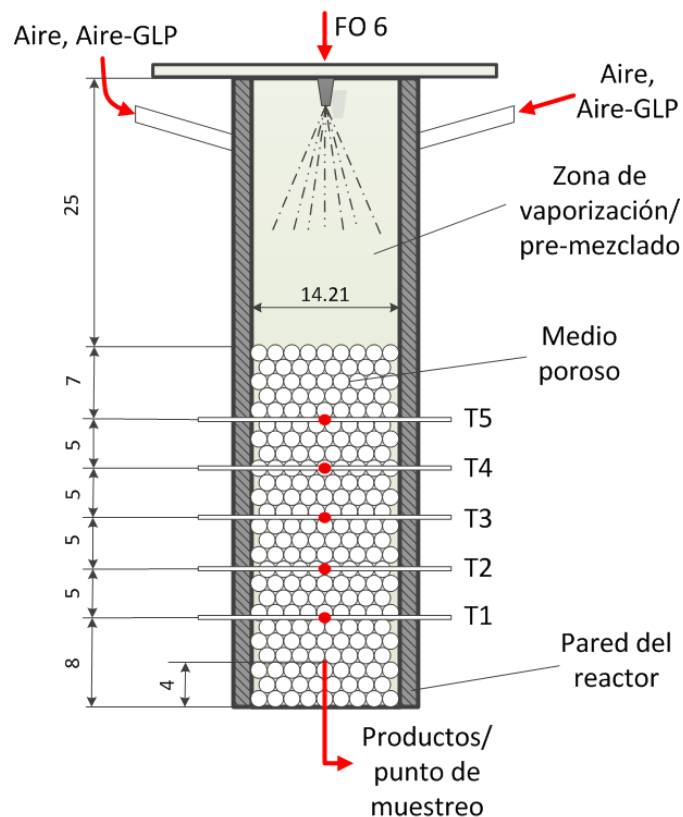


Figura 2.6. Configuración del reactor para oxidación parcial de FO 6. Dimensiones en cm.

El aire es calentado antes de su ingreso con un calentador de resistencia eléctrica. Previo a la inyección de FO 6, el lecho es calentado mediante combustión de GLP, como se explica en breve. La presión promedio del reactor es 2 bar.

La temperatura y presión del aire inyectado es 81.7 °C y 2 bar, con un flujo volumétrico de 70 L/min (referenciado a 1 bar y 20 °C). El FO 6 es inyectado como un chorro de líquido constante a un flujo volumétrico de 0.008 L/min, con temperatura y presión de inyección de 130 °C y 4 bar. La composición elemental del FO 6 en fracción másica de cada elemento es la siguiente: C = 0.866, H = 0.106, O = 0.004, N = 0.001 y S = 0.020. Esta composición y las condiciones de operación mencionadas, corresponden a una razón de equivalencia  $\phi = 1.3$ . El efluente es muestreado a una distancia de 4 cm desde la salida, por debajo de la termocupla T1.

En general, las temperaturas medidas (Zheng *et al.*, 2011) corresponden a valores entre la temperatura del gas ( $T_f$ ) y la temperatura del sólido ( $T_s$ ). En este experimento son utilizadas cinco termocuplas tipo S para medir la temperatura (T1 a T5), con separaciones como se muestra en la Figura 2.6. La Tabla 2.3 muestra valores de temperatura de ebullición ( $T_b$ ) y temperatura de autoignición ( $T_{AI}$ ) de decalina y FO 6. Esta última información junto al perfil térmico inicial se utilizan para determinar la longitud del dominio de cómputo.

Tabla 2.3. Propiedades térmicas de decalina y FO 6.

<b>Combustible</b>	$T_b$ (K)	$T_{AI}$ (K)
C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	496.6 <sup>a</sup>	523.15 <sup>b</sup>
FO 6 <sup>c</sup>	453.15	680.15

<sup>a</sup> NIST Chemistry WebBook, SRD 69. [En línea]  
<<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=decalin&Units=SI>>  
[consulta: 17 de Marzo 2015], a 200 kPa.

<sup>b</sup> Sigma-Aldrich, Catalog. [En línea]  
<<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/d251?lang=es&region=CL>> [consulta: 17 de Marzo 2015].

<sup>c</sup> COPEC, Petróleo Combustible N° 6. [En línea]  
<<http://ww2.copec.cl/combustibles/products/combustible-n5-n6>>  
[consulta: 17 de Marzo 2015].

Para arrancar el reactor, se inyecta en la cámara de pre-mezclado una mezcla de GLP y aire con un  $\phi = 1.2$  y un flujo volumétrico total de 100 L/min (referenciado a 20 °C y 1 bar), y encendido a la salida del reactor.

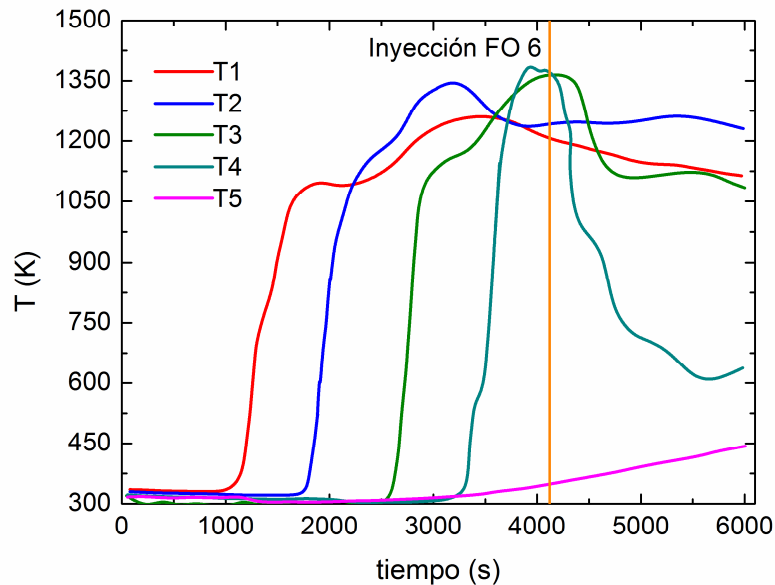


Figura 2.7. Temperaturas experimentales obtenidas durante un experimento con  $\phi = 1.3$ .

El GLP se controla mediante un controlador de flujo másico Aalborg (GFC 17). El suministro de aire es controlado utilizando una válvula de control de flujo de acción manual y el flujo volumétrico es leído usando un rotámetro. Luego, el flujo volumétrico total es cambiado a 135 L/min con un  $\phi = 0.8$ , generando un cambio de pendiente en el perfil térmico y temperaturas mayores. Después que el frente de combustión se mueve a la zona T4, se detiene el flujo de GLP, y la inyección cambia a aire caliente y FO 6. El muestreo del efluente es iniciado cuando la temperatura registrada en T3 se vuelve constante, aproximadamente 960 s después de la inyección de FO 6. Las temperaturas dentro del reactor durante una corrida típica son las que se muestran en la Figura 2.7 (la línea vertical representa el tiempo al cual es iniciada la inyección de FO 6). Esta información térmica axial, junto con las concentraciones de productos en los gases de escape, es utilizada en la comparación cualitativa del modelo.

Además, los datos de simulación son extraídos a lo largo del eje, y a lo largo del radio en una posición correspondiente al punto de muestreo. También, son realizados cálculos de equilibrio para un proceso adiabático a presión constante, usando CANTERA y el mecanismo de reacción agrupado desarrollado por Dagaut *et al.* (2013).

Por otro lado, con el propósito de caracterizar el funcionamiento del proceso experimental, se realizan cálculos de rendimientos de  $H_2$  y  $CO$ , y de la eficiencia de conversión de energía a syngas. La metodología de cómputo está basada en los trabajos de Dixon *et al.* (2008), Smith *et al.* (2013) y Toledo *et al.* (2016). Se utiliza decalina como compuesto modelo, cuya fórmula molecular es conocida ( $C_{10}H_{18}$ ). Luego, el cálculo del rendimiento de  $H_2$  simulado (*sim*), es realizado mediante la expresión:

$$\eta_{H_2, sim} = 100 \cdot \left[ \frac{2 \cdot \dot{N}_{H_2, sim}}{N_H \cdot \dot{N}_{C_{10}H_{18}}} \right] \quad (2.98)$$

En forma similar se define el rendimiento de CO simulado, con la relación:

$$\eta_{CO, sim} = 100 \cdot \left[ \frac{\dot{N}_{CO, sim}}{N_C \cdot \dot{N}_{C_{10}H_{18}}} \right] \quad (2.99)$$

donde  $\dot{N}_{H_2, sim}$ ,  $\dot{N}_{CO, sim}$  y  $\dot{N}_{C_{10}H_{18}}$  son flujos molares.  $N_H = 18$  y  $N_C = 10$  para decalina.

La eficiencia de conversión de energía a syngas (sólo  $H_2$  y CO) compara el contenido de energía química disponible como syngas a la energía química ligada en el combustible, y es evaluada según la ecuación:

$$\eta_{energía, sim} = 100 \cdot \left[ \frac{\dot{m}_{H_2, sim} \cdot LHV_{H_2} + \dot{m}_{CO, sim} \cdot LHV_{CO}}{\dot{m}_{C_{10}H_{18}} \cdot LHV_{C_{10}H_{18}}} \right] \quad (2.100)$$

donde  $\eta_{energía, sim}$  representa eficiencia de conversión energética a syngas simulada.  $\dot{m}_{H_2, sim}$ ,  $\dot{m}_{CO, sim}$  y  $\dot{m}_{C_{10}H_{18}}$  son flujos máxicos.  $LHV_{H_2} = 120$ <sup>3</sup>,  $LHV_{CO} = 10.1$ <sup>4</sup> y  $LHV_{C_{10}H_{18}} = 42.7$ <sup>5</sup> corresponden a poderes caloríficos inferiores en MJ/kg.

Finalmente, se explora el funcionamiento del reactor MPI en rangos no estudiados experimentalmente, mediante simulación basada en el compuesto modelo decalina. Para esto, se analiza el efecto de variar la velocidad de filtración, la razón de equivalencia, las pérdidas de calor, y el diámetro del relleno, sobre: la producción de  $H_2$  (base seca), el perfil de temperatura de combustión, además de los rendimientos de  $H_2$  y CO, y la eficiencia de conversión energética. Resultados preliminares de análisis de sensibilidad de estos parámetros utilizando el Modelo I, y considerando una variabilidad de  $\pm 10\%$ , muestran que la razón de equivalencia y la velocidad de ingreso de la mezcla gaseosa, tienen un efecto significativo sobre la producción de  $H_2$  (Gómez, 2015b).

<sup>3</sup> Lower and Higher Heating Values of Fuels. [En línea] <<http://hydrogen.pnl.gov/tools/lower-and-higher-heating-values-fuels>> [consulta: 26 de Junio 2016].

<sup>4</sup> Specht, Eckehard. Combustion Engineering, Energy Conversion. [En línea] <[http://www.uni-magdeburg.de/isut/TV/Download/Kapitel\\_3\\_Combustion\\_Engineering.pdf](http://www.uni-magdeburg.de/isut/TV/Download/Kapitel_3_Combustion_Engineering.pdf)> [consulta: 26 de Junio 2016].

<sup>5</sup> Gollis *et al.*, 1962.

# Modelo C-I. Reactor de combustión filtracional rica de lecho catalítico-inerte

## Capítulo 3

*Este capítulo describe un enfoque de modelación para el reactor de lecho combinado catalítico-inerte, en el cual se desarrollan las reacciones heterogéneas en el catalizador poroso y las reacciones homogéneas de reformado de oxidación parcial de los productos del craqueo y de decalina no craqueada. Se plantean las expresiones cinéticas que dan cuenta de los procesos reactivos. También, se detallan los parámetros y variables físicas. Además, se define la forma de realizar un estudio de simulación con el modelo descrito.*

### 3.1. Descripción del enfoque de modelación<sup>1</sup>

La siguiente descripción corresponde a una extensión del Modelo I, e integra el conocimiento desarrollado en modelación de combustión catalítica (Jodeiri *et al.*, 2012; Shahamiri y Wierzba, 2009, 2011; Groppi *et al.*, 1999; Hayes y Kolaczkowski, 1997) y en modelación de combustión en medio poroso (Mohamad, 2005; Toledo, 2005; Dixon *et al.*, 2008), para su aplicación a oxidación parcial de hidrocarburos complejos, tales como HFO, en reactores de medio poroso con una zona intermedia de craqueo catalítico-térmico (ver Figura 3.1). La idea de reactores de lechos porosos combinados o híbridos no es nueva y, ha sido aplicada recientemente, en la producción de syngas/H<sub>2</sub> mediante reformado autotérmico seco (DATR) de metano, utilizando un catalizador de esferas de alúmina recubiertas de Pt-Ru (Mujeebu, 2016; Horng *et al.*, 2012).

En el presente desarrollo, la zona catalítica intermedia está formada por esferas de alúmina porosas (soporte), recubiertas con un catalizador de craqueo catalítico fluidizado (FCC). En general, la presentación del catalizador en forma de esferas, es habitual en reactores de lecho fijo (Gallei *et al.*, 2008) y, en particular, la configuración de esferas porosas recubiertas con catalizador zeolítico (*zeolityc coating*), de acuerdo a la información científica y técnico-comercial, es representativa en catálisis heterogénea de hidrocarburos en lechos empacados (Jansen *et al.*, 1998; van der Puil *et al.*, 1999; Hedlund *et al.*, 2004; Öhrman *et al.*, 2005; Sivasankar, 2015). Por otro lado, las propiedades físico-químicas y mecanismos cinéticos del catalizador de FCC considerado en el Modelo C-I, se describen en la Sección 3.2.

---

<sup>1</sup> El Modelo C-I y algunos de sus resultados han sido publicados como: **J. Gómez**, J.P. Mmbaga, R.E. Hayes, M. Toledo, F. Gracia, "Modelling Hydrogen Production in a Catalytic-Inert Packed Bed Reactor by Rich Combustion of Heavy Fuel Oil", International Journal of Hydrogen Energy 2018, Vol. 43 (5), 2677-2688.

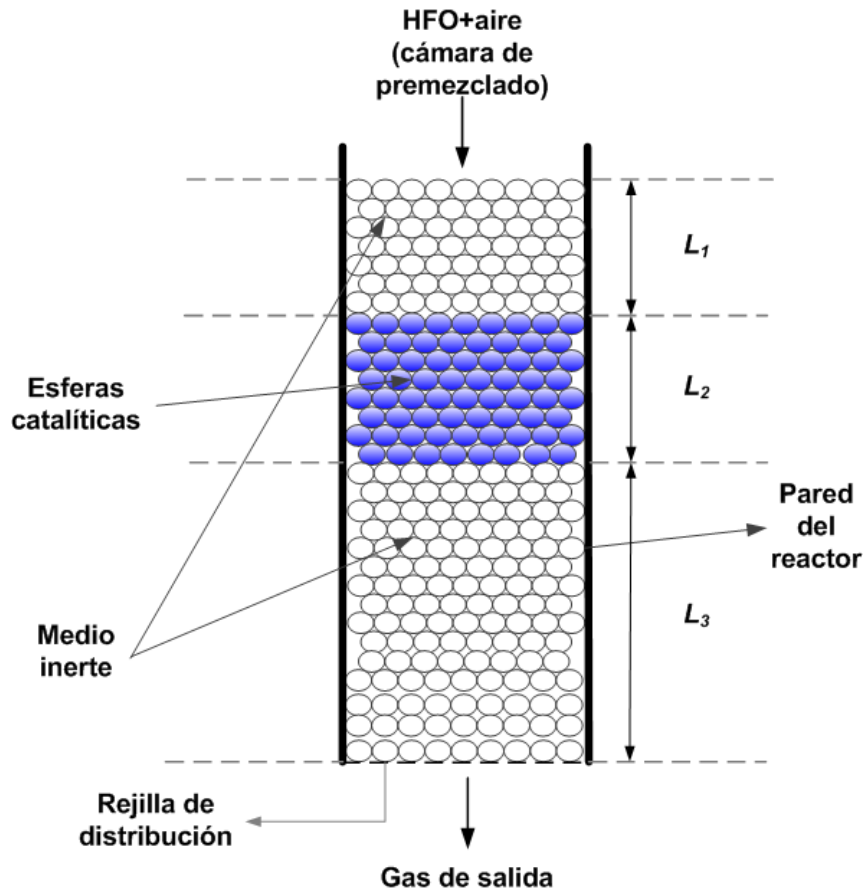


Figura 3.1. Diagrama esquemático del reactor con zonas internas.

El enfoque propuesto, corresponde a un modelo de reactor de lecho empacado heterogéneo 2D transiente, y permite representar la zona  $L_2$  basado en los desarrollos propuestos por Hayes y Kolaczowski sobre combustión catalítica (Hayes y Kolaczowski, 1997). Se utiliza una aproximación 2D debido a que el diámetro del reactor es mayor a 15 diámetros de partícula (Hayes y Kolaczowski, 1997). En la Figura 3.1 se observa un diagrama esquemático del reactor de lecho empacado. Una mezcla de combustible atomizado y aire precalentado ingresa al reactor empacado cilíndrico. La zona  $L_1$  está formada por medio inerte, que permite asegurar la vaporización total del combustible atomizado y mezclado con aire caliente, que viene de la zona de premezcla (Pastore y Mastorakos, 2010, 2011). La zona  $L_2$  corresponde al tramo donde ocurren las reacciones de craqueo catalítico-térmico, y el tramo inerte siguiente  $L_3$ , es la zona donde se desarrollan las reacciones de oxidación parcial de los productos del craqueo y del exceso de combustible.

El Modelo C-I se desarrolla considerando varios supuestos que permiten su posterior resolución matemática. Se utilizan argumentos validados en modelación de reactores catalíticos de lecho empacado (Shahmiri y Wierzba, 2011; Salomons *et al.*,

2004) y en modelación de combustión en medio poroso inerte (Howell *et al.*, 1996). Se detallan a continuación:

- (1) Se considera que inicialmente la fase sólida y la mezcla gaseosa, se encuentran precalentados a la temperatura definida por un perfil de temperatura establecido mediante combustión con GLP. El perfil térmico inicial es una condición necesaria para la vaporización y autoignición del combustible líquido inyectado (HFO). Las composiciones son uniformes en el dominio de cálculo. Los flujos térmicos y másicos son nulos al final de  $L_3$ .
- (2) La fracción de  $L_1$  donde la mezcla fluida se encuentra en fase gas, se establece considerando la temperatura de ebullición del combustible, y se supone cambio de fase instantáneo comparado con la escala de tiempo del proceso, al considerar reducido tamaño de gotas al principio de  $L_1$ .
- (3) En la zona  $L_2$ , los reactantes en fase gas difunden desde el fluido bulto a la superficie catalítica donde ellos son adsorbidos y reaccionan (Shahamiri y Wierzba, 2011).
- (4) Los tres modos de transferencia de calor (conducción, convección y radiación) contribuyen en conjunto al transporte de calor dentro del reactor (Shahamiri y Wierzba, 2011).
- (5) El gas y el sólido no están en equilibrio térmico local. Por lo tanto, se consideran ecuaciones de energía separadas para cada fase (Shahamiri y Wierzba, 2011).
- (6) La transferencia de calor por radiación en la fase gas se considera despreciable en comparación a la radiación del sólido. O sea, el gas dentro de los poros puede ser tratado como transparente (Howell *et al.*, 1996).
- (7) El modelo considera que las propiedades termofísicas de las especies gaseosas y del sólido son función de la temperatura; sin embargo, otras propiedades de la fase sólida, como densidad y emisividad, son valores constantes (Shahamiri y Wierzba, 2011).
- (8) El cálculo del factor de eficacia se aproxima considerando un módulo de Thiele generalizado para reacción isotérmica de primer orden (Salomons *et al.*, 2004).
- (9) Los parámetros termofísicos del sólido en la zona  $L_2$  se suponen iguales a los del soporte (esferas de alúmina), considerando que una carga típica de catalizador (zeolita) es menor o igual a 1.0% (van der Puil *et al.*, 1999).

A continuación se describe el modelo heterogéneo 2D transiente y axisimétrico, para representar la zona  $L_2$  del reactor de lecho empacado, considerando sistema multicomponente y aproximación Fickiana. El flujo dentro del reactor se supone laminar. Para esta deducción, también se utiliza la sección anular  $\Delta V$  dentro del lecho empacado, que se muestra en la Figura 2.2.

En general, la siguiente descripción del Modelo C-I sigue un desarrollo similar al Modelo I, por lo tanto, en este apartado sólo se detallarán los aspectos diferenciadores y que permiten una extensión del Modelo I. Los aspectos no mencionados son idénticos a lo descrito en la Sección 2.1.



**Ecuación de balance de masa para el componente i en el fluido**

El balance de masa por componente dentro del volumen de control  $\Delta V$  conduce a:

$$\begin{aligned}
 & [Masa\ entra]_i - [Masa\ sale]_i - \left[ \begin{array}{c} Masa\ reaccionada \\ en\ reacción \\ homogénea \end{array} \right]_i \\
 & - \left[ \begin{array}{c} Masa\ en\ transporte\ a \\ superficie\ de \\ catalizador \end{array} \right]_i = \left[ \begin{array}{c} Velocidad\ de \\ cambio\ de \\ masa \end{array} \right]_i
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

El cuarto término del lado izquierdo de la Ec. (3.1) se plantea como:

***Transporte de masa hacia la superficie catalítica***

$$k_{m,i} \Delta S \cdot \rho_f (w_{i,f} - w_{i,s}) \tag{3.2}$$

Considerando que, la similitud indicada anteriormente aplica a los restantes términos de la Ec. (3.1), resulta el siguiente balance:

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r D_{er} \rho_f \frac{\partial w_{i,f}}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( D_{ea} \rho_f \frac{\partial w_{i,f}}{\partial z} \right) - (-R_i)_H \phi \\
 & - k_{m,i} a_v \cdot \rho_f (w_{i,f} - w_{i,s}) = \rho_f \left( \frac{\partial w_{i,f}}{\partial t} + u_r \frac{\partial w_{i,f}}{\partial r} + u_z \frac{\partial w_{i,f}}{\partial z} \right) \quad , \quad (i = 1, \dots, N_f)
 \end{aligned} \tag{3.3}$$

donde  $k_{m,i}$  es el coeficiente de transferencia de masa de la especie i. Aquí,  $(-R_i)_H$  describe las cinéticas de POR de decalina presentadas en la Sección 2.2, y aquellas de los productos del craqueo que se detallan en la Sección 3.3.

El significado de los términos de la Ec. (3.1) no cambia, sólo se agrega que el cuarto término del lado izquierdo, corresponde al transporte de masa hacia la superficie catalítica.

**Ecuación de balance de masa para el componente i en el sólido**

El balance de masa para el componente i en el catalizador sólido, queda dado por:

$$\left[ \begin{array}{c} \text{Masa transportada} \\ \text{a superficie de catalizador} \end{array} \right]_i - \left[ \begin{array}{c} \text{Masa reaccionada} \\ \text{en reacción catalítica} \end{array} \right]_i = 0 \quad (3.4)$$

Corresponde a un balance entre transferencia de masa y velocidad de reacción en estado estacionario ocurriendo sobre la superficie del catalizador. En términos de  $\Delta S$  y  $\Delta V$ , y utilizando la definición de  $a_v$ , el balance sigue como:

$$k_{m,i} \Delta S \cdot \rho_f (w_{i,f} - w_{i,s}) = \eta (-R_i)_s \Delta V \rho_s (1 - \phi) \quad (3.5)$$

$$k_{m,i} a_v \cdot \rho_f (w_{i,f} - w_{i,s}) = \eta (-R_i)_s \rho_s (1 - \phi) \quad , (i = 1, \dots, N_f)$$

Aquí  $\eta$  es el factor de eficacia,  $(-R_i)_s$  es la velocidad de reacción de la especie  $i$  en condiciones de la superficie externa del catalizador, y  $\rho_s$  es la densidad del sólido.

### **Ecuación de balance de energía para el fluido**

El balance que resulta corresponde a la Ec. (2.21) del Modelo I. En este caso, el calor de reacción  $\Delta H_{R,j}$  incluye tanto los aportes energéticos de las reacciones homogéneas de decalina, como de los productos del craqueo.

### **Ecuación de balance de energía para el sólido**

El balance de energía dentro del volumen de control  $\Delta V$  conduce a:

$$\left[ \begin{array}{c} \text{Velocidad de} \\ \text{adición de calor} \\ \text{por conducción} \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{c} \text{Calor por reacción} \\ \text{heterogénea} \end{array} \right] \quad (3.6)$$

$$+ \left[ \begin{array}{c} \text{Intercambio de calor} \\ \text{entre sólido y fluido} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{c} \text{Velocidad de} \\ \text{cambio de entalpía} \end{array} \right]$$

El segundo término del lado izquierdo de la Ec. (3.6) se plantea como:

### **Calor por reacción heterogénea**

$$-2\pi r \Delta r \Delta z \cdot \rho_s (1 - \phi) \cdot \sum_{j=1}^{N_s} \eta \Delta H_{R,j} (-R_j)_s \quad (3.7)$$

Considerando la similitud con el Modelo I, que aplica a los restantes términos de la Ec. (3.6), resulta el siguiente balance:

$$\begin{aligned} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r k'_{rs} \frac{\partial T_s}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( k'_{as} \frac{\partial T_s}{\partial z} \right) - \rho_s (1 - \phi) \cdot \sum_{j=1}^{N_s} \eta \Delta H_{R,j} (-R_j)_s \\ + h_{fs} a_v (T_f - T_s) = (1 - \phi) \rho_s c_{ps} \frac{\partial T_s}{\partial t} \end{aligned} \quad (3.8)$$

El significado de los términos de la Ec. (3.8) no se modifica, sólo se agrega que el tercer término del lado izquierdo, corresponde al calor por reacción heterogénea debido al craqueo de decalina.

Por otro lado, la descripción del flujo en el medio poroso y las condiciones de borde, no cambian respecto al Modelo I. En cuanto a las condiciones iniciales, se agrega que las fracciones máxicas iniciales de las especies en la fase sólida, corresponden a las mismas en la fase gaseosa. Luego, el conjunto de condiciones iniciales queda definido como:

En  $t = 0$ :

$$\begin{aligned} T_f(r, z) = T_{f0}(z) \quad ; \quad T_s(r, z) = T_{s0}(z) \quad ; \quad w_{i,f}(r, z) = w_{i,f0} \quad ; \\ w_{i,s}(r, z) = w_{i,f0} \quad ; \quad \mathbf{u}(r, z) = (0, v_s) \end{aligned}$$

En relación a las ecuaciones constitutivas, se mantienen las mismas definiciones que en el Modelo I. Sólo se agregan las siguientes:

### ***Coefficiente de transferencia de masa fluido/ sólido***

El coeficiente de transferencia de masa en lecho empacado, se calcula utilizando la correlación de Wakao y Kagueli (1982):

$$Sh = \frac{k_{m,i} D_p}{D_{im}} = 2 + 1.1 Sc^{1/3} Re_b^{0.6} \quad (3.9)$$

Los números de Schmidt y Reynolds, son definidos como:

$$Sc = \frac{\mu}{\rho_f D_{im}} \quad y \quad Re_b = \frac{D_p \rho_f v_s}{\mu} \quad (3.10)$$

### **Factor de eficacia generalizado para reacción isotérmica de primer orden**

En este caso, las soluciones para geometría plana, cilíndrica y esférica dan esencialmente la misma respuesta (Hayes y Mmbaga, 2013; Salomons *et al.*, 2004). Por lo anterior, se utilizará la ecuación de placa plana como sugiere Salomons *et al.* (2004):

$$\eta = \frac{\tanh(\phi_T)}{\phi_T} \quad (3.11)$$

El módulo de Thiele generalizado para reacción de primer orden se define como:

$$\phi_T = L_C \sqrt{\frac{k_V}{D_{\text{eff}}}} \quad (3.12)$$

La longitud característica del pellet catalítico,  $L_C$ , se define como el volumen dividido por el área superficial. La constante cinética de primer orden  $k_V$  ( $s^{-1}$ ) para el craqueo de decalina corresponde a la constante cinética intrínseca  $k_1$ , de acuerdo al esquema reactivo de la Figura 3.3. La difusividad efectiva  $D_{\text{eff}}$  se calcula usando un modelo de poro paralelo y considerando que la difusión Knudsen es dominante (Salomons *et al.*, 2004). El coeficiente de difusión Knudsen ( $m^2/s$ ) es:

$$D_K = 97 \cdot r_p \left( \frac{T_f}{M} \right)^{0.5} \quad (3.13)$$

donde  $r_p$  es el radio de poro equivalente (m),  $T_f$  la temperatura de la mezcla gaseosa (K) y  $M$  la masa molar de decalina (g/mol). Luego, la difusividad efectiva se calcula como:

$$D_{\text{eff}} = \frac{D_K \varepsilon}{\tau} \quad (3.14)$$

donde  $\varepsilon$  es la porosidad del catalizador y  $\tau$  es el factor de tortuosidad. Satterfield (1970) sugiere un valor de 4 para el factor de tortuosidad para pellets catalíticos típicos.

### **3.2. Mecanismos cinéticos del craqueo de decalina**

Esta Tesis propone utilizar la información de modelación cinética disponible para el craqueo catalítico-térmico de decalina sobre zeolitas en condiciones FCC industriales, según el estudio de Al-Sabawi y de Lasa (2010), con la finalidad de aproximar el comportamiento cinético del craqueo de HFO en la zona  $L_2$ . Se selecciona este estudio considerando dos características relevantes: entrega información detallada de las cinéticas heterogéneas globales del craqueo de decalina para el catalizador y condiciones de proceso requeridas, y utiliza un enfoque de modelación cinética basada en agrupación de los productos formados a partir de la conversión de decalina, permitiendo plantear en este desarrollo, compuestos modelos representativos de cada grupo de productos.

Al-Sabawi y de Lasa (2010) utilizan dos catalizadores FCC estándar, que denominan CAT-LC (*Large crystallite*) y CAT-SC (*Small crystallite*), y que contienen cristallitos de zeolita USY (faujasita ultraestable) comercial (*Tosoh Corporation*) de diámetros 0.9  $\mu\text{m}$  y 0.4  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Los autores reportan la información cinética completa para conversión catalítica sobre CAT-LC, por lo cual se selecciona como catalizador representativo de la zona  $L_2$ . En la Tabla 3.1 se muestran las propiedades del catalizador CAT-LC. La preparación de ambos catalizadores FCC, y su caracterización referida a acidez, propiedades estructurales y reactividad, se encuentran en el trabajo de Tonetto *et al.* (2004).

Tabla 3.1. Propiedades del catalizador FCC denominado CAT-LC. Modificado desde Al-Sabawi y de Lasa (2010).

<i>Propiedad</i>	<i>Valor</i>
Contenido de zeolita (%)	29
Tamaño de celda unitaria (Å)	24.28
Área superficial BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	197
Área superficial externa ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	20
Tamaño de cristalito ( $\mu\text{m}$ )	0.9
Densidad de cristalito ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	825
Razón de sitios Brønsted/Lewis a 100°C	1

Por otro lado, la Tabla 3.2 muestra los grupos de productos hidrocarbonados, así como sus rendimientos y selectividades, los cuáles se obtienen en experiencias de craqueo catalítico llevadas a 550°C y 7 segundos de tiempo de reacción, usando CAT-

LC y CAT-SC (Al-Sabawi y de Lasa, 2010). Esta información se utiliza posteriormente para definir los compuestos modelos del craqueo de decalina.

Tabla 3.2. Rendimientos y selectividades de productos del craqueo de decalina (Al-Sabawi y de Lasa, 2010).

Products	CAT-LC		CAT-SC	
	Yield (wt%)	Selectivity (%)	Yield (wt%)	Selectivity (%)
<b>C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> compounds</b>				
LG (methane, ethane, propane)	0.22	0.84	0.15	0.68
Ethene	0.62	2.32	0.39	1.75
Propene	2.68	10.13	1.83	8.16
C <sub>4</sub> Olefins	0.94	3.57	0.79	3.55
C <sub>4</sub> Paraffins	3.45	13.03	2.73	12.22
C <sub>5</sub> Olefins	0.21	0.78	0.18	0.79
C <sub>5</sub> Paraffins	1.76	6.66	1.44	6.42
C <sub>5</sub> Naphthenes	0.65	2.49	0.55	2.46
C <sub>6</sub> Olefins	0.04	0.14	0.04	0.16
C <sub>6</sub> Paraffins	0.64	2.41	0.58	2.61
C <sub>6</sub> Naphthenes	1.73	6.53	1.69	7.53
Benzene	0.72	2.72	2.28	7.91
C <sub>7</sub> Olefins	0.00	0.01	0.01	0.03
C <sub>7</sub> Paraffins	0.17	0.64	0.16	0.70
C <sub>7</sub> Naphthenes	1.25	4.71	1.30	5.80
Toluene	1.83	6.90	1.11	4.98
<b>C<sub>8</sub> Compounds</b>				
C <sub>8</sub> Olefins	0.06	0.22	0.06	0.26
C <sub>8</sub> Naphthenes	0.19	0.72	0.18	0.82
C <sub>8</sub> Aromatics	1.61	6.07	1.11	4.96
<b>C<sub>9</sub> Compounds</b>				
C <sub>9</sub> Naphthenes	0.33	1.25	0.35	1.58
C <sub>9</sub> Aromatics	1.01	3.83	0.85	3.78
C <sub>9</sub> Naphtheno-aromatics	0.15	0.57	0.15	0.65
<b>C<sub>10</sub> Compounds</b>				
Cis-decalin	28.15	-	29.50	-
Trans-decalin	45.38	-	48.13	-
Isomers	0.38	1.44	0.42	1.88
RON <sup>a</sup>	0.10	0.36	0.12	0.53
ROA <sup>b</sup>	0.53	1.99	0.56	2.50
Unsaturated decalin	0.11	0.40	0.09	0.42
C <sub>10</sub> Naphtheno-Aromatics	1.29	4.86	1.31	5.87
Naphthalene	1.06	3.99	0.87	3.87
<b>C<sub>11</sub> Compounds</b>				
Methyl-decalin	0.10	0.39	0.12	0.52
C <sub>11</sub> Naphtheno-aromatics	0.17	0.64	0.17	0.74
Methyl-naphthalene	0.79	2.98	0.60	2.67

<sup>a</sup> RON=ring-opened products (naphthenes).

<sup>b</sup> ROA=ring-opened products (aromatics).

Los productos RON y ROA son especies C<sub>10</sub> que han experimentado apertura de un solo anillo. Estos compuestos se muestran en la Figura 3.2.

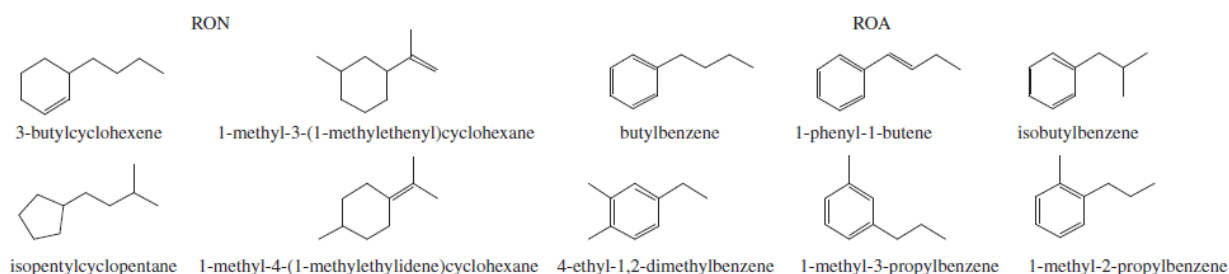


Figura 3.2. Compuestos RON y ROA obtenidos vía apertura de anillo de decalina (Al-Sabawi y de Lasa, 2010).

Con fines de modelación cinética los productos de reacción formados durante la conversión de decalina, se clasifican en cinco grupos (Al-Sabawi y de Lasa, 2010):

- i. Productos del craqueo - olefinas (CPO). Olefinas que provienen de la apertura de anillo y craqueo de una molécula de decalina. Consisten de naftenos monocíclicos insaturados C<sub>10</sub> (RON).
- ii. Productos del craqueo – parafinas (CPP). Naftenos monocíclicos saturados C<sub>10</sub>, así como naftenos y parafinas con un número menor de carbonos que decalina producidos vía reacciones de transferencia de hidrógeno involucrando compuestos CPO.
- iii. Isómeros (ISO). Incluyen todas las estructuras bicíclicas C<sub>10</sub>.
- iv. Productos aromáticos (AP). Consisten de todos los nafteno-aromáticos bicíclicos C<sub>10</sub> y compuestos aromáticos así como productos aromáticos de anillo abierto (ROA).
- v. Productos pesados (HP). Corresponde a todas las especies nafténicas y aromáticas que tienen más de 10 átomos de carbono.

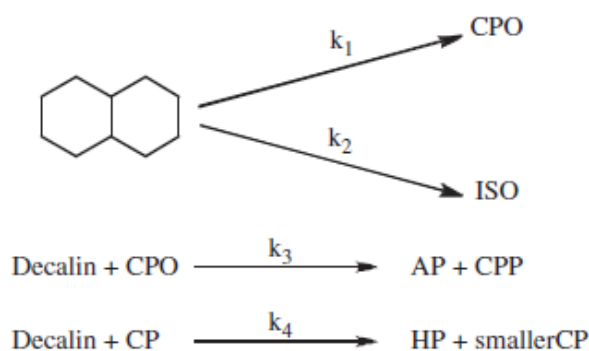


Figura 3.3. Modelo de conversión catalítica de decalina (Al-Sabawi y de Lasa, 2010).

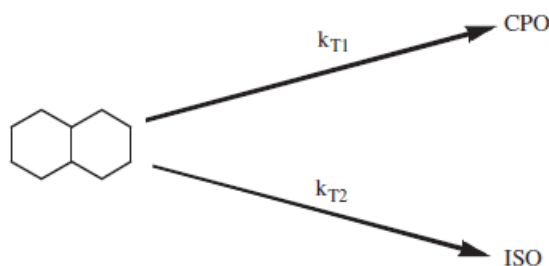


Figura 3.4. Modelo de conversión térmica de decalina (Al-Sabawi y de Lasa, 2010).

Los productos i-v se generan por craqueo catalítico y/o craqueo térmico de acuerdo a los modelos de conversión que se observan en las Figuras. 3.3 y 3.4. La

clasificación CP (productos del craqueo) agrupa todos los compuestos de los grupos CPO y CPP. Las constantes cinéticas intrínsecas catalíticas y térmicas  $k_i$  cambian con la temperatura del reactor  $T_f$ , siguiendo una ecuación tipo-Arrhenius re-parametrizada (Al-Sabawi y de Lasa, 2010):

$$k_i = k_{i0} \exp\left(\frac{-E_i}{R_g} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_{AV}}\right)\right) \quad (3.15)$$

donde  $E_i$  representa la energía de activación,  $k_{i0}$  el factor pre-exponencial, y  $T_{AV}$  la temperatura de centrado definida como la temperatura promedio usada en los experimentos de reacción (500°C). En cuanto a la constante de adsorción de cada especie  $i$ , esta se evalúa de acuerdo a la expresión (Al-Sabawi y de Lasa, 2010):

$$K_i = K_{i0} \exp\left(\frac{-\Delta H_i}{R_g T_f}\right) \quad (3.16)$$

donde  $K_{i0}$  es el factor pre-exponencial con unidades  $m^3/(kg \text{ de catalizador})$  y  $\Delta H_i$  el calor de adsorción en  $kJ/mol$ .

El modelo presentado en la Figura 3.3 considera las reacciones primarias de decalina, que incluyen: (1) apertura de anillo/craqueo protolítico, (2) isomerización, (3) transferencia de hidrógeno, y (4) transalquilación/alquilación. Las reacciones (1) y (2) se modelan por cinéticas de primer orden debido a que este tipo de reacciones son unimoleculares; las reacciones (3) y (4) se modelan por cinéticas de segundo orden, porque en estos mecanismos están involucradas dos moléculas adsorbidas (Al-Sabawi y de Lasa, 2010). Por otro lado, los autores determinan a través de experiencias de craqueo térmico de decalina, que los productos por esta vía se forman principalmente por apertura de anillo/craqueo e isomerización, lo que queda representado en el modelo de la Figura 3.4. Las cinéticas en este último caso son de primer orden. Además, consideran una representación Langmuir-Hinselwood (L-H) para la adsorción de especies sobre los sitios activos del catalizador, y que aplica ley de gas ideal. Por último, el modelo desprecia la desactivación del catalizador por deposición de coque sobre la superficie del catalizador.

Basado en las cinéticas desarrolladas por Al-Sabawi y de Lasa (2010), que corresponden a las Ecs. (7), (12), (14), (16), (18) y (20) de su trabajo, y la simplificación de la representación L-H indicada por los autores, se proponen aquí las siguientes expresiones cinéticas para las reacciones heterogéneas que ocurren en la fase sólida de  $L_2$ :



$$(-R_{C_{10}H_{18}})_S = \frac{\rho_f}{\rho_s} \left\{ \rho_{cr} \left[ K_{C_{10}H_{18}} (k_1 + k_2) w_{C_{10}H_{18}} + \frac{\rho_{cr} K_{C_{10}H_{18}} K_{CPO} (k_3 + k_4) w_{C_{10}H_{18}} w_{CPO}}{(1 + \rho_{cr} K_{CPO} w_{CPO})^2} \right] + (k_{T1} + k_{T2}) w_{C_{10}H_{18}} \right\} \quad (3.17)$$

$$(-R_{CPO})_S = \frac{\rho_f}{\rho_s} \left\{ \rho_{cr} \left[ v_{CPO} K_{C_{10}H_{18}} k_1 w_{C_{10}H_{18}} - \frac{\rho_{cr} K_{C_{10}H_{18}} K_{CPO} (k_3 + k_4) w_{C_{10}H_{18}} w_{CPO}}{(1 + \rho_{cr} K_{CPO} w_{CPO})^2} \right] + v_{CPO} k_{T1} w_{C_{10}H_{18}} \right\} \quad (3.18)$$

$$(-R_{ISO})_S = \frac{\rho_f}{\rho_s} \left\{ \rho_{cr} v_{ISO} K_{C_{10}H_{18}} k_2 w_{C_{10}H_{18}} + v_{CPO} k_{T2} w_{C_{10}H_{18}} \right\} \quad (3.19)$$

$$(-R_{CPP})_S = \frac{\rho_f}{\rho_s} \left\{ \frac{\rho_{cr}^2 v_{CPP} K_{C_{10}H_{18}} K_{CPO}}{(1 + \rho_{cr} K_{CPO} w_{CPO})^2} \cdot k_3 w_{C_{10}H_{18}} w_{CPO} \right\} \quad (3.20)$$

$$(-R_{AP})_S = \frac{\rho_f}{\rho_s} \left\{ \frac{\rho_{cr}^2 v_{AP} K_{C_{10}H_{18}} K_{CPO}}{(1 + \rho_{cr} K_{CPO} w_{CPO})^2} \cdot k_3 w_{C_{10}H_{18}} w_{CPO} \right\} \quad (3.21)$$

$$(-R_{HP})_S = \frac{\rho_f}{\rho_s} \left\{ \frac{\rho_{cr}^2 v_{HP} K_{C_{10}H_{18}} K_{CPO}}{(1 + \rho_{cr} K_{CPO} w_{CPO})^2} \cdot k_4 w_{C_{10}H_{18}} w_{CPO} \right\} \quad (3.22)$$

donde,

$$K_{C_{10}H_{18}} = K_{C_{10}H_{18},0} \exp\left(\frac{-\Delta H_{C_{10}H_{18}}}{R_g T_f}\right) \quad (3.23)$$

$$K_{CPO} = K_{CPO,0} \exp\left(\frac{-\Delta H_{CPO}}{R_g T_f}\right) \quad (3.24)$$

$$k_1 = k_{10} \exp\left(\frac{-E_1}{R_g} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_{AV}}\right)\right) \quad (3.25)$$

$$k_2 = k_{20} \exp\left(\frac{-E_2}{R_g} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_{AV}}\right)\right) \quad (3.26)$$

$$k_3 = k_{30} \exp\left(\frac{-E_3}{R_g} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_{AV}}\right)\right) \quad (3.27)$$

$$k_4 = k_{40} \exp\left(\frac{-E_4}{R_g} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_{AV}}\right)\right) \quad (3.28)$$

$$k_{T1} = k_{T10} \exp\left(\frac{-E_{T1}}{R_g} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_{AV}}\right)\right) \quad (3.29)$$

$$k_{T2} = k_{T20} \exp\left(\frac{-E_{T2}}{R_g} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_{AV}}\right)\right) \quad (3.30)$$

$$v_{CPO} = \frac{M_{CPO}}{M_{C_{10}H_{18}}}, v_{ISO} = \frac{M_{ISO}}{M_{C_{10}H_{18}}}, v_{CPP} = \frac{M_{CPP}}{M_{C_{10}H_{18}}}, v_{AP} = \frac{M_{AP}}{M_{C_{10}H_{18}}} \text{ y } v_{HP} = \frac{M_{HP}}{M_{C_{10}H_{18}}} \quad (3.31)$$

donde  $v$  es una razón de pesos moleculares.

De acuerdo a lo anterior, y en condiciones ricas de combustible modelo, la etapa de craqueo de decalina generará una mezcla de los grupos de productos resultantes (CPO, CPP, ISO, AP y HP), y decalina no craqueada, que ingresarán a la zona  $L_3$  para ser sometidos a un proceso de POR en medio poroso inerte, con la finalidad de obtener syngas como producto de salida. El Modelo C-I considera que de cada uno de estos grupos de productos, se selecciona un compuesto representativo o modelo, para el cual se definirá un mecanismo cinético de POR. El criterio de selección del compuesto de cada grupo, se basa en el rendimiento y selectividad observados en la Tabla 3.2 y en indicaciones de Al-Sabawi y de Lasa para CPO (Al-Sabawi y de Lasa, 2010). Estas especies químicas se muestran en la Tabla 3.3.

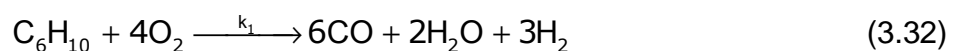
Tabla 3.3. Compuestos representativos del craqueo de decalina.

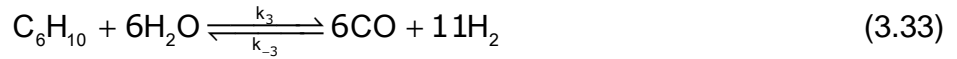
<b>Grupo</b>	<b>Compuesto (C)</b>
CPO	ciclohexeno (C1)
CPP	<i>n</i> -butano (C2)
ISO	<i>trans</i> -decalina (C3)
AP	naftaleno (C4)
HP	<i>metil</i> -naftaleno (C5)

### 3.3. Mecanismos cinéticos de POR de productos del craqueo

El mecanismo cinético de POR de decalina descrito en la Sección 2.2 aplica aquí, para representar el comportamiento cinético en fase homogénea de la fracción de decalina no craqueada proveniente de  $L_2$  y que ingresa a la zona  $L_3$ . Por otro lado, considerando que no han sido desarrollados aún modelos cinéticos químicos globales de la oxidación parcial y reformado de vapor para las especies C1 a C5 en medio poroso inerte, y bajo los argumentos señalados para decalina en el Capítulo 2, se plantea la hipótesis *que el comportamiento cinético de C1 a C5 sería posible aproximarlos mediante la información cinética disponible para metano*.

Luego, para las especies C1 a C5 se requiere determinar la relación combustible: oxígeno en condiciones de oxidación parcial, y con esta información realizar el balance de la estequiometría global. Como no se encuentra en literatura la modelación cinética semi-detallada de oxidación y pirólisis para los compuestos C1 a C5, no es posible determinar la relación combustible: oxígeno a partir de un balance global. Por lo tanto, se utiliza la razón molar que se obtuvo para decalina (1:6.5), que junto al oxígeno requerido para combustión completa de decalina calculado como indica Turns (2000), permite determinar un factor de reducción del oxígeno estequiométrico, cuyo valor es 0.45. Se propone utilizar este factor para cada hidrocarburo de la Tabla 3.3, con el cual obtener la relación combustible: oxígeno. Por otro lado, para la oxidación de monóxido de carbono y reacción *water gas shift* no hay diferencia con las estequiometrías y ecuaciones cinéticas desarrolladas para el modelo POR de decalina en el Capítulo 2. Considerando esto último, sólo se presenta el tratamiento para la oxidación parcial y reformado de vapor aplicado para los componentes C1 a C5. Basado en lo anterior, la propuesta estequiométrica para ciclohexeno (C1) es:





Usando las Ecs. (2.64) y (2.65) se obtienen las expresiones cinéticas para los componentes de la Ec. (3.32):

$$\left(-R_{\text{C}_6\text{H}_{10}}\right)_1 = k_1 M_{\text{C}_6\text{H}_{10}} \left(\frac{\rho_f}{M_{\text{C}_6\text{H}_{10}}}\right) \left(\frac{\rho_f}{M_{\text{O}_2}}\right) w_{\text{C}_6\text{H}_{10}} \cdot w_{\text{O}_2} \quad (3.34)$$

$$\left(-R_{\text{O}_2}\right)_{1,\text{C1}} = 4k_1 M_{\text{O}_2} \left(\frac{\rho_f}{M_{\text{C}_6\text{H}_{10}}}\right) \left(\frac{\rho_f}{M_{\text{O}_2}}\right) w_{\text{C}_6\text{H}_{10}} \cdot w_{\text{O}_2} \quad (3.35)$$

$$\left(+R_{\text{CO}}\right)_{1,\text{C1}} = -6k_1 M_{\text{CO}} \left(\frac{\rho_f}{M_{\text{C}_6\text{H}_{10}}}\right) \left(\frac{\rho_f}{M_{\text{O}_2}}\right) w_{\text{C}_6\text{H}_{10}} \cdot w_{\text{O}_2} \quad (3.36)$$

$$\left(+R_{\text{H}_2\text{O}}\right)_{1,\text{C1}} = -2k_1 M_{\text{H}_2\text{O}} \left(\frac{\rho_f}{M_{\text{C}_6\text{H}_{10}}}\right) \left(\frac{\rho_f}{M_{\text{O}_2}}\right) w_{\text{C}_6\text{H}_{10}} \cdot w_{\text{O}_2} \quad (3.37)$$

$$\left(+R_{\text{H}_2}\right)_{1,\text{C1}} = -3k_1 M_{\text{H}_2} \left(\frac{\rho_f}{M_{\text{C}_6\text{H}_{10}}}\right) \left(\frac{\rho_f}{M_{\text{O}_2}}\right) w_{\text{C}_6\text{H}_{10}} \cdot w_{\text{O}_2} \quad (3.38)$$

Utilizando las Ecs. (2.64) y (2.65) se obtienen las expresiones cinéticas para los componentes de la Ec. (3.33):

$$\begin{aligned} \left(+R_{\text{C}_6\text{H}_{10}}\right)_3 &= k_3 M_{\text{C}_6\text{H}_{10}} \left(\frac{\rho_f}{M_{\text{C}_6\text{H}_{10}}}\right) \left(\frac{\rho_f}{M_{\text{H}_2\text{O}}}\right) w_{\text{C}_6\text{H}_{10}} w_{\text{H}_2\text{O}} \\ &\quad - k_{-3} M_{\text{C}_6\text{H}_{10}} \left(\frac{\rho_f}{M_{\text{CO}}}\right) \left(\frac{\rho_f}{M_{\text{H}_2}}\right)^3 w_{\text{CO}} w_{\text{H}_2}^3 \end{aligned} \quad (3.39)$$

$$\begin{aligned} \left(+R_{\text{H}_2\text{O}}\right)_{3,\text{C1}} &= 6k_3 M_{\text{H}_2\text{O}} \left(\frac{\rho_f}{M_{\text{C}_6\text{H}_{10}}}\right) \left(\frac{\rho_f}{M_{\text{H}_2\text{O}}}\right) w_{\text{C}_6\text{H}_{10}} \cdot w_{\text{H}_2\text{O}} \\ &\quad - 6k_{-3} M_{\text{H}_2\text{O}} \left(\frac{\rho_f}{M_{\text{CO}}}\right) \left(\frac{\rho_f}{M_{\text{H}_2}}\right)^3 w_{\text{CO}} \cdot w_{\text{H}_2}^3 \end{aligned} \quad (3.40)$$

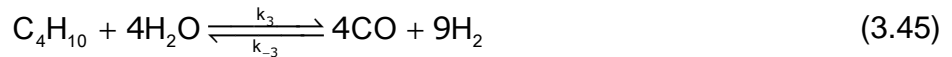
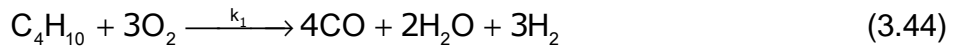
$$\begin{aligned}
(+R_{CO})_{3,C1} &= 6k_{-3}M_{CO} \left( \frac{\rho_f}{M_{CO}} \right) \left( \frac{\rho_f}{M_{H_2}} \right)^3 w_{CO} \cdot w_{H_2}^3 \\
&\quad - 6k_3M_{CO} \left( \frac{\rho_f}{M_{C_6H_{10}}} \right) \left( \frac{\rho_f}{M_{H_2O}} \right) w_{C_6H_{10}} \cdot w_{H_2O}
\end{aligned} \tag{3.41}$$

$$\begin{aligned}
(+R_{H_2})_{3,C1} &= 11k_{-3}M_{H_2} \left( \frac{\rho_f}{M_{CO}} \right) \left( \frac{\rho_f}{M_{H_2}} \right)^3 w_{CO} \cdot w_{H_2}^3 \\
&\quad - 11k_3M_{H_2} \left( \frac{\rho_f}{M_{C_6H_{10}}} \right) \left( \frac{\rho_f}{M_{H_2O}} \right) w_{C_6H_{10}} \cdot w_{H_2O}
\end{aligned} \tag{3.42}$$

Las cinéticas previas para ciclohexeno permiten definir la siguiente ecuación cinética:

$$(-R_{C_6H_{10}})_H = (-R_{C_6H_{10}})_1 + (+R_{C_6H_{10}})_3 \tag{3.43}$$

La propuesta estequiométrica para *n*-butano (C2) es:



Utilizando Ecs. (2.64) y (2.65) se obtienen las expresiones cinéticas para los componentes en Ec. (3.44):

$$(-R_{C_4H_{10}})_1 = k_1M_{C_4H_{10}} \left( \frac{\rho_f}{M_{C_4H_{10}}} \right) \left( \frac{\rho_f}{M_{O_2}} \right) w_{C_4H_{10}} \cdot w_{O_2} \tag{3.46}$$

$$(-R_{O_2})_{1,C2} = 3k_1M_{O_2} \left( \frac{\rho_f}{M_{C_4H_{10}}} \right) \left( \frac{\rho_f}{M_{O_2}} \right) w_{C_4H_{10}} \cdot w_{O_2} \tag{3.47}$$

$$(+R_{CO})_{1,C2} = -4k_1M_{CO} \left( \frac{\rho_f}{M_{C_4H_{10}}} \right) \left( \frac{\rho_f}{M_{O_2}} \right) w_{C_4H_{10}} \cdot w_{O_2} \tag{3.48}$$

$$\left(+R_{H_2O}\right)_{1,C2} = -2k_1 M_{H_2O} \left(\frac{\rho_f}{M_{C_4H_{10}}}\right) \left(\frac{\rho_f}{M_{O_2}}\right) w_{C_4H_{10}} \cdot w_{O_2} \quad (3.49)$$

$$\left(+R_{H_2}\right)_{1,C2} = -3k_1 M_{H_2} \left(\frac{\rho_f}{M_{C_4H_{10}}}\right) \left(\frac{\rho_f}{M_{O_2}}\right) w_{C_4H_{10}} \cdot w_{O_2} \quad (3.50)$$

Con las Ecs. (2.64) y (2.65) se obtienen las expresiones para los componentes de la Ec. (3.45):

$$\begin{aligned} \left(+R_{C_4H_{10}}\right)_3 &= k_3 M_{C_4H_{10}} \left(\frac{\rho_f}{M_{C_4H_{10}}}\right) \left(\frac{\rho_f}{M_{H_2O}}\right) w_{C_4H_{10}} w_{H_2O} \\ &\quad - k_{-3} M_{C_4H_{10}} \left(\frac{\rho_f}{M_{CO}}\right) \left(\frac{\rho_f}{M_{H_2}}\right)^3 w_{CO} w_{H_2}^3 \end{aligned} \quad (3.51)$$

$$\begin{aligned} \left(+R_{H_2O}\right)_{3,C2} &= 4k_3 M_{H_2O} \left(\frac{\rho_f}{M_{C_4H_{10}}}\right) \left(\frac{\rho_f}{M_{H_2O}}\right) w_{C_4H_{10}} \cdot w_{H_2O} \\ &\quad - 4k_{-3} M_{H_2O} \left(\frac{\rho_f}{M_{CO}}\right) \left(\frac{\rho_f}{M_{H_2}}\right)^3 w_{CO} \cdot w_{H_2}^3 \end{aligned} \quad (3.52)$$

$$\begin{aligned} \left(+R_{CO}\right)_{3,C2} &= 4k_{-3} M_{CO} \left(\frac{\rho_f}{M_{CO}}\right) \left(\frac{\rho_f}{M_{H_2}}\right)^3 w_{CO} \cdot w_{H_2}^3 \\ &\quad - 4k_3 M_{CO} \left(\frac{\rho_f}{M_{C_4H_{10}}}\right) \left(\frac{\rho_f}{M_{H_2O}}\right) w_{C_4H_{10}} \cdot w_{H_2O} \end{aligned} \quad (3.53)$$

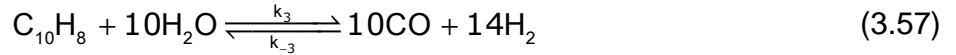
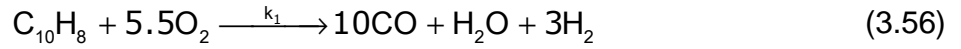
$$\begin{aligned} \left(+R_{H_2}\right)_{3,C2} &= 9k_{-3} M_{H_2} \left(\frac{\rho_f}{M_{CO}}\right) \left(\frac{\rho_f}{M_{H_2}}\right)^3 w_{CO} \cdot w_{H_2}^3 \\ &\quad - 9k_3 M_{H_2} \left(\frac{\rho_f}{M_{C_4H_{10}}}\right) \left(\frac{\rho_f}{M_{H_2O}}\right) w_{C_4H_{10}} \cdot w_{H_2O} \end{aligned} \quad (3.54)$$

Las cinéticas previas para *n*-butano permiten definir la siguiente ecuación cinética:

$$\left(-R_{C_4H_{10}}\right)_H = \left(-R_{C_4H_{10}}\right)_1 + \left(+R_{C_4H_{10}}\right)_3 \quad (3.55)$$

La propuesta estequiométrica y cinética asociada para *trans*-decalina ( $t-C_{10}H_{18}$ ) o C3 es idéntica como decalina. Por esta razón, no es repetida en esta sección.

La propuesta estequiométrica para naftaleno (C4) es:



Utilizando Ecs. (2.64) y (2.65) se obtienen las expresiones cinéticas para los componentes en Ec. (3.56):

$$\left(-R_{C_{10}H_8}\right)_1 = k_1 M_{C_{10}H_8} \left(\frac{\rho_f}{M_{C_{10}H_8}}\right) \left(\frac{\rho_f}{M_{O_2}}\right) w_{C_{10}H_8} \cdot w_{O_2} \quad (3.58)$$

$$\left(-R_{O_2}\right)_{1,C4} = 5.5k_1 M_{O_2} \left(\frac{\rho_f}{M_{C_{10}H_8}}\right) \left(\frac{\rho_f}{M_{O_2}}\right) w_{C_{10}H_8} \cdot w_{O_2} \quad (3.59)$$

$$\left(+R_{CO}\right)_{1,C4} = -10k_1 M_{CO} \left(\frac{\rho_f}{M_{C_{10}H_8}}\right) \left(\frac{\rho_f}{M_{O_2}}\right) w_{C_{10}H_8} \cdot w_{O_2} \quad (3.60)$$

$$\left(+R_{H_2O}\right)_{1,C4} = -k_1 M_{H_2O} \left(\frac{\rho_f}{M_{C_{10}H_8}}\right) \left(\frac{\rho_f}{M_{O_2}}\right) w_{C_{10}H_8} \cdot w_{O_2} \quad (3.61)$$

$$\left(+R_{H_2}\right)_{1,C4} = -3k_1 M_{H_2} \left(\frac{\rho_f}{M_{C_{10}H_8}}\right) \left(\frac{\rho_f}{M_{O_2}}\right) w_{C_{10}H_8} \cdot w_{O_2} \quad (3.62)$$

Con las Ecs. (2.64) y (2.65) se obtienen las expresiones para los componentes de la Ec. (3.57):

$$\begin{aligned} \left(+R_{C_{10}H_8}\right)_3 &= k_3 M_{C_{10}H_8} \left(\frac{\rho_f}{M_{C_{10}H_8}}\right) \left(\frac{\rho_f}{M_{H_2O}}\right) w_{C_{10}H_8} w_{H_2O} \\ &\quad - k_{-3} M_{C_{10}H_8} \left(\frac{\rho_f}{M_{CO}}\right) \left(\frac{\rho_f}{M_{H_2}}\right)^3 w_{CO} w_{H_2}^3 \end{aligned} \quad (3.63)$$

$$\begin{aligned}
(+R_{H_2O})_{3,C4} &= 10k_3 M_{H_2O} \left( \frac{\rho_f}{M_{C_{10}H_8}} \right) \left( \frac{\rho_f}{M_{H_2O}} \right) w_{C_{10}H_8} \cdot w_{H_2O} \\
&\quad - 10k_{-3} M_{H_2O} \left( \frac{\rho_f}{M_{CO}} \right) \left( \frac{\rho_f}{M_{H_2}} \right)^3 w_{CO} \cdot w_{H_2}^3
\end{aligned} \tag{3.64}$$

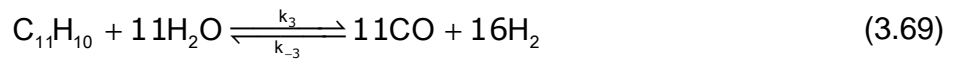
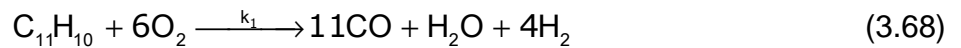
$$\begin{aligned}
(+R_{CO})_{3,C4} &= 10k_{-3} M_{CO} \left( \frac{\rho_f}{M_{CO}} \right) \left( \frac{\rho_f}{M_{H_2}} \right)^3 w_{CO} \cdot w_{H_2}^3 \\
&\quad - 10k_3 M_{CO} \left( \frac{\rho_f}{M_{C_{10}H_8}} \right) \left( \frac{\rho_f}{M_{H_2O}} \right) w_{C_{10}H_8} \cdot w_{H_2O}
\end{aligned} \tag{3.65}$$

$$\begin{aligned}
(+R_{H_2})_{3,C4} &= 14k_{-3} M_{H_2} \left( \frac{\rho_f}{M_{CO}} \right) \left( \frac{\rho_f}{M_{H_2}} \right)^3 w_{CO} \cdot w_{H_2}^3 \\
&\quad - 14k_3 M_{H_2} \left( \frac{\rho_f}{M_{C_{10}H_8}} \right) \left( \frac{\rho_f}{M_{H_2O}} \right) w_{C_{10}H_8} \cdot w_{H_2O}
\end{aligned} \tag{3.66}$$

Las cinéticas previas para naftaleno permiten definir la siguiente ecuación cinética:

$$(-R_{C_{10}H_8})_H = (-R_{C_{10}H_8})_1 + (+R_{C_{10}H_8})_3 \tag{3.67}$$

La propuesta estequiométrica para *metil*-naftaleno (C5) es:



Utilizando Ecs. (2.64) y (2.65) se obtienen las expresiones cinéticas para los componentes en Ec. (3.68):

$$(-R_{C_{11}H_{10}})_1 = k_1 M_{C_{11}H_{10}} \left( \frac{\rho_f}{M_{C_{11}H_{10}}} \right) \left( \frac{\rho_f}{M_{O_2}} \right) w_{C_{11}H_{10}} \cdot w_{O_2} \tag{3.70}$$

$$(-R_{O_2})_{1,C5} = 6k_1 M_{O_2} \left( \frac{\rho_f}{M_{C_{11}H_{10}}} \right) \left( \frac{\rho_f}{M_{O_2}} \right) w_{C_{11}H_{10}} \cdot w_{O_2} \tag{3.71}$$



$$(+R_{CO})_{1,C5} = -11k_1M_{CO} \left( \frac{\rho_f}{M_{C_{11}H_{10}}} \right) \left( \frac{\rho_f}{M_{O_2}} \right) w_{C_{11}H_{10}} \cdot w_{O_2} \quad (3.72)$$

$$(+R_{H_2O})_{1,C5} = -k_1M_{H_2O} \left( \frac{\rho_f}{M_{C_{11}H_{10}}} \right) \left( \frac{\rho_f}{M_{O_2}} \right) w_{C_{11}H_{10}} \cdot w_{O_2} \quad (3.73)$$

$$(+R_{H_2})_{1,C5} = -4k_1M_{H_2} \left( \frac{\rho_f}{M_{C_{11}H_{10}}} \right) \left( \frac{\rho_f}{M_{O_2}} \right) w_{C_{11}H_{10}} \cdot w_{O_2} \quad (3.74)$$

Con las Ecs. (2.64) y (2.65) se obtienen las expresiones para los componentes de la Ec. (3.69):

$$\begin{aligned} (+R_{C_{11}H_{10}})_3 &= k_3M_{C_{11}H_{10}} \left( \frac{\rho_f}{M_{C_{11}H_{10}}} \right) \left( \frac{\rho_f}{M_{H_2O}} \right) w_{C_{11}H_{10}} w_{H_2O} \\ &\quad - k_{-3}M_{C_{11}H_{10}} \left( \frac{\rho_f}{M_{CO}} \right) \left( \frac{\rho_f}{M_{H_2}} \right)^3 w_{CO} w_{H_2}^3 \end{aligned} \quad (3.75)$$

$$\begin{aligned} (+R_{H_2O})_{3,C5} &= 11k_3M_{H_2O} \left( \frac{\rho_f}{M_{C_{11}H_{10}}} \right) \left( \frac{\rho_f}{M_{H_2O}} \right) w_{C_{11}H_{10}} \cdot w_{H_2O} \\ &\quad - 11k_{-3}M_{H_2O} \left( \frac{\rho_f}{M_{CO}} \right) \left( \frac{\rho_f}{M_{H_2}} \right)^3 w_{CO} \cdot w_{H_2}^3 \end{aligned} \quad (3.76)$$

$$\begin{aligned} (+R_{CO})_{3,C5} &= 11k_{-3}M_{CO} \left( \frac{\rho_f}{M_{CO}} \right) \left( \frac{\rho_f}{M_{H_2}} \right)^3 w_{CO} \cdot w_{H_2}^3 \\ &\quad - 11k_3M_{CO} \left( \frac{\rho_f}{M_{C_{11}H_{10}}} \right) \left( \frac{\rho_f}{M_{H_2O}} \right) w_{C_{11}H_{10}} \cdot w_{H_2O} \end{aligned} \quad (3.77)$$

$$\begin{aligned} (+R_{H_2})_{3,C5} &= 16k_{-3}M_{H_2} \left( \frac{\rho_f}{M_{CO}} \right) \left( \frac{\rho_f}{M_{H_2}} \right)^3 w_{CO} \cdot w_{H_2}^3 \\ &\quad - 16k_3M_{H_2} \left( \frac{\rho_f}{M_{C_{11}H_{10}}} \right) \left( \frac{\rho_f}{M_{H_2O}} \right) w_{C_{11}H_{10}} \cdot w_{H_2O} \end{aligned} \quad (3.78)$$

Las cinéticas previas para *metil*-naftaleno permiten definir la siguiente ecuación cinética:

$$\left(-R_{C_{11}H_{10}}\right)_H = \left(-R_{C_{11}H_{10}}\right)_1 + \left(+R_{C_{11}H_{10}}\right)_3 \quad (3.79)$$

Con la finalidad de resumir toda la información cinética sobre las reacciones homogéneas que ocurren en la zona  $L_3$ , las cinéticas previas para decalina y productos del craqueo C1 a C5, se definen las siguientes ecuaciones para cada componente:

$$\left(-R_{C_{10}H_{18}}\right)_H = \left(-R_{C_{10}H_{18}}\right)_1 + \left(+R_{C_{10}H_{18}}\right)_3 \quad (2.86)$$

$$\left(-R_{C_6H_{10}}\right)_H = \left(-R_{C_6H_{10}}\right)_1 + \left(+R_{C_6H_{10}}\right)_3 \quad (3.43)$$

$$\left(-R_{C_4H_{10}}\right)_H = \left(-R_{C_4H_{10}}\right)_1 + \left(+R_{C_4H_{10}}\right)_3 \quad (3.55)$$

$$\left(-R_{t-C_{10}H_{18}}\right)_H = \left(-R_{t-C_{10}H_{18}}\right)_1 + \left(+R_{t-C_{10}H_{18}}\right)_3 \quad (3.80)$$

$$\left(-R_{C_{10}H_8}\right)_H = \left(-R_{C_{10}H_8}\right)_1 + \left(+R_{C_{10}H_8}\right)_3 \quad (3.67)$$

$$\left(-R_{C_{11}H_{10}}\right)_H = \left(-R_{C_{11}H_{10}}\right)_1 + \left(+R_{C_{11}H_{10}}\right)_3 \quad (3.79)$$

$$\begin{aligned} \left(-R_{O_2}\right)_H = & \left(-R_{O_2}\right)_1 + \left(+R_{O_2}\right)_2 + \\ & \left(-R_{O_2}\right)_{1,C1} + \left(+R_{O_2}\right)_{2,C1} + \\ & \left(-R_{O_2}\right)_{1,C2} + \left(+R_{O_2}\right)_{2,C2} + \\ & \left(-R_{O_2}\right)_{1,C3} + \left(+R_{O_2}\right)_{2,C3} + \\ & \left(-R_{O_2}\right)_{1,C4} + \left(+R_{O_2}\right)_{2,C4} + \\ & \left(-R_{O_2}\right)_{1,C5} + \left(+R_{O_2}\right)_{2,C5} \end{aligned} \quad (3.81)$$

$$\begin{aligned}
(-R_{CO})_H &= (+R_{CO})_1 + (+R_{CO})_2 + (+R_{CO})_3 + (+R_{CO})_4 + \\
&\quad (+R_{CO})_{1,C1} + (+R_{CO})_{2,C1} + (+R_{CO})_{3,C1} + (+R_{CO})_{4,C1} + \\
&\quad (+R_{CO})_{1,C2} + (+R_{CO})_{2,C2} + (+R_{CO})_{3,C2} + (+R_{CO})_{4,C2} + \\
&\quad (+R_{CO})_{1,C3} + (+R_{CO})_{2,C3} + (+R_{CO})_{3,C3} + (+R_{CO})_{4,C3} + \\
&\quad (+R_{CO})_{1,C4} + (+R_{CO})_{2,C4} + (+R_{CO})_{3,C4} + (+R_{CO})_{4,C4} + \\
&\quad (+R_{CO})_{1,C5} + (+R_{CO})_{2,C5} + (+R_{CO})_{3,C5} + (+R_{CO})_{4,C5}
\end{aligned} \tag{3.82}$$

$$\begin{aligned}
(-R_{H_2O})_H &= (+R_{H_2O})_1 + (+R_{H_2O})_3 + (+R_{H_2O})_4 + \\
&\quad (+R_{H_2O})_{1,C1} + (+R_{H_2O})_{3,C1} + (+R_{H_2O})_{4,C1} + \\
&\quad (+R_{H_2O})_{1,C2} + (+R_{H_2O})_{3,C2} + (+R_{H_2O})_{4,C2} + \\
&\quad (+R_{H_2O})_{1,C3} + (+R_{H_2O})_{3,C3} + (+R_{H_2O})_{4,C3} + \\
&\quad (+R_{H_2O})_{1,C4} + (+R_{H_2O})_{3,C4} + (+R_{H_2O})_{4,C4} + \\
&\quad (+R_{H_2O})_{1,C5} + (+R_{H_2O})_{3,C5} + (+R_{H_2O})_{4,C5}
\end{aligned} \tag{3.83}$$

$$\begin{aligned}
(-R_{H_2})_H &= (+R_{H_2})_1 + (+R_{H_2})_3 + (+R_{H_2})_4 + \\
&\quad (+R_{H_2})_{1,C1} + (+R_{H_2})_{3,C1} + (+R_{H_2})_{4,C1} + \\
&\quad (+R_{H_2})_{1,C2} + (+R_{H_2})_{3,C2} + (+R_{H_2})_{4,C2} + \\
&\quad (+R_{H_2})_{1,C3} + (+R_{H_2})_{3,C3} + (+R_{H_2})_{4,C3} + \\
&\quad (+R_{H_2})_{1,C4} + (+R_{H_2})_{3,C4} + (+R_{H_2})_{4,C4} + \\
&\quad (+R_{H_2})_{1,C5} + (+R_{H_2})_{3,C5} + (+R_{H_2})_{4,C5}
\end{aligned} \tag{3.84}$$

$$\begin{aligned}
(-R_{CO_2})_H &= (+R_{CO_2})_2 + (+R_{CO_2})_4 + \\
&\quad (+R_{CO_2})_{2,C1} + (+R_{CO_2})_{4,C1} + \\
&\quad (+R_{CO_2})_{2,C2} + (+R_{CO_2})_{4,C2} + \\
&\quad (+R_{CO_2})_{2,C3} + (+R_{CO_2})_{4,C3} + \\
&\quad (+R_{CO_2})_{2,C4} + (+R_{CO_2})_{4,C4} + \\
&\quad (+R_{CO_2})_{2,C5} + (+R_{CO_2})_{4,C5}
\end{aligned} \tag{3.85}$$

Por último, las constantes cinéticas  $k_{-2}$  y  $k_{-3}$ , y los calores de reacción se obtienen usando la misma metodología descrita en la Sección 2.2.

En el siguiente apartado, se detalla la información de entrada que permite la simulación del presente problema de modelación. La solución computacional se describe en la Sección 2.3 del Capítulo 2.

### 3.4. Parámetros y variables físicas

Esta información de entrada, que permite la ejecución del Modelo C-I, se incorpora en las secciones *Parameters* y *Variables* de COMSOL *Multiphysics* (ver Anexo B). Considerando que el reactor híbrido mantiene características estructurales y geométricas similares al reactor de medio inerte, los *Parameters* de las Tablas 2.1 y 2.2 son incorporados en el Modelo C-I para representar las fases gas y sólido que forman el lecho poroso, y también para dar cuenta de la conformación de la pared del reactor. Por otro lado, la información de entrada que presenta variación espacio-temporal (*Variables*) durante las simulaciones, considera las Ecuaciones constitutivas descritas para el Modelo I más las presentadas en la Sección 3.1; y también, las expresiones cinéticas heterogéneas y homogéneas, los calores de reacción, y las funciones de interpolación de las propiedades termofísicas (desde base de datos NIST).

Tabla 3.4. Parámetros cinéticos heterogéneos (Al-Sabawi y de Lasa, 2010).

<b>Parámetro</b>	<b>Unidad</b>	<b>Valor</b>
$K_{C_{10}H_{18},0}$	$m^3/(\text{kg de catalizador})$	$0.33 \times 10^{-6}$
$\Delta H_{C_{10}H_{18}}$	J/mol	$-60.95 \times 10^3$
$K_{C_6H_{10},0}$	$m^3/(\text{kg de catalizador})^a$	$4.55 \times 10^{-7}$
$\Delta H_{C_6H_{10}}$	J/mol	$-51.8 \times 10^3$
$k_{T10}$	1/s	0.13
$E_{T1}$	J/mol	$58.86 \times 10^3$
$k_{T20}$	1/s	0.017
$E_{T2}$	J/mol	$55.92 \times 10^3$
$k_{10}$	1/s	449.27
$E_1$	J/mol	$91.97 \times 10^3$
$k_{20}$	1/s	30.44
$E_2$	J/mol	$73.75 \times 10^3$
$k_{30}$	1/s	$3.80 \times 10^{11}$
$E_3$	J/mol	$73.95 \times 10^3$

$k_{40}$	1/s	$1.79 \times 10^{11}$
$E_4$	J/mol	$79.74 \times 10^3$

---

<sup>a</sup> calculado a partir de información que entrega la referencia.

Además, se utilizan los parámetros específicos que permiten caracterizar los procesos reactivos heterogéneos en la zona  $L_2$ . Estos corresponden a: calores y constantes de adsorción, parámetros cinéticos para el craqueo térmico, y parámetros cinéticos intrínsecos del craqueo catalítico. Se presentan en la Tabla 3.4. El calor por reacción asociado al craqueo de decalina, se aproxima a partir del correspondiente para el craqueo catalítico de gasóleo (Lee y Groves, 1985). El valor aproximado es  $6.986 \times 10^4$  J/mol.

Finalmente, los datos de entrada *Parameters* y *Variables* se agregan en la estructura de árbol (Figura D.1) mediante archivos de texto, en forma similar como se describe en el Modelo I (Sección 2.4).

### 3.5. Estudio de simulación

El análisis experimental de una zona de craqueo catalítico inserta en dos lechos inertes en un proceso de combustión filtracional es aún un desafío a estudiar en trabajos futuros a partir de esta Tesis. La investigación del proyecto FONDECYT N° 1121188 sólo ha proporcionado datos muy preliminares para un reactor híbrido, que no serán incluidos aquí. *Para trabajos futuros se sugiere usar un reactor híbrido de escala laboratorio, y obtener data experimental en condiciones controladas.* Por lo anterior, el Modelo C-I queda propuesto como una alternativa inicial, en la línea de investigación que busca lograr un mejor aprovechamiento de HFO durante el proceso de combustión filtracional, mediante un craqueo del flujo de alimentación previo al proceso de oxidación parcial.

Se propone como caso base, el estudio mediante simulación de un reactor de medio poroso híbrido de largo 49.21 cm ( $L_1 = 7.5$  cm,  $L_2 = 14.21$  cm y  $L_3 = 27.5$  cm), que corresponde al caso de una zona catalítica en razón  $L_2/D_{Ti} = 1$  (Hornig *et al.*, 2012), inserta en un medio poroso inerte de longitud 35 cm. Además, se considera que la fracción de  $L_1$  necesaria para el cambio de fase del combustible es de longitud despreciable, ya que las temperaturas iniciales en toda esta zona se suponen mayores a la temperatura de ebullición del combustible modelo; luego,  $L_1$  se incluye en el dominio de cómputo, porque en este tramo la mezcla reactante se encuentra en fase gaseosa. En este análisis, las reacciones homogéneas de POR de decalina y los productos del craqueo, pueden ocurrir en los tramos  $L_2$  y  $L_3$ , dadas las condiciones térmicas iniciales en esas zonas. En  $L_1$ , que presenta bajas temperaturas iniciales (inferiores a la temperatura de autoignición), se supone que no ocurren reacciones

homogéneas, y corresponde a un tramo donde se desarrollan los diferentes perfiles de las variables de estado (concentraciones de especies, velocidad, y temperaturas), previo a ingresar a la zona  $L_2$ .

Por otro lado, se realizan simulaciones del Modelo I y Modelo C-I, en condiciones de proceso similares (operacionales y geométricas), con la finalidad de analizar si el proceso C-I constituye una posible mejora en el procesamiento de HFO, en cuanto a rendimientos de productos ( $H_2$ , CO) y eficiencias de conversión de energía. La caracterización del funcionamiento del proceso, se realiza de acuerdo a la metodología que se indica en la Sección 2.5, que considera variación en las condiciones de operación y en características geométricas del sistema.

# Resultados y Discusión

## Capítulo 4

*En este capítulo se abordan las razones técnicas de la simulación de ambos modelos. Luego, se presentan y discuten los resultados de comparación cualitativa y de simulación del enfoque de modelación de combustión filtracional rica de lecho inerte. Enseguida, se abordan los resultados de simulación computacional del modelo de combustión filtracional rica en lecho catalítico- inerte. Finalmente, se realiza un análisis comparativo de ambos enfoques.*

### 4.1. Decisiones técnicas consideradas para simular ambos modelos

Ambos sistemas reactivos, combustión rica en reactor de MPI y en reactor catalítico-inerte, se caracterizan por la hermeticidad de la operación, lo que hace difícil medir las variables operacionales de interés, tales como concentraciones de especies en fase gas y las temperaturas de sólido y de gas, y de esta forma anticipar las mejores condiciones operacionales. Por lo tanto, los modelos y simulaciones presentados en esta Tesis, son un aporte para conocer y obtener más fácilmente la información sobre cómo se desarrollan estos procesos de combustión al interior del equipo, y permiten una mejor comprensión de los resultados experimentales. Dado que las mediciones experimentales son discretas, y no se realizan en todo el medio poroso durante el proceso, las simulaciones permiten obtener comportamientos de las variables de interés en zonas del dominio donde no hay medición, generando un mayor conocimiento de cómo se desarrolla la operación al interior del medio poroso.

En el caso del reactor híbrido, resulta interesante obtener mediante simulación, algún conocimiento previo de los efectos que tiene insertar una zona de craqueo catalítico, al interior de un reactor de MPI durante combustión rica de HFO. Lo anterior, dado que aún no ha sido abordado el trabajo experimental con esta tecnología. Investigaciones recientes, muestran por ejemplo, el efecto positivo de incorporar zonas catalíticas que permitan la producción de syngas acoplada a la operación de celdas combustibles (Wang *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2016). Otra razón para realizar el estudio de simulación computacional del reactor híbrido, es la posibilidad de considerar largos diferentes de zona catalítica, lo cual desde el punto de vista experimental es una dificultad, ya que habría que desmontar el reactor para cada corrida, y hacer nuevas cargas de perlas inertes y catalíticas, causando variabilidad en la porosidad de los lechos experimentales, afectando la reproducibilidad de las características del flujo al interior del equipo.

En otro aspecto, y desde un punto de vista de la implementación técnica en COMSOL de los modelos, se considera como una primera aproximación, modelar el reactor híbrido (Modelo C-I) como una extensión del reactor MPI (Modelo I), con idénticas propiedades termofísicas de la fase sólida en las zonas inertes y catalítica, lo que implica una simplificación en la implementación, al no tener que considerar dos

balances de energía de sólido. La diferenciación entre los balances de energía de sólido inerte y catalítico, se logra mediante el término fuente que da cuenta del calor de reacción asociado al craqueo catalítico.

También, desde el punto de vista de la implementación, se decide asignar un perfil de velocidad plano a la condición de flujo de ingreso de ambos reactores, lo cual es una simplificación, dado que en la cámara de premezcla, el flujo se desarrolla a partir de una nube de gotas que evaporan en una masa de aire caliente, generando un flujo de remolino al interior de la cámara, que finaliza en una condición de borde de flujo gaseoso al ingreso del medio poroso, de mayor complejidad. *El problema de la formación del flujo de mezcla gaseosa a partir de una inyección de combustible líquido, y que ocurre al interior de la cámara de mezclado presente en ambos reactores, constituye por sí mismo un interesante problema de modelación y simulación, no abordado en esta Tesis.*

## 4.2. Resultados y discusión del Modelo I (reactor de lecho inerte)<sup>1</sup>

### 4.2.1. Perfil térmico inicial y determinación del dominio de cómputo

Utilizando la información discreta para el perfil de temperatura en el momento de la inyección de FO 6 mostrada en la Figura 2.7, es posible generar un perfil térmico inicial completo mediante interpolación cúbica por piezas y extrapolación constante. El resultado continuo que se obtiene se muestra en la Figura 4.1.

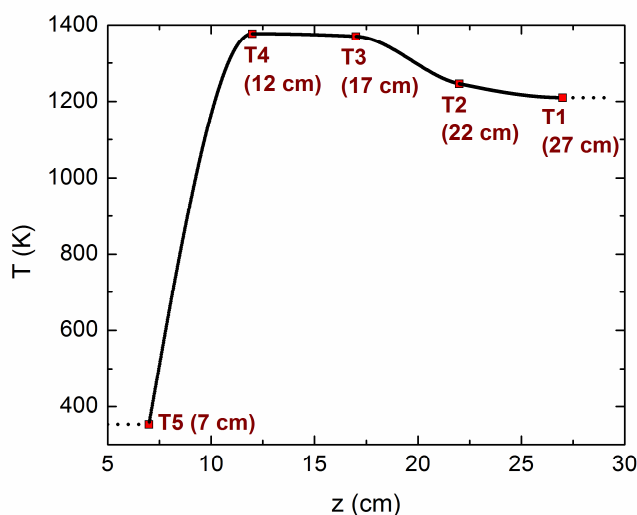


Figura 4.1. Perfil térmico inicial en inyección de FO 6 ( $t = 4120$  s; temperaturas experimentales:  $T_1 = 1210$  K,  $T_2 = 1246$  K,  $T_3 = 1370$  K,  $T_4 = 1377$  K,  $T_5 = 353$  K).

<sup>1</sup> El Modelo I y algunos de sus resultados fueron presentados en los eventos: a) "XX Congreso Chileno de Ingeniería Química", 14-17 Mayo 2017, Universidad Técnica Federico Santa María, Santiago, Chile. Ponencia: **Gómez J.**, Gracia F., Toledo M., Hayes R.E., Mmbaga J.P., "Simulación computacional del proceso de oxidación parcial de decalina en reactor poroso inerte"; b) "Primer Taller Chileno en Dinámica de Fluidos Computacional", 03 Mayo 2017, Inria Chile, Las Condes, Chile. Ponencia: **Jaime Gómez**, "Enfoque de modelación 2D para combustión filtracional rica en medio poroso inerte".



El resultado en la Figura 4.1 es utilizado para definir el dominio de cómputo. El procedimiento consiste en comparar las temperaturas de ebullición entre combustibles simulado y experimental. La temperatura de ebullición de decalina es mayor que la misma para FO 6 (ver Tabla 2.3), por lo tanto, este valor para decalina se utiliza como un criterio para definir la longitud que asegura la evaporación total del combustible. La ubicación de este punto en la Figura 4.1 establece la longitud del dominio de cálculo. Para el experimento simulado, la longitud que asegura evaporación, de acuerdo al perfil inicial obtenido con GLP, se extiende por 7.5 cm, y por lo tanto, el dominio de cómputo ( $L_2$ ) se reduce a 27.5 cm. Después de la inyección de FO 6, las termocupas T1 a T4 quedan incluidas en el dominio de cómputo, luego estos datos de temperaturas son utilizados para comparación con los resultados de las simulaciones.

#### 4.2.2. Comportamiento experimental y de simulación de los gases de escape

Una razón de equivalencia de 1.3 corresponde a fracciones másicas de entrada de  $w_{C_{10}H_{18}} = 0.095$ ,  $w_{O_2} = 0.211$  y  $w_{N_2} = 0.694$ . Las concentraciones de las especies medidas experimentalmente en los gases de escape se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Resultados cromatográficos de FO 6 (reactor MPI,  $\phi = 1.3$ ,  $v_{fit} = 19.3$  cm/s).

<b>Gas</b>	<b>% (v/v)</b>	<b>Fracción molar (base seca)</b>
H <sub>2</sub>	9.98	0.0998
CO	15.85	0.1585
CH <sub>4</sub>	0.00	0.0000
CO <sub>2</sub>	4.47	0.0447

El análisis cromatográfico sólo detecta CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>. Los resultados son reportados en base seca. El porcentaje de N<sub>2</sub> se obtiene desde el balance de masa total, para completar la información sobre las fracciones molares de las especies (base seca). Las fracciones másicas (base húmeda) obtenidas mediante simulación son convertidas a base seca. Los resultados de simulación y experimentales para  $\phi = 1.3$  se muestran en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Fracciones másicas experimentales (FO 6) y simuladas (decalina) de las especies en fase gas.

<b>Gas</b>	<b>Fracción másica experimental (base seca)</b>	<b>Fracción másica de simulación (base húmeda)</b>	<b>Fracción másica de simulación (base seca)</b>	<b>Fracción másica de equilibrio (base seca)<sup>a</sup></b>
C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	–	0.0058	0.0062	4.7182 × 10 <sup>-116</sup>
O <sub>2</sub>	–	2.3442 × 10 <sup>-9</sup>	2.4941 × 10 <sup>-9</sup>	6.3948 × 10 <sup>-5</sup>
H <sub>2</sub>	0.0076	0.0071	0.0076	0.0020
N <sub>2</sub>	0.7472	0.6433	0.6844	0.7651
CO	0.1699	0.0873	0.0929	0.0952
CH <sub>4</sub>	0.0000	–	–	2.0316 × 10 <sup>-13</sup>
CO <sub>2</sub>	0.0753	0.1964	0.2090	0.1370
H <sub>2</sub> O	–	0.0601	–	–
Σ	1	1	1	0.9994

<sup>a</sup> Calculado mediante CANTERA con mecanismo cinético de reacción para oxidación y pirólisis de decalina (Dagaut *et al.*, 2013) a 500.15 K, 2 bar y  $\phi = 1.3$ .

La Tabla 4.2 muestra la presencia de H<sub>2</sub>, CO y CO<sub>2</sub> en ambos, experimentos y simulaciones. Los resultados de simulación indican que decalina y oxígeno son convertidos un 93.9% y 100% en el punto de muestreo, respectivamente.

Al comparar las columnas segunda y cuarta de la Tabla 4.2, se observa que la simulación predice exactamente la fracción másica de H<sub>2</sub>, pero la concentración de CO está menos bien predicha. Este último resultado podría indicar que la combustión filtracional rica de FO 6 generaría especies hidrocarbonadas con pesos moleculares mayores, que aquellas detectadas por el presente análisis instrumental. Si esta suposición es correcta, la concentración experimental de CO disminuiría y daría una mejor aproximación al valor simulado. La detección de diferentes hidrocarburos en los gases de escape es típica en combustión filtracional de combustibles líquidos en

condiciones ricas (Dixon *et al.*, 2008; Smith *et al.*, 2013). La composición de equilibrio de los gases de salida está representada casi enteramente por las especies en la quinta columna de la Tabla 4.2. Los cálculos de equilibrio predicen que CH<sub>4</sub> no está presente en los productos como en los resultados experimentales. Además, en esta simulación decalina sólo ha predicho algunos de los productos de combustión obtenidos en oxidación parcial de fuelóleo pesado No. 6, ya que este compuesto modelo no representa toda la química compleja inicial del combustible (Baert, 1993).

#### 4.2.3. Comportamiento axial de las temperaturas y concentraciones de especies

La Figura 4.2 muestra la variación axial de las temperaturas en ambas fases y las concentraciones (base seca) de reactantes y productos (H<sub>2</sub> y CO). Las Figuras 4.2A y 4.2B corresponden a un tiempo próximo a la inyección de FO 6 (4380 s). En este instante la máxima temperatura medida fue 1341 K a 17 cm de la entrada del lecho empacado. Este tiempo se selecciona para observar la capacidad predictiva del modelo en relación a las temperaturas más altas medidas durante la combustión filtracional de FO 6. El modelo predice  $T_f = 1250$  K en esta ubicación, al tiempo indicado.

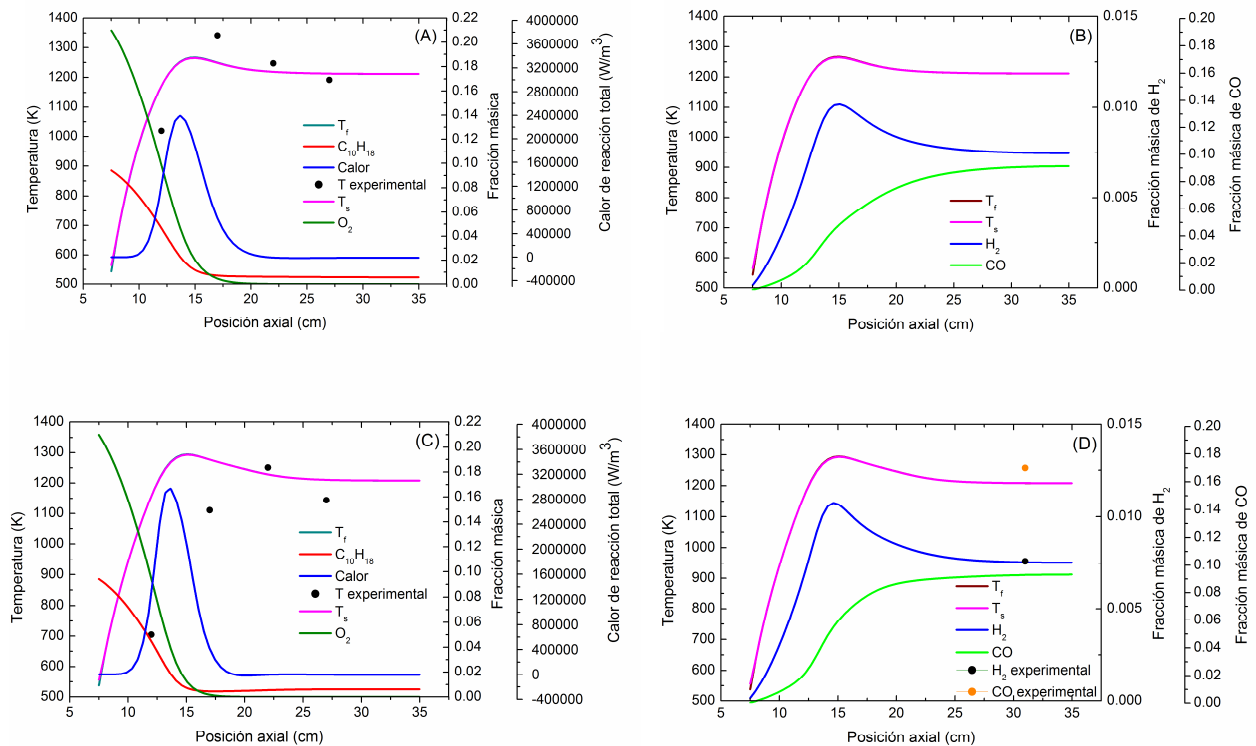


Figura 4.2. Perfiles mediante simulación (decalina) y experimental (FO 6) en dos instantes después de la inyección de FO 6: próximo a la inyección,  $t = 4380$  s (A y B); y en muestreo de gases de escape,  $t = 5080$  s (C y D). (f: fluido; s: sólido).

Las Figuras 4.2C y 4.2D corresponden a la misma información anterior, pero ocurriendo en el instante de muestreo de gases (5080 s). Se observa que los perfiles

térmicos en ambas fases son coincidentes, indicando un intercambio de energía eficiente entre las fases. El comportamiento constante de T2 es predicho por el modelo, y la simulación es cercana a T1 en la Figura 4.2A. Además, cuando se comparan las Figuras 4.2A y 4.2C, los resultados de simulación indican que el perfil de calor global describe un movimiento aguas arriba, observado por el comienzo del cambio de curvatura de la rama derecha en el intervalo de tiempo considerado. También, las temperaturas experimentales observadas en la Figura 2.7 muestran que la densidad de flujo de calor neto apunta en la dirección aguas arriba. Esto indica que el frente se mueve en un sólido enfriado relativamente, con temperatura máxima en la onda menor que la temperatura adiabática (Smith *et al.*, 2013; Zhdanok *et al.*, 1995), cuyo valor para decalina es 2292 K, calculado mediante CANTERA y utilizando el mecanismo cinético de reacción semi-detallado para oxidación y pirólisis de decalina desarrollado por Dagaut *et al.* (2013). Se observa en las Figuras 4.2A y 4.2C que la autoignición de decalina ocurre aguas arriba de T2 con una disminución abrupta en las concentraciones de decalina y oxígeno.

Las temperaturas máximas coinciden aproximadamente con los máximos en producción de H<sub>2</sub> a lo largo del lecho empacado, como puede ser visto en las Figuras 4.2B y 4.2D. Por ejemplo, en la Figura 4.2D la fracción másica máxima de H<sub>2</sub> es 0.011 en z = 14.6 cm, y los máximos de las temperaturas de gas y sólido son 1294.5 K (z = 15.07 cm) y 1293.1 K (z = 15.09 cm), respectivamente. Esta zona con un máximo de H<sub>2</sub> podría ser explicada considerando dos efectos observados mediante simulación. En el centro de esta zona fuente la velocidad de reacción global de H<sub>2</sub> es máxima a 0.003 kg/(m<sup>3</sup> × s), y la zona tiene un comportamiento endotérmico como muestra el calor de reacción global en la Figura 4.2C, promoviendo el reformado de vapor de decalina y su conversión a hidrógeno ( $k_3 \gg k_{-3}$ ).

Por otro lado, las marcadas disminuciones de las temperaturas T3 y T4, observadas cuando se comparan las Figuras 4.2A y 4.2C, no son bien predichas por el modelo. Estas abruptas disminuciones podrían indicar la posible presencia de combustible líquido ebulviendo en esta ubicación cerca de la entrada del reactor, considerando que el combustible es inyectado como un chorro constante de líquido. Esta situación explicaría la desviación en los perfiles de temperatura desde resultados de simulación, los cuales están basados solamente en modelación continua de la fase gas. Experimentalmente, se observa la presencia de un residuo carbonáceo aglomerado dentro del medio poroso formado posiblemente por la generación de hollín, coque, y presencia de combustible líquido. La formación de hollín ha sido observada en conversión a syngas de combustible de avión y butanol mediante combustión filtracional (Smith *et al.*, 2013). La formación de coque mediante craqueo térmico y subsecuente evaporación de los componentes más livianos, y la formación de partículas de hollín como resultado de las reacciones químicas en fase gas, podrían reducir o cancelar la porosidad del lecho empacado en algunas regiones, además de crear una resistencia adicional a la transferencia de calor sobre las perlas de alúmina que forman el medio poroso, resultando en ineficiencia del proceso de recirculación de calor que permite la fase sólida, afectando la estabilidad del frente de llama, y la producción de syngas. En aplicaciones a gran escala de combustión filtracional rica, sería necesario considerar el

quemado con una mezcla pobre la cual propague aguas abajo a través del reactor, y además sería requerido un procedimiento de limpieza (Smith *et al.*, 2013).

#### 4.2.4. Variación térmica radial mediante simulación

La Figura 4.3 muestra el comportamiento radial de la temperatura en ambas fases, para el tiempo y ubicación del muestreo de gases ( $z = 31$  cm). Se observa que las variaciones radiales para las temperaturas son  $\Delta T_f = -1.94$  K y  $\Delta T_s = -3.01$  K entre el centro y el radio del lecho empacado. La variación diferente entre perfiles térmicos de gas y sólido cerca de la pared interna se puede explicar mediante la magnitud del coeficiente global de transferencia de calor en esta ubicación ( $U_s > U_f$ ).

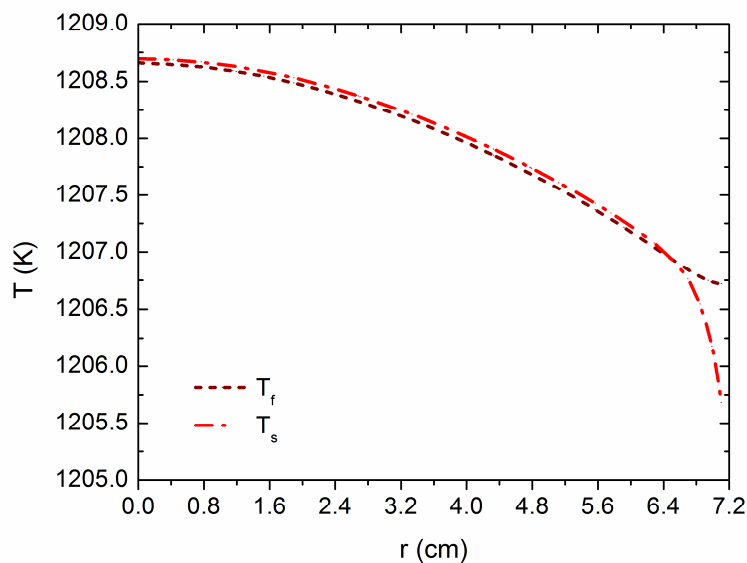


Figura 4.3. Perfil radial de las temperaturas de gas y sólido en el punto de muestreo.

#### 4.2.5. Efectos sobre la producción de hidrógeno mediante simulación

Las Figuras 4.4 a 4.7 muestran mediante simulación el impacto de la razón de equivalencia, velocidad de filtración ( $v_{\text{filt}} = v_s / \phi$ ), las pérdidas de calor y el diámetro de partícula del relleno, sobre la producción de  $H_2$  en el punto de muestreo. Estas gráficas también incluyen la temperatura máxima axial predicha al instante de muestreo.

##### **Efecto de la razón de equivalencia**

Las simulaciones mostradas en la Figura 4.4 son realizadas usando los parámetros físicos dados en la Tabla 2.1. Se estudia el efecto de variar la razón de equivalencia en el intervalo  $\phi = 1.0$  a  $\phi = 4.0$ . Se observa que la fracción másica de hidrógeno en los productos aumenta con la razón de equivalencia, y esto puede ser atribuido al aumento

de la concentración de combustible a la entrada, debido a que la temperatura de combustión permanece constante en el intervalo de razón de equivalencia.

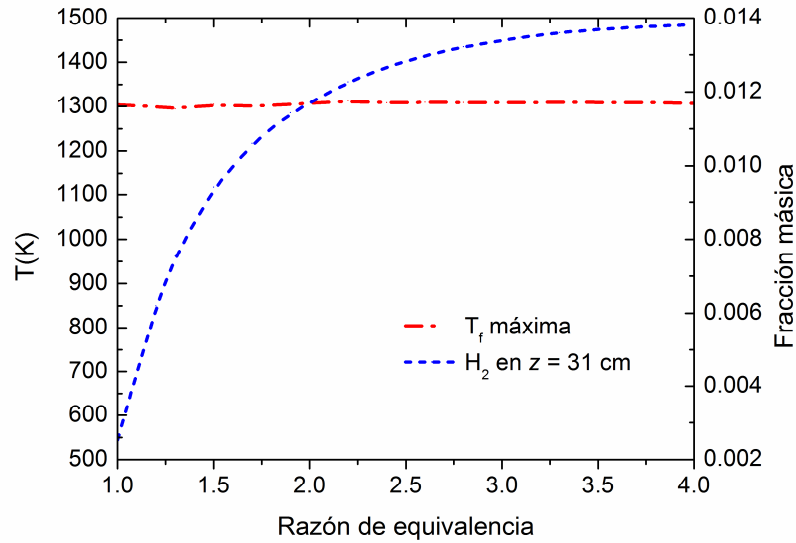


Figura 4.4. Concentración de  $H_2$  en base seca y  $T_f$  máxima axial en función de la razón de equivalencia.

### **Efecto de la velocidad de filtración**

La Figura 4.5 muestra el efecto de la velocidad de filtración sobre la producción de  $H_2$  en el punto de muestreo y la temperatura máxima axial para  $\phi = 2.2$ . Se observa una tendencia creciente en la temperatura de combustión con el aumento en velocidad de filtración. Resultados experimentales y de simulación para heptano líquido muestran un comportamiento similar (Dixon *et al.*, 2008). Esta tendencia se explica a través de simulación por el aumento en las conductividades térmicas de ambas fases y la transferencia de calor interfacial. También, es observado que la concentración de  $H_2$  en el punto de muestreo no cambia significativamente en el intervalo de velocidad de filtración de 10 a 55 cm/s. Por otro lado, en experiencias con metano a  $\phi = 4.0$  y velocidad de filtración creciente, se ha observado las mismas tendencias en cuanto a la producción de  $H_2$  y la temperatura máxima (Zhdanok, 2003).

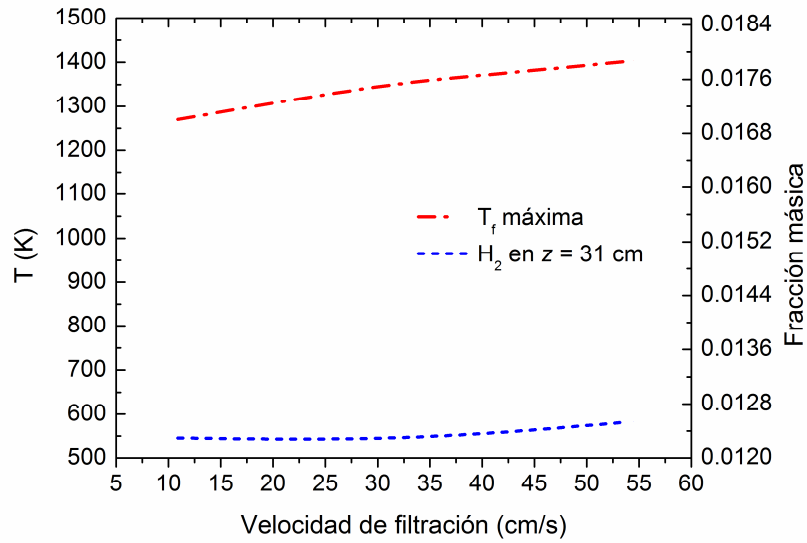


Figura 4.5. Temperaturas máximas y concentración de  $H_2$  como una función de la velocidad de filtración a  $\phi = 2.2$ .

### Efecto de las pérdidas de calor

La Figura 4.6 muestra el efecto de las pérdidas de calor sobre la temperatura axial máxima y la concentración de  $H_2$  en el punto de muestreo. Para este análisis es seleccionado  $\phi = 2.2$  y  $v_{\text{filt}} = 32.7$  cm/s. Se observa que un aumento en las pérdidas de calor genera una disminución de la temperatura de combustión con la consecuente disminución en la producción de  $H_2$ .

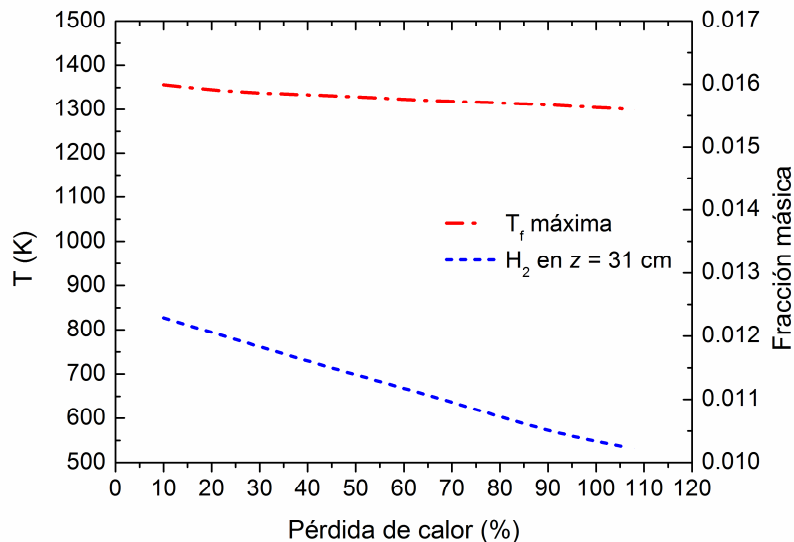


Figura 4.6. Efecto de las pérdidas de calor sobre la temperatura de combustión y la producción de  $H_2$ .

### Efecto del diámetro de partícula del relleno

Para las condiciones de operación  $\phi = 2.2$  y  $v_{\text{filt}} = 32.7$  cm/s, se analiza el efecto del tamaño de partícula del relleno inerte sobre la temperatura axial máxima y la concentración de  $\text{H}_2$  en el punto de muestreo. La Figura 4.7 muestra que en el rango 3 a 10 mm, el aumento del diámetro del relleno genera un leve aumento de la temperatura de combustión. Esta tendencia se explica mediante simulación, considerando que el aumento en la conductividad térmica axial del sólido, que incluye la radiación entre partículas, se contrarresta con una disminución en la transferencia de calor interfacial, en la zona de máxima temperatura. También, se observa que la concentración de  $\text{H}_2$  en los gases de escape no cambia significativamente, en el rango de tamaños considerado.

Por otro lado, el trabajo experimental de Zhdanok (2003) sobre combustión filtracional rica de metano a composición de mezcla reactante constante ( $\phi = 4.0$ ), estudia el efecto del tamaño de esferas de alúmina (3 y 6 mm) sobre la composición de los productos de escape y la temperatura máxima. A velocidad de filtración constante, la temperatura máxima axial sigue la tendencia anterior cuando se incrementa el tamaño de partícula, aunque el cambio de temperatura es aún más leve. Además, el aumento del diámetro de las partículas, muestra un incremento significativo en la producción de  $\text{H}_2$ , a diferencia de lo observado en el presente trabajo para  $\phi = 2.2$  y los mismos tamaños.

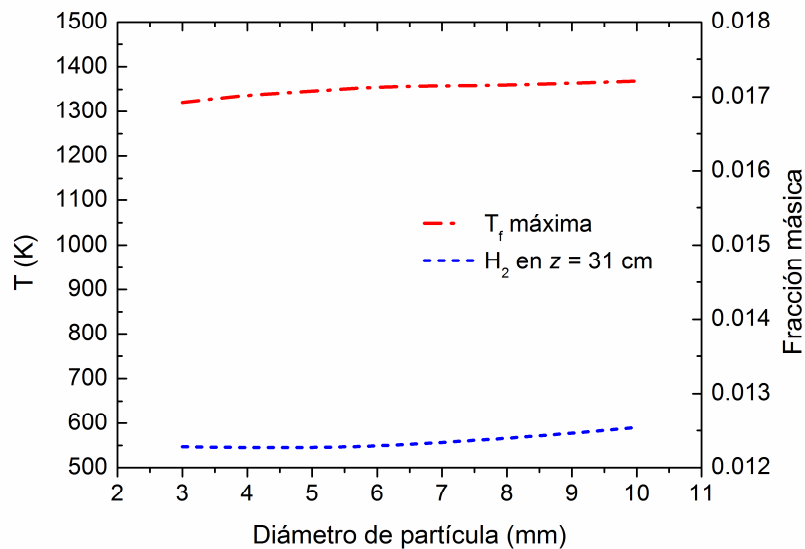


Figura 4.7. Temperatura de combustión y producción de  $\text{H}_2$  en función del diámetro de partícula del relleno.

### 4.2.6. Efectos sobre la eficiencia de conversión energética y los rendimientos de productos mediante simulación



Los siguientes resultados utilizan las expresiones definidas en la Sección 2.5 para el cómputo de eficiencias de conversión energética, y rendimientos de H<sub>2</sub> y CO. La Figura 4.8 muestra el efecto de la razón de equivalencia, incluyendo el caso base  $\phi = 1.3$ .

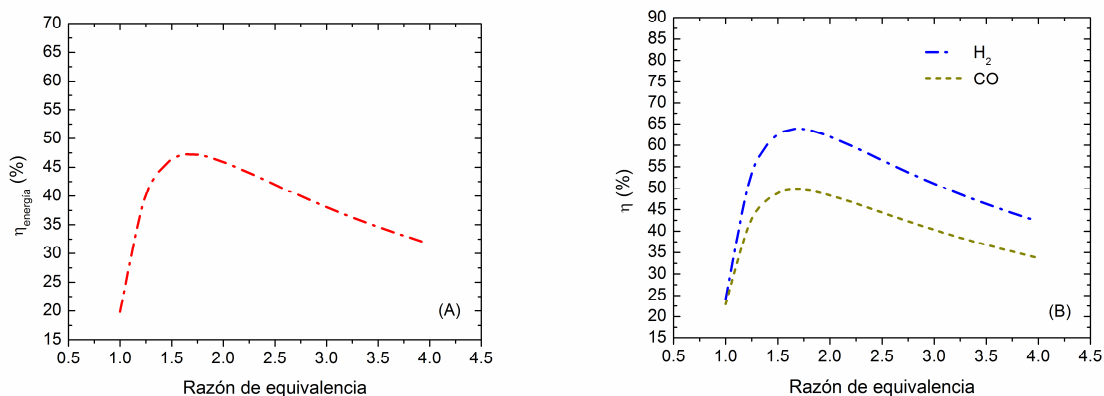


Figura 4.8. Efecto de la razón de equivalencia sobre: A) eficiencia de conversión de energía a syngas; B) rendimientos de H<sub>2</sub> y CO. ( $v_{\text{filt}} = 19.3 \text{ cm/s}$ ).

El comportamiento general de  $\eta_{\text{energía, sim}}$ ,  $\eta_{\text{H}_2, \text{ sim}}$  y  $\eta_{\text{CO, sim}}$  en función de la razón de equivalencia, muestra la presencia de un máximo para el rango de  $\phi$  considerado. Tendencias similares se han observado experimentalmente y/o mediante simulación en investigaciones de régimen filtracional rico con *n*-heptano (Dixon *et al.*, 2008), metanol y etanol (Toledo *et al.*, 2014), petróleo diesel (Toledo *et al.*, 2016), y queroseno Jet-A y butanol (Smith *et al.*, 2013). En este último estudio, el rendimiento experimental de H<sub>2</sub> a partir de butanol, se mantiene inferior al de CO en todo el rango  $\phi = 1.0$  a  $\phi = 5.0$  ( $v_s = 30.0 \text{ cm/s}$ ), y a partir de queroseno Jet-A, el comportamiento es similar en el rango  $\phi = 1.0$  a  $\phi = 3.15$  ( $v_s = 34.0 \text{ cm/s}$ ). Esta situación es inversa a la observada mediante simulación, en el presente trabajo. Sin embargo, en el estudio de Toledo *et al.* (2016), los resultados experimentales con petróleo diesel muestran que el rendimiento de H<sub>2</sub> es superior al de CO, en el rango  $\phi = 1.0$  a  $\phi = 1.9$  ( $v_{\text{filt}} = 20.0 \text{ cm/s}$ ). Por lo anterior, se puede establecer que el comportamiento de los rendimientos de productos (H<sub>2</sub>, CO), es dependiente tanto de las velocidades de ingreso de la mezcla reaccionante, como de la naturaleza química del combustible líquido. También, la geometría de los reactores influye en este comportamiento, ya que es un aspecto variable en esta comparación.

El óptimo observado en la Figura 4.8 ( $\phi = 1.7$ ), se logra cuando la relación de flujos máscicos de H<sub>2</sub> y CO en el punto de muestreo es máxima (0.0827). En este punto, la relación de rendimientos de productos también es máxima (1.2867). Además, se observa que en  $\phi = 1.7$ , tanto la relación de fracciones máscicas (H<sub>2</sub>, CO) como la conversión fraccional de decalina no maximizan. Por otro lado, es posible señalar que la eficiencia energética y los rendimientos propuestos, pueden ser considerados propiedades objetivo en el desarrollo de mezclas combustibles sustitutas en base a decalina, en estudios de combustión filtracional rica de combustibles líquidos complejos.

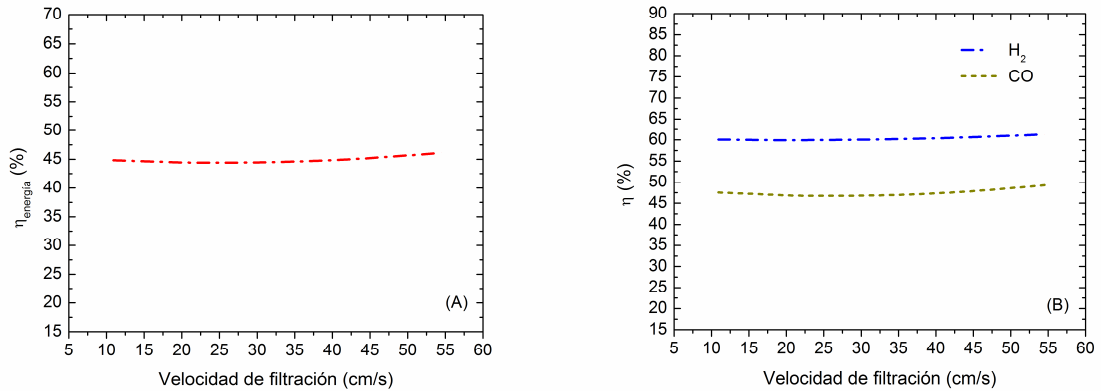


Figura 4.9. Efecto de la velocidad de filtración sobre: A) eficiencia de conversión de energía a syngas; B) rendimientos de  $\text{H}_2$  y CO. ( $\phi = 2.2$ ).

La Figura 4.9 muestra el efecto de la velocidad de filtración sobre  $\eta_{\text{energía, sim}}$ ,  $\eta_{\text{H}_2, sim}$  y  $\eta_{\text{CO, sim}}$ , para  $\phi = 2.2$ . Se observa, en general, que estos indicadores del comportamiento del reactor, son prácticamente insensibles a los cambios en la velocidad de ingreso de la mezcla en el rango  $v_{\text{filt}} = 10.9 \text{ cm/s}$  a  $v_{\text{filt}} = 54.5 \text{ cm/s}$ . Coincidente con este resultado, Smith *et al.* (2013) reporta que las eficiencias de conversión energética ( $\text{H}_2$ , CO) de Jet-A y butanol no cambian significativamente, cuando  $v_s$  aumenta a razón de equivalencia constante. En el caso de Jet-A ( $\phi = 2.7$ ), el rango experimental de velocidades fue  $v_s = 34.0 \text{ cm/s}$  a  $v_s = 46.0 \text{ cm/s}$ , y para butanol ( $\phi = 3.0$ ),  $v_s = 30.0 \text{ cm/s}$  a  $v_s = 60.0 \text{ cm/s}$ . El resultado de la Figura 4.9A está de acuerdo con la constancia observada para la concentración de  $\text{H}_2$  en la Figura 4.5. Por otro lado, los rendimientos de  $\text{H}_2$  y CO a partir de *n*-heptano ( $\phi = 2.5$ ) que se informan en el trabajo de Dixon *et al.* (2008), presentan una clara tendencia creciente con el aumento de la velocidad de ingreso de la mezcla aire-combustible ( $v_s = 20.0 \text{ cm/s}$  a  $v_s = 80.0 \text{ cm/s}$ ), a diferencia de los observado mediante simulación en este trabajo (Figura 4.9B). Luego, esta dependencia varía con los parámetros operacionales de ingreso, el tipo de combustible, y la geometría del reactor.

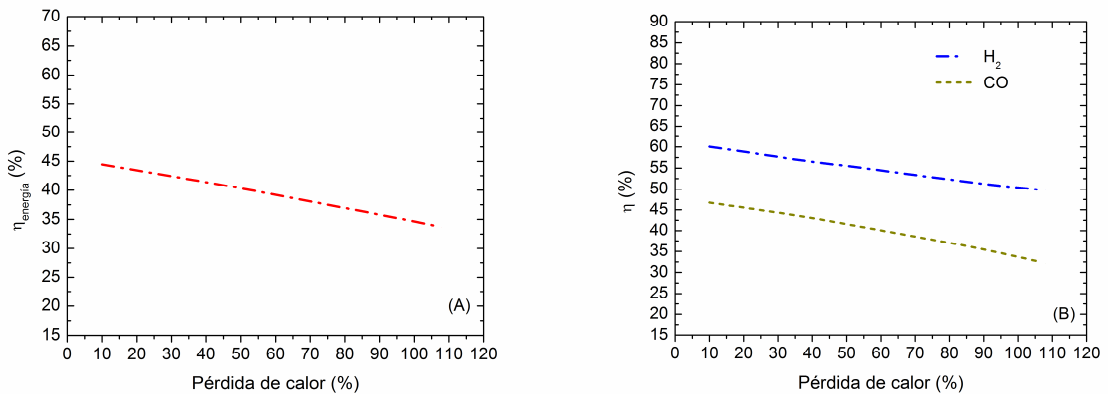


Figura 4.10. Efecto de las pérdidas de calor sobre: A) eficiencia de conversión de energía a syngas; B) rendimientos de  $\text{H}_2$  y CO.

En cuanto al efecto de las pérdidas de calor ( $\phi = 2.2$ ,  $v_{\text{filt}} = 32.7$  cm/s), se observa en la Figura 4.10, que tanto la eficiencia de conversión  $\eta_{\text{energía, sim}}$  como los rendimientos de productos,  $\eta_{\text{H}_2, \text{sim}}$  y  $\eta_{\text{CO, sim}}$ , decrecen de forma monótona con el aumento de las pérdidas hacia el ambiente. Este resultado concuerda con la Figura 4.6, que muestra tendencias decrecientes de  $T_f$  máxima y la concentración de  $\text{H}_2$ , al aumentar este efecto.

La Figura 4.11 da cuenta del efecto que produciría aumentar el diámetro de partícula del medio poroso ( $\phi = 2.2$ ,  $v_{\text{filt}} = 32.7$  cm/s), sobre la eficiencia energética y rendimientos de productos. Se observa que estos indicadores del funcionamiento del reactor no cambian significativamente, en el rango  $D_p = 3$  mm a  $D_p = 10$  mm. Este resultado se explica con los cambios de magnitud reducida en la temperatura axial máxima y la concentración de  $\text{H}_2$  en el punto de muestreo (ver Figura 4.7).

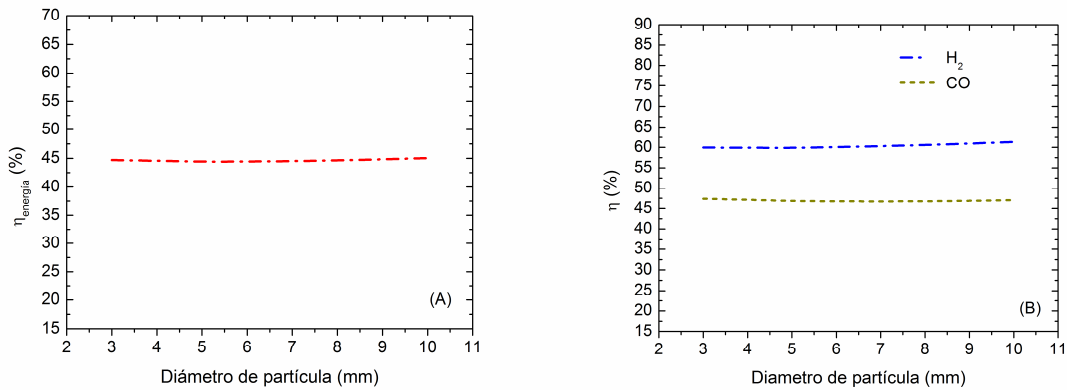


Figura 4.11. Efecto del diámetro de partícula del relleno sobre: A) eficiencia de conversión de energía a syngas; B) rendimientos de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$ .

#### 4.3. Resultados y discusión del Modelo C-I (reactor de lecho catalítico-inerte)

Aquí se presentan resultados obtenidos mediante simulación del Modelo C-I. Los parámetros físicos y cinéticos que permiten representar la zona catalítica ( $L_2$ ) corresponden a los valores indicados en las Tablas 3.1 y 3.4. Para las zonas  $L_1$  y  $L_3$  se utilizan los parámetros físicos de la Tabla 2.1. Además, las cinéticas de las reacciones homogéneas quedan representadas por los parámetros de la Tabla 2.2. Para efectos de comparación con el Modelo I, se mantienen fijos el punto y tiempo de muestreo (a 4 cm desde la salida, 960 s después de la Inyección de FO 6), y el perfil térmico inicial en la zona  $L_3$ . En  $L_1$  y  $L_2$  el perfil térmico inicial es plano, e igual a 500.15 K y 823.15 K, respectivamente. Respecto a esto último, la primera temperatura permite asegurar condiciones térmicas de evaporación del compuesto modelo (decalina), y la segunda, corresponde a la temperatura de craqueo catalítico que entrega la mayor conversión de decalina, según el estudio de Al-Sabawi y de Lasa (2010). A continuación, la Tabla 4.3 y las Figuras 4.12 y 4.13 presentan resultados de simulación para el caso base del Modelo C-I (ver sección 3.5), en el instante de muestreo de gases.

#### 4.3.1. Comparación entre modelos respecto a los gases de escape

La Tabla 4.3 muestra una comparación entre el Modelo I y el Modelo C-I, considerando propuestas base en cada caso. Las fracciones másicas en fase gas del Modelo I corresponden a la segunda y tercera columna de la Tabla 4.2.

Tabla 4.3. Comparación de fracciones másicas de las especies en fase gas para el punto de muestreo, obtenidas mediante simulación con Modelo I (caso base:  $\phi = 1.3$ ,  $v_{\text{filt}} = 19.3$  cm/s) y Modelo C-I (caso base:  $\phi = 1.3$ ,  $L_2/D_{Ti} = 1$ ,  $v_{\text{filt}} = 19.3$  cm/s).

<b>Gas</b>	<b>Fracción másica Modelo I (base húmeda)</b>	<b>Fracción másica Modelo I (base seca)</b>	<b>Fracción másica Modelo C-I (base húmeda)</b>	<b>Fracción másica Modelo C-I (base seca)</b>
C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	0.0058	0.0062	0.0020	0.0022
O <sub>2</sub>	$2.3442 \times 10^{-9}$	$2.4941 \times 10^{-9}$	$1.5464 \times 10^{-9}$	$1.6532 \times 10^{-9}$
H <sub>2</sub>	0.0071	0.0075	0.0055	0.0058
N <sub>2</sub>	0.6433	0.6844	0.6588	0.7044
CO	0.0873	0.0929	0.0693	0.0741
CO <sub>2</sub>	0.1964	0.2090	0.1917	0.2050
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	–	–	$8.5024 \times 10^{-4}$	$9.0900 \times 10^{-4}$
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	–	–	0.0012	0.0013
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	–	–	0.0019	0.0020
t-C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	–	–	0.0020	0.0022
C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	–	–	0.0021	0.0022
H <sub>2</sub> O	0.0601	–	0.0646	–
$\Sigma$	1	1	1	1

Al contrastar los resultados base seca, se obtiene una mayor conversión de decalina y oxígeno, para el caso de reactor híbrido. Respecto al Modelo I, las

producciones de  $H_2$  y  $CO$  se reducen en un 22.67% y 20.24%, respectivamente. Esto se explica por la presencia de especies del craqueo catalítico-térmico no convertidas en la zona inerte  $L_3$ , en su mayoría representadas por ciclohexeno, naftaleno, *trans*-decalina y *metil*-naftaleno (0.77%). Y también por el incremento en la producción de agua. Al comparar los valores locales de las constantes cinéticas inversas del reformado de vapor ( $k_{-3}$ ) y de la reacción *water gas shift* ( $k_{-4}$ ) de ambos modelos, se observa un leve aumento para el reactor híbrido (+0.33% y +0.27%, respectivamente). Esto último, explicaría la mayor fracción másica de agua que entrega el Modelo C-I, en el punto de muestreo. Por otro lado, el análisis de las contribuciones cinéticas homogéneas (Ecs. 3.84 y 3.82), muestra que las producciones de  $H_2$  y  $CO$  se generan principalmente debido a la conversión de decalina.

#### 4.3.2. Comportamiento axial de las temperaturas y concentraciones de especies

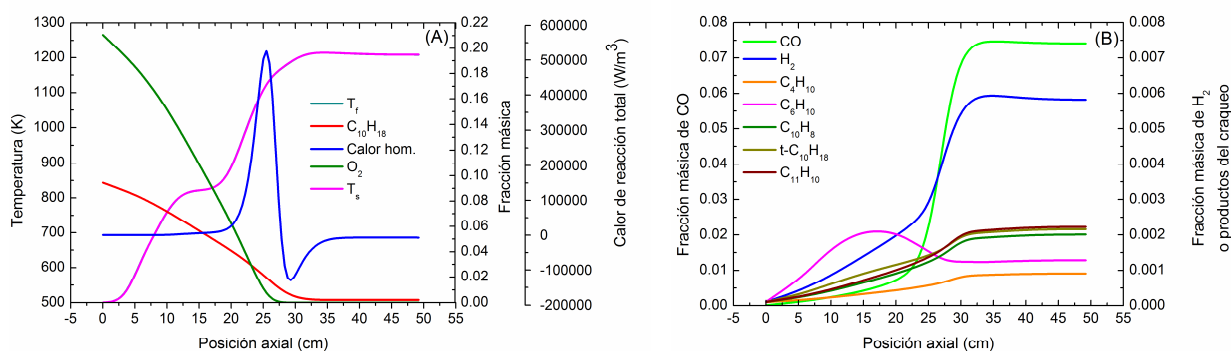


Figura 4.12. Perfiles térmicos (A) y de concentraciones (A: reactantes, B: productos) al instante del muestreo de gases ( $t = 5080$  s), obtenidos mediante el Modelo C-I ( $\phi = 1.3$ ,  $L_2/D_{Ti} = 1$ ).

En la zona  $L_2$  (entre  $z = 7.5$  cm y  $z = 21.7$  cm), decalina y oxígeno se consumen, y los productos del craqueo se generan (Figura 4.12B), a medida que el proceso avanza aguas abajo. En las condiciones térmicas iniciales de la zona  $L_2$ , el mayor producto del craqueo corresponde a ciclohexeno, resultado que es coincidente con lo señalado por Al-Sabawi y de Lasa (2010). La Figura 4.12A muestra que los perfiles térmicos de ambas fases son coincidentes, resultado similar al obtenido con el Modelo I (Figuras 4.2C y 4.2D). La zona de reacción homogénea, caracterizada por un máximo en el calor de reacción total, se presenta inmediatamente aguas debajo de la zona catalítica  $L_2$ . Este calor de reacción producido por mecanismos cinéticos homogéneos (POR) de decalina y productos del craqueo en fase gas, va acompañado de un abrupto descenso de las fracciones másicas de decalina y oxígeno, y posterior generación de syngas (Figura 4.12B), donde ocurre el cambio exotérmico. *Esto último, es un comportamiento diferente respecto al Modelo I, que muestra máxima generación de  $H_2$  en condiciones endotérmicas (Figuras 4.2C y 4.2D).*

Por otro lado, las velocidades de reacción en el instante del muestreo de gases, correspondientes a la Figura anterior, se muestran en la Figura 4.13. Dadas las condiciones térmicas crecientes de la zona  $L_2$ , se favorece el consumo de decalina

mediante craqueo catalítico-térmico, con velocidad de craqueo creciente aguas abajo. También, se aprecia que los mecanismos cinéticos homogéneos de decalina no se encuentran activos en la zona catalítica. El oxígeno presente en  $L_2$  decrece por reacción homogénea, consumo que ocurre principalmente por oxidación de CO. Además, los gradientes de concentración de decalina y oxígeno (Figura 4.12A), se explican por el acople de los mecanismos de reacción al transporte de masa dispersivo que se desarrolla en dirección aguas abajo, con un coeficiente de dispersión efectiva axial constante ( $D_{ea} = 6.15 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ ).

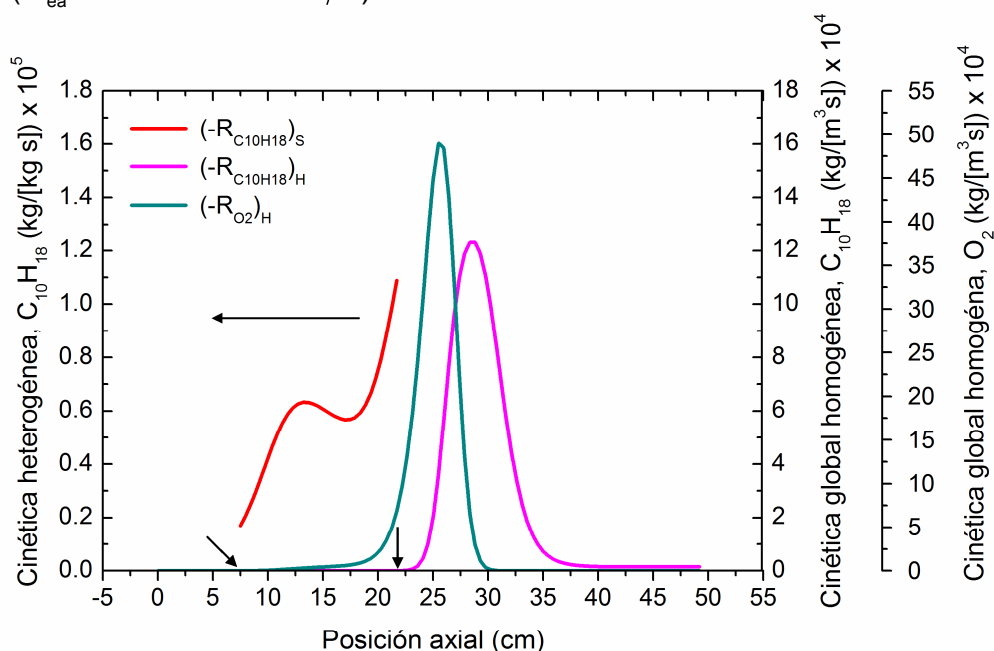


Figura 4.13. Velocidades de reacción homogéneas y de craqueo, al instante del muestreo de gases ( $\phi = 1.3$ ,  $L_2/D_{Ti} = 1$ ).

Finalmente, la Figura 4.12A, muestra que a partir de  $z \approx 28 \text{ cm}$  se agota el oxígeno ( $w_{\text{O}_2} \approx 10^{-4}$ ), y desde  $z \approx 35 \text{ cm}$  no se genera consumo de los productos del craqueo ni del remanente de decalina (ausencia de  $\text{O}_2$  para oxidación parcial). De acuerdo a lo anterior, y considerando que las condiciones térmicas de la zona  $L_3$  (entre  $z = 21.7 \text{ cm}$  y  $z = 49.2 \text{ cm}$ ), deberían favorecer el proceso de oxidación parcial de los hidrocarburos disponibles, se prueba la alternativa de simular la inyección de un flujo de  $\text{O}_2$  en este tramo, posterior a su agotamiento. Para esto, se modifica la condición de borde en  $r = R$  (Ec. 2.36) del balance de masa de  $\text{O}_2$ . Ensayos con un flujo pulso entre  $z = 27 \text{ cm}$  y  $z = 28 \text{ cm}$  (cambio aplicado a partir de  $t > 5080 \text{ s}$ ), indican que a medida que crece el flujo de  $\text{O}_2$ , desde un 10% a un 100% de éste, se ocasiona una disminución de la producción de  $\text{H}_2$  ( $\approx 13\text{-}17\%$ ) y  $\text{CO}$  ( $\approx 10\text{-}21\%$ ) observada en el punto de muestreo (a  $t = 5140 \text{ s}$ ), respecto al caso base sin inyección de  $\text{O}_2$  (condición de borde original). Las disminuciones en  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$ , van acompañadas de un incremento en la producción de  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\approx 21\text{-}38\%$ ). Esto último, se explica desde el punto de vista cinético, ya que los equilibrios de reformado de vapor y *water gas shift* se desplazan hacia los reactantes, lo cual se comprueba por la disminución de los valores locales de las constantes de equilibrio.

### 4.3.3. Análisis de la longitud del lecho catalítico

En el Modelo C-I, la variación de longitud se estudia en  $L_2$ , ya que es el elemento diferenciador respecto al Modelo I. En este análisis se considera  $L_1$  y  $L_3$  de longitudes fijas e iguales al caso base, definido en la Sección 3.5. El criterio para establecer el largo  $L_2$ , necesario para el análisis de efectos posteriores, corresponde al mejor resultado de producción de  $H_2$  (fracción másica en base seca) observado en el punto de muestreo, y que se estudia en el rango  $L_2/D_{Ti} = 0.125$  y  $L_2/D_{Ti} = 1$ , intervalo que ha sido considerado en investigación de reactores híbridos (Horng *et al.*, 2012). En general, los resultados de simulación del Modelo C-I para el rango  $L_2/D_{Ti} > 1$ , muestran que disminuye la producción de  $H_2$  respecto a los casos  $L_2/D_{Ti} \leq 1$ , por lo cual no se incluyen en este estudio.

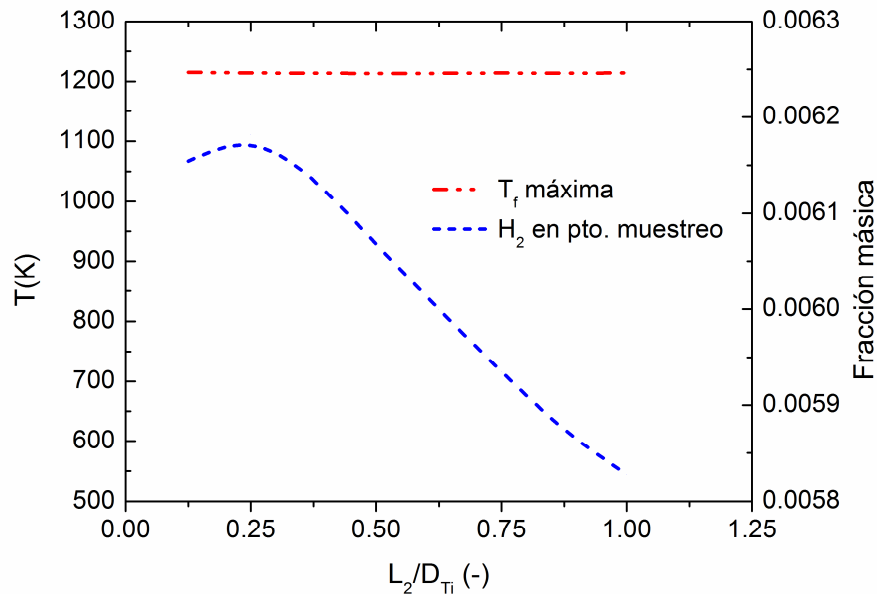


Figura 4.14. Razón  $L_2/D_{Ti}$  sobre la temperatura de combustión y producción de  $H_2$ . ( $\phi = 1.3$ ,  $v_{fit} = 19.3$  cm/s)

La Figura 4.14 muestra cómo varía la producción de  $H_2$  y la temperatura máxima axial con la relación  $L_2/D_{Ti}$ . Se observa un comportamiento constante de la temperatura de combustión en el rango de estudio. Por otro lado, la producción de  $H_2$  crece cuando la longitud de la zona catalítica es menor al diámetro del lecho poroso ( $L_2/D_{Ti} < 1$ ), con valores mayores al caso  $L_2/D_{Ti} = 1$ , aunque siempre inferiores al caso base del Modelo I (Tabla 4.3). El máximo en la fracción másica ( $w_{H_2} = 0.0062$ ) ocurre en  $L_2/D_{Ti} = 0.25$ . Este último resultado, corresponde a una longitud de la zona catalítica igual a 3.55 cm, la cual será utilizada en los análisis de las Secciones 4.3.4 y 4.3.5.

Para analizar el óptimo de la Figura 4.14, se consideran los valores máximos de las cinéticas homogéneas de decalina y oxígeno, la máxima velocidad de craqueo, y la cinética global de hidrógeno en el punto de muestreo. Las tendencias de las velocidades de reacción observadas para el caso base (Figura 4.13), en cuanto a

máximos consumos de oxígeno y decalina aguas abajo de la zona de craqueo, y máximas velocidades de craqueo al final de la zona  $L_2$ , se mantienen en el rango  $L_2/D_{Ti} < 1$ . La Figura 4.15 muestra que la máxima velocidad de producción de  $H_2$  ( $L_2/D_{Ti} = 0.25$ ), se alcanza debido a un compromiso cinético entre los mecanismos de reacción homogénea y heterogénea. Para razones  $L_2/D_{Ti}$  inmediatamente bajo o sobre este punto, se observa que estos mecanismos cinéticos son divergentes. También, se puede observar, que un máximo en la velocidad de craqueo ( $L_2/D_{Ti} = 0.375$ ), para condiciones levemente ricas y en el rango  $L_2/D_{Ti} < 1$ , no es coincidente con un máximo en la velocidad de producción de  $H_2$ , objetivo que se alcanza con una zona catalítica de menor longitud.

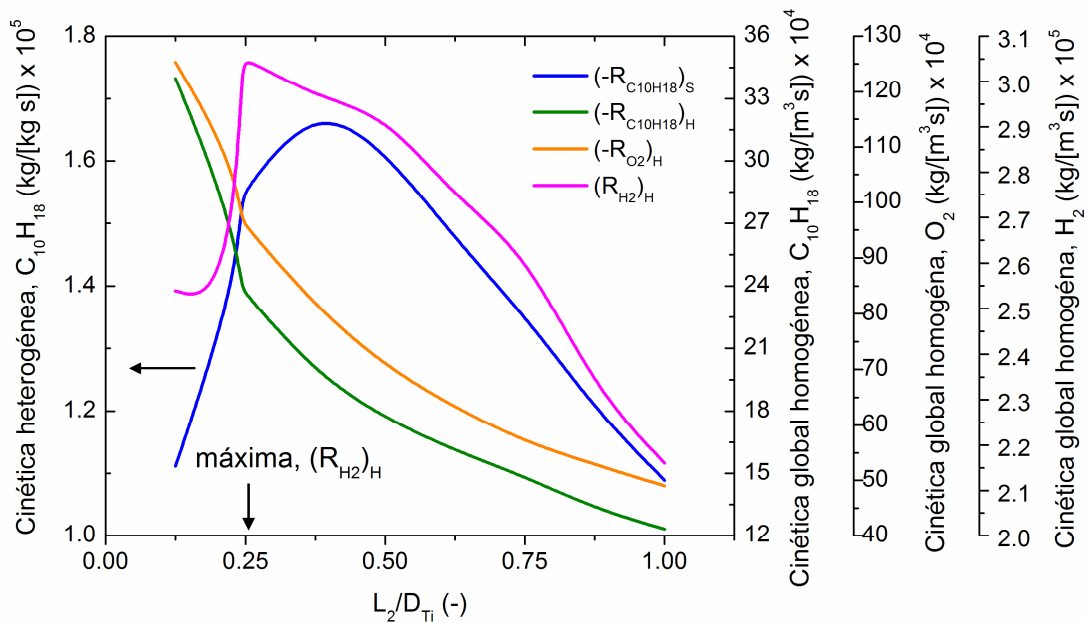


Figura 4.15. Velocidades de reacción en función de la razón  $L_2/D_{Ti}$  (—: cinética de craqueo de decalina; —: cinética homogénea de decalina; —: cinética homogénea de  $O_2$ ; —: cinética de producción de  $H_2$ ). ( $\phi = 1.3$ ,  $v_{fit} = 19.3$  cm/s).

#### 4.3.4. Efectos sobre la eficiencia de conversión energética y rendimientos de productos

Los resultados de simulación previos (sin tomar en cuenta el impacto de la formación de residuo carbonoso que afectaría al Modelo I), muestran que en condiciones comparables, el reactor híbrido no genera una producción mayor de  $H_2$  y  $CO$ , respecto al reactor MPI. Sin embargo, la presencia de especies hidrocarbonadas ( $C_4H_{10}$ ,  $C_6H_{10}$ , etc.) en los gases de escape, producidas por las reacciones de craqueo catalítico-térmico, permite contribuciones energéticas adicionales, lo cual es una ventaja respecto al Modelo I. Para evaluar estos aportes adicionales de energía, se puede estimar una eficiencia de conversión de energía total ( $\eta_{totalE,sim}$ ). La evaluación del funcionamiento de reactores de combustión filtracional rica en MPI, se ha realizado utilizando este



indicador de eficiencia, el cual muestra órdenes de magnitud, por ejemplo, de 82% ( $\phi = 2.8$ ) en experiencias con *n*- heptano (Dixon *et al.*, 2008), y de 61% ( $\phi = 3.15$ ) con Queroseno Jet-A (Smith *et al.*, 2013). El cálculo de  $\eta_{totalE, sim}$  se realiza mediante la siguiente expresión (Smith *et al.*, 2013):

$$\eta_{totalE, sim} = 100 \cdot \left[ \frac{\sum_i \dot{m}_{i, sim} \cdot LHV}{\dot{m}_{C_{10}H_{18}} \cdot LHV_{C_{10}H_{18}}} \right] \quad (4.1)$$

donde  $i = H_2, CO$ , y especies hidrocarbonadas;  $\dot{m}_i$  corresponde al flujo másico de la especie  $i$ . Los poderes caloríficos inferiores de los productos del craqueo en MJ/kg, son los siguientes:  $LHV_{C_4H_{10}} = 45.8^2$ ,  $LHV_{C_6H_{10}} = 43.4^3$ ,  $LHV_{C_{10}H_8} = 39.5^4$ ,  $LHV_{t-C_{10}H_{18}} = 42.9^5$  y  $LHV_{C_{11}H_{10}} = 39.8^6$ .

Los siguientes resultados con el Modelo C-I describen los efectos de la razón de equivalencia, velocidad de filtración, pérdidas de calor y diámetro de partícula de relleno, sobre las eficiencias de conversión de energía a syngas y total (Ec. 4.1), además de los rendimientos de  $H_2$  y  $CO$ , en el punto de muestreo. También, se incluyen resultados con el Modelo I, con fines comparativos.

La Figura 4.16 muestra el efecto de la razón de equivalencia ( $v_{filt} = 19.3$  cm/s). Se observa que entre  $\phi = 1.0$  y  $\phi = 2.0$ , la eficiencia de conversión de energía total del Modelo C-I supera la eficiencia de conversión de energía a syngas del Modelo I, con una diferencia máxima a  $\phi = 2.0$  (Figura 4.16A). Al comparar las eficiencias de conversión a syngas de ambos enfoques de modelación, el resultado del Modelo I es mayor en todo el rango de  $\phi$ . Situación similar ocurre con los rendimientos de  $H_2$  y  $CO$  (Figura 4.16B). Por otro lado, tanto las eficiencias consideradas como los rendimientos respectivos, son convergentes en condiciones de ingreso estequiométricas o levemente ricas ( $\phi < 1.1$ ). Lo anterior indica que, en este límite de alimentación para ambos reactores, *el Modelo C-I del reactor híbrido converge al Modelo I del reactor inerte*, por lo tanto, la zona de craqueo catalítico-térmico presenta un efecto neutro respecto a la producción de  $H_2$  y  $CO$ , y además, los productos del craqueo no generan un aporte significativo en la conversión energética total. Esta convergencia se explica porque las cinéticas de craqueo decaen significativamente en el límite cercano a la estequiometría, por disminución de la fracción másica de combustible (decalina), lo que ocasiona una notable reducción de los flujos másicos de los productos del craqueo.

<sup>2</sup> Poling *et al.* (2001), p. 3.48, y  $\Delta H_f^0(298.15 K) = -125.6$  kJ/mol desde NIST.

<sup>3</sup> *Ibid.*, y  $\Delta H_f^0(298.15 K) = -4.32$  kJ/mol desde NIST.

<sup>4</sup> *Ibid.*, y  $\Delta H_f^0(298.15 K) = 150.0$  kJ/mol desde NIST.

<sup>5</sup> *Ibid.*, y  $\Delta H_f^0(298.15 K) = -182.2$  kJ/mol desde NIST.

<sup>6</sup> *Ibid.*, y  $\Delta H_f^0(298.15 K) = 116.9$  kJ/mol desde NIST.

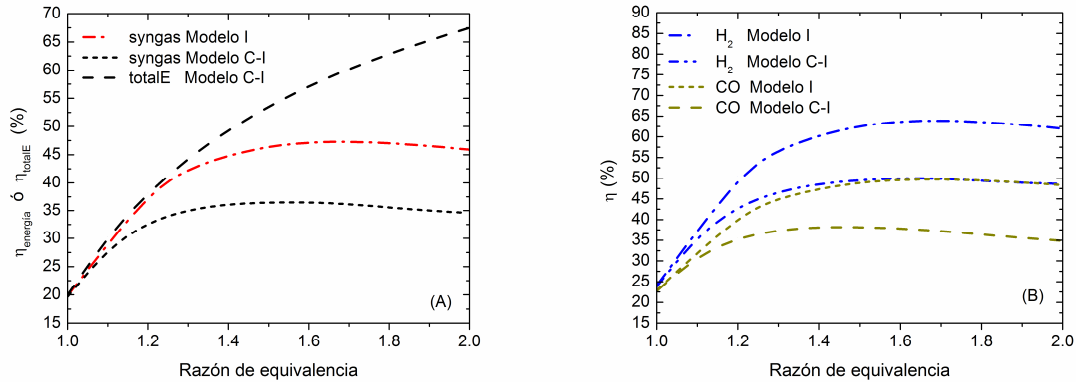


Figura 4.16. Efecto de la razón de equivalencia sobre: A) eficiencia de conversión de energía a syngas y total; B) rendimientos de  $H_2$  y CO.

En la Figura 4.17 se analiza el efecto de la velocidad de filtración a  $\phi = 1.6$ , condición de ingreso que muestra diferencias significativas entre ambos enfoques de modelación. La eficiencia de conversión de energía total y a syngas del Modelo C-I, como se observa en la Figura 4.17A, presentan una tendencia decreciente con el aumento de la velocidad de filtración, comportamiento contrario al de la eficiencia de conversión de energía a syngas del Modelo I. De igual forma, los rendimientos de  $H_2$  y CO muestran tendencias contrarias al Modelo I. Alrededor de  $v_{filt} = 20.0$  cm/s se genera el mejor resultado en eficiencia de conversión del Modelo C-I,  $\eta_{totalE, sim} = 57.19\%$ .

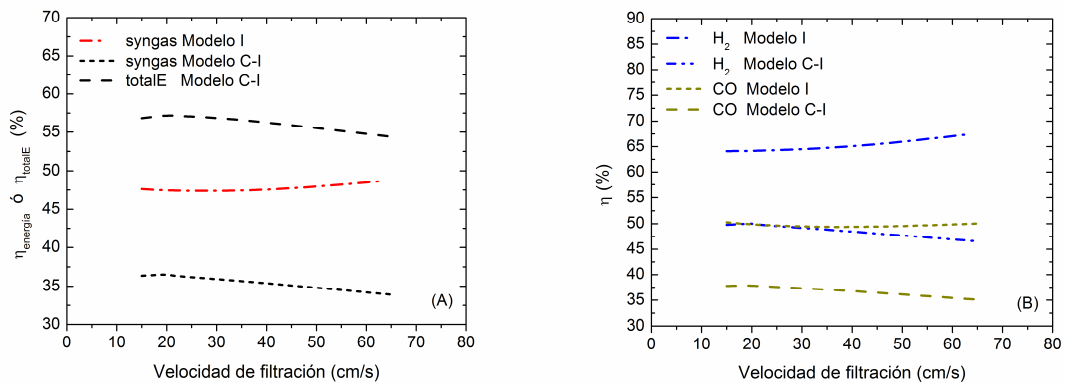


Figura 4.17. Efecto de la velocidad de filtración sobre: A) eficiencia de conversión de energía a syngas y total; B) rendimientos de  $H_2$  y CO. ( $\phi = 1.6$ ).

Los efectos de las pérdidas de calor y del diámetro de partícula del relleno se analizan para  $\phi = 1.6$  y  $v_{filt} = 20.0$  cm/s. En general, la Figura 4.18 muestra que una disminución de las pérdidas de calor aumenta las eficiencias de conversión de energía a syngas de ambos modelos y total del Modelo C-I. Respecto a las primeras, el Modelo I entrega una magnitud mayor en todo el intervalo analizado. Sin embargo,  $\eta_{totalE, sim}$  supera a  $\eta_{energía, sim}$  del Modelo I, dado el aporte energético significativo de las especies

hidrocarbonadas provenientes de las reacciones de craqueo catalítico-térmico. Por otro lado, se observa que los rendimientos de  $H_2$  y CO del Modelo I superan a los correspondientes del Modelo C-I, y son crecientes con la disminución de las pérdidas de calor.

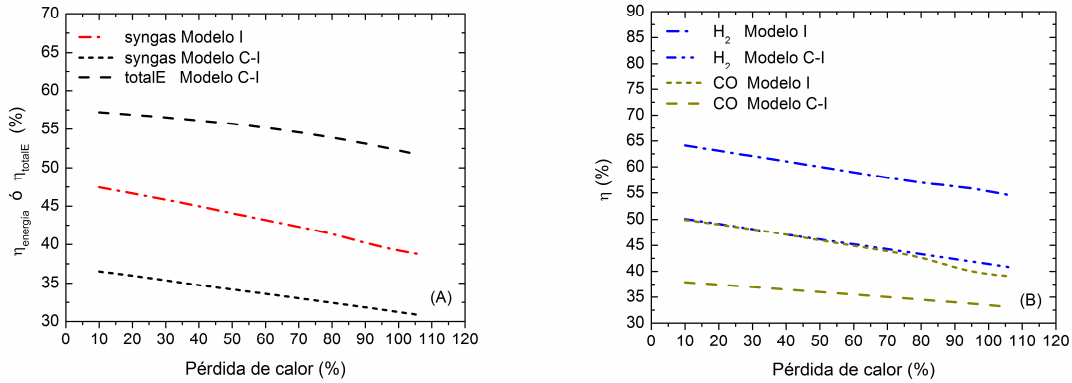


Figura 4.18. Efecto de las pérdidas de calor sobre: A) eficiencia de conversión de energía a syngas y total; B) rendimientos de  $H_2$  y CO. ( $\phi = 1.6$ ;  $v_{\text{fit}} = 20$  cm/s).

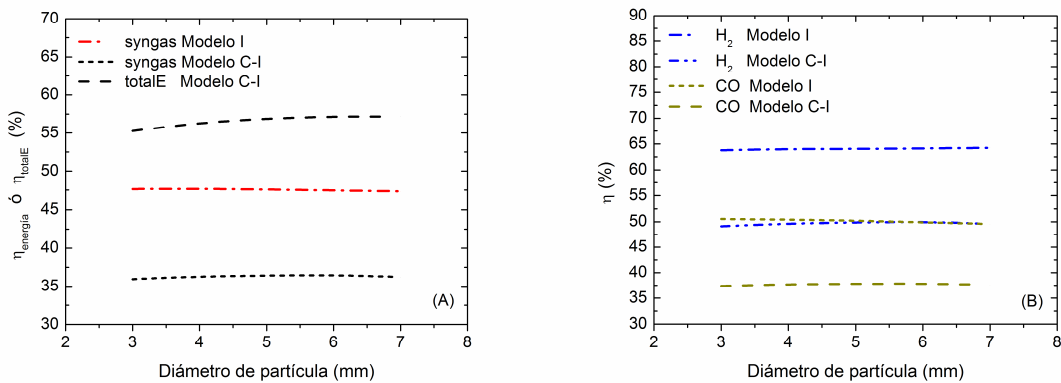


Figura 4.19. Efecto del diámetro de partícula del relleno sobre: A) eficiencia de conversión de energía a syngas y total; B) rendimientos de  $H_2$  y CO. ( $\phi = 1.6$ ;  $v_{\text{fit}} = 20$  cm/s).

La Figura 4.19 muestra que las eficiencias de conversión de energía a syngas y los rendimientos de  $H_2$  y CO de ambos modelos, son insensibles al cambio de diámetro de partícula de relleno en el intervalo 3 y 7 mm. Sin embargo, la eficiencia de conversión de energía total del Modelo C-I presenta un leve aumento con el incremento del diámetro de partícula. Además, las magnitudes de las eficiencias y rendimientos, al compararse entre modelos, mantienen las mismas tendencias observadas en este apartado.

#### 4.3.5. Análisis comparativo mediante simulación del impacto de la formación de residuo carbonoso en reactor de lecho poroso inerte

En esta sección se realiza el análisis del efecto que tendría la formación de material carbonoso al interior del reactor MPI, y que la experimentación ha demostrado que ocurre en combustión filtracional rica de HFO (Toledo *et al.*, 2016). Smith *et al.* (2013) señalan que los combustibles de alto peso molecular son propensos a la formación de hollín, y que el material depositado sobre el medio poroso está constituido por hidrocarburos pesados, hidrocarburos condensados y carbono sólido. Se espera que la formación de este residuo sobre el lecho inerte del reactor, se traduzca en una menor producción de syngas. Luego, para considerar este impacto, se propone traducir la generación de residuo carbonoso, a una disminución de  $\phi$  en la zona  $L_2$  del Modelo I, y asignar éste valor a la condición de entrada en este tramo (dominio de cómputo). Cabe destacar, que todos los análisis con el Modelo I en secciones previas, consideran que el  $\phi$  de la mezcla combustible al ingreso en  $L_1$  es el mismo de la entrada en  $L_2$ .

Bajo el supuesto, que un reactor híbrido con una zona de craqueo intermedia  $L_2$ , contribuiría a evitar la formación de residuo carbonoso en la siguiente zona  $L_3$  de reacciones POR (flujo másico de combustible con especies de menor peso molecular), en el Modelo C-I se desprecia la disminución de  $\phi$  que podría afectar la condición de ingreso de la mezcla combustible en el tramo  $L_3$ . Por otro lado, el impacto de la formación de material carbonoso (coque) con origen en las reacciones de craqueo, no está incluido en el Modelo C-I. Los mecanismos cinéticos heterogéneos de decalina que representan la zona  $L_2$  del Modelo C-I, consideran despreciable la posible desactivación del catalizador por formación de coque en la superficie de éste (Al-Sabawi y de Lasa, 2010).

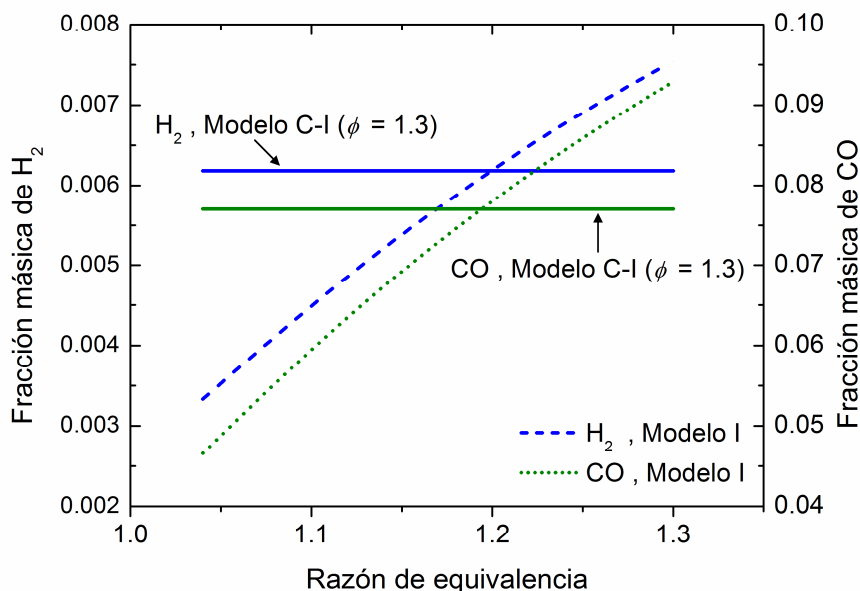


Figura 4.20. Efecto de la disminución de  $\phi$  por formación de residuo carbonoso sobre la producción de syngas.

Los antecedentes de combustión filtracional rica de queroseno Jet-A (Smith *et al.*, 2013), señalan que hasta un 40% del carbono que ingresa al reactor, se deposita sobre el medio poroso ( $\phi = 3.15$ ). En particular, para el rango  $\phi = 1.0$  a  $\phi = 1.5$  sus resultados muestran que estos depósitos podrían alcanzar cerca de un 20% (Figura 3 en Smith *et al.*, 2013). Luego, el presente análisis estudia el caso base del Modelo I ( $\phi = 1.3$ ,  $v_{\text{fit}} = 19.3$  cm/s), asignando un  $\phi$  disminuido en la condición de entrada de la zona  $L_2$ , entre  $\phi = 1.3$  (depósito, 0%) y  $\phi = 1.04$  (depósito, 20%). Las producciones de  $\text{H}_2$  y CO en este rango, se comparan con las del caso óptimo del Modelo C-I ( $\phi = 1.3$ ,  $L_2/D_{Ti} = 0.25$ ,  $v_{\text{fit}} = 19.3$  cm/s).

La Figura 4.20 muestra que un  $\phi = 1.2$  (depósito, 7.4%) para el ingreso a la zona  $L_2$  del Modelo I, genera una producción de syngas del mismo orden de magnitud que el Modelo C-I. A depósitos de carbono sobre el medio poroso mayores a 7.4% ( $\phi < 1.2$ ), el caso óptimo del Modelo C-I resulta una mejor alternativa en producción de  $\text{H}_2$  y CO. Si se considera la peor condición del Modelo I (depósito, 20%), respecto al Modelo C-I, el rendimiento de  $\text{H}_2$ , el rendimiento de CO y la eficiencia de conversión de energía a syngas, decaen un -34.5%, -26.5% y -30.4%, respectivamente. Para depósitos menores al 7.4% ( $\phi > 1.2$ ), las producciones de  $\text{H}_2$  y CO del Modelo I, mejoran respecto al óptimo del modelo híbrido.

Estos resultados, permiten en primer lugar, justificar la idea de insertar una zona de craqueo catalítico-térmico, en un reactor de medio poroso inerte para combustión filtracional rica de HFO vaporizado. Y en segundo lugar, demostrar teóricamente en base al comportamiento cinético de decalina, que un reactor híbrido de dos zonas reactivas en serie, craqueo seguido de POR, constituye una mejor alternativa a un reactor de MPI que genere depósitos de material carbonoso que superen un 7.4%. *Ambos argumentos, permiten sostener la hipótesis planteada, y señalar que un reactor de medio poroso con etapas internas catalítica – inerte en serie, mejora la transformación de fuelóleo pesado a gas de síntesis, respecto a un reactor de lecho poroso inerte.*

# Conclusiones y Recomendaciones

## Capítulo 5

*En este capítulo se presentan las principales conclusiones específicas y generales del trabajo de Tesis. También, se realizan recomendaciones para trabajos futuros y se describen posibles líneas de investigación deducidas a partir de esta contribución.*

### 5.1. Conclusiones específicas de cada enfoque de modelación

#### 5.1.1. Conclusiones referidas al Modelo I

La descripción del proceso mediante un enfoque de modelación de lecho empacado 2D, que utiliza decalina en la descripción del comportamiento cinético y mecanismos globales para el reformado de oxidación parcial de este compuesto modelo, constituye un aporte inicial novedoso en la comprensión de la combustión filtracional rica de fuelóleo pesado, permitiendo una razonable representación de las características claves y tendencias observadas.

Los resultados de simulación muestran características notables del proceso, tales como la presencia de un máximo axial en la producción de  $H_2$ , y los efectos positivos del aumento de la razón de equivalencia y velocidad de filtración sobre la concentración de este producto de combustión. También, una reducción en las pérdidas de calor permitiría temperaturas de combustión más altas con lo cual se alcanzarían mayores conversiones de combustible a  $H_2$ .

Los resultados de simulación evidencian que el comportamiento de la eficiencia de conversión de energía a syngas y de los rendimientos de  $H_2$  y  $CO$ , respecto a la variación de la razón de equivalencia, muestra la presencia de un máximo, tendencia que ha sido observada experimentalmente con otros combustibles líquidos. Este óptimo se alcanza cuando la razón de flujos másicos de productos ( $H_2$ ,  $CO$ ) en los gases de escape es máxima.

La comparación cualitativa con información experimental de combustión filtracional rica de fuelóleos pesados, sugiere que el uso de decalina como compuesto modelo, sujeto al conjunto de reacciones homogéneas descritas para POR, es adecuado para estudios futuros con mezclas sustitutas que incluyan este componente químico. El modelo POR propuesto puede ser usado para sugerir nuevas formas de controlar y optimizar la producción de  $H_2$ , y tecnológicamente en el diseño y escalamiento de estos reactores de lecho empacado.

### 5.1.2. Conclusiones referidas al Modelo C-I

La producción de syngas rico en  $H_2$  en lecho poroso combinado o híbrido, catalítico-inerte, ha sido estudiada en reformado de metano (Horng *et al.*, 2012). Sin embargo, no se reportan investigaciones con combustibles líquidos vaporizados en lechos híbridos. El modelo C-I representa un aporte en esta última línea de investigación, y constituye una extensión real del Modelo I en condiciones ricas de alimentación ( $\phi > 1.1$ ). En particular, la zona  $L_2$  del modelo de lecho combinado, permite abordar el problema de formación de residuo carbonoso en un reactor de MPI durante combustión filtracional rica de HFO, al generar especies hidrocarbonadas más livianas.

En combustión filtracional rica de metano, aparecen otras especies distintas a  $H_2$  y CO en los gases de escape, tales como hidrocarburos  $C_2$  (Kennedy *et al.*, 2000). También, si el proceso se realiza con combustibles líquidos pre-vaporizados, se generan especies hidrocarbonadas, que contribuyen a la eficiencia de conversión energética total (Dixon *et al.*, 2008; Smith *et al.*, 2013). La presente Tesis, que propone un proceso de combustión filtracional rica en reactor híbrido, muestra que la conversión energética total crece con el aumento de  $\phi$ , debido a la presencia de especies hidrocarbonadas generadas por el proceso de craqueo catalítico-térmico.

Los resultados de simulación utilizando decalina como compuesto modelo de fuelóleo pesado, permiten un avance en dilucidar el comportamiento cinético de la zona  $L_2$ . Para el caso base, en condiciones de operación levemente ricas y para un perfil térmico característico, la velocidad de consumo de decalina por mecanismos catalítico-térmico se desarrolla de forma creciente en dirección aguas abajo. Además, dadas las condiciones térmicas favorables, se observa un consumo de oxígeno en la zona catalítica dado principalmente por la oxidación de CO del syngas.

El análisis del largo de lecho catalítico sobre la producción de  $H_2$ , deja en evidencia la presencia de un óptimo para la zona  $L_2$ , en condiciones levemente ricas y a velocidad de filtración constante, y que obedece a un compromiso cinético de los mecanismos de reacción homogéneos y heterogéneos. También, resulta notable que una longitud catalítica que maximiza la velocidad de craqueo, no se traduce en una producción máxima de  $H_2$ . Este último resultado se logra con un tramo de craqueo de menor longitud. Por otro lado, bajo las condiciones de operación mencionadas y mediante simulación (decalina), este nuevo caso de un reactor híbrido de razón  $L_2/D_{Ti}$  óptima mejora la producción de syngas respecto a un reactor de MPI en condiciones similares de operación, cuando los depósitos de material carbonoso en este último, superan un 7.4%. Lo anterior, evidencia un mejor aprovechamiento del combustible vaporizado, utilizando un reactor híbrido con una primera zona de craqueo catalítico-térmico seguida de una zona de reformado de oxidación parcial, y en un rango específico.

## 5.2. Conclusiones generales

En general, las implicaciones y aplicaciones de los resultados presentados, apuntan al uso beneficioso de compuestos modelos puros y mezclas de estos, como combustibles sustitutos, los cuales permiten avanzar en la predicción del comportamiento cinético de combustibles líquidos más complejos, durante combustión filtracional rica. En particular, resulta interesante proponer el uso de decalina y sus mezclas, para el estudio mediante simulación matemática del procesamiento de fuelóleo pesado en lecho inerte o híbrido, en su aplicación para la producción de H<sub>2</sub>/syngas.

Las aproximaciones cinéticas descritas en el presente trabajo, y basadas en mecanismos globales de los compuestos modelos, se utilizan para describir las etapas reactivas homogéneas y/o heterogéneas durante combustión filtracional rica de fuelóleo pesado. A partir de estos mecanismos reactivos, que son incorporados en los modelos descritos, se logra desarrollar algunas primeras explicaciones sobre el complejo comportamiento cinético de este combustible, al interior de ambas configuraciones de lecho poroso.

Bajo las condiciones de operación estudiadas y considerando el efecto de la formación de depósitos carbonosos, los resultados comparativos de ambos enfoques de modelación, permiten concluir en forma teórica, que la configuración de reactor de medio poroso con etapas internas catalítica – inerte en serie puede representar una mejor alternativa para el aprovechamiento de fuelóleo pesado en su transformación a gas de síntesis durante combustión filtracional rica, respecto a un reactor de lecho poroso inerte.

## 5.3. Recomendaciones

Los aportes logrados mediante novedosos enfoques de modelación y sus simulaciones, la comparación cualitativa con datos experimentales, y el trabajo colaborativo dentro del Proyecto Fondecyt No. 1121188, han permitido avanzar en la comprensión de aspectos teóricos y operacionales en procesos de combustión rica en medio poroso, durante la conversión a syngas de fuelóleo pesado. Producto de lo anterior, se desarrollaron las siguientes publicaciones:

1. Gómez *et al.*, “*Modelling Hydrogen Production by the Rich Combustion of Heavy Fuel Oil*”, International Journal of Hydrogen Energy (2016).
2. Gómez *et al.*, “*Modelling Hydrogen Production in a Catalytic-Inert Packed Bed Reactor by Rich Combustion of Heavy Fuel Oil*”, International Journal of Hydrogen Energy (2018).

Como punto final, es posible sugerir algunas recomendaciones para futuros desafíos, que permitan el avance del trabajo empírico y de nuevas líneas de investigación que podrían ser desarrolladas a partir de esta Tesis. En particular, lo siguiente:



- Dentro del desarrollo experimental con decalina y fuelóleo pesado, se recomienda medir la temperatura inmediatamente antes del ingreso al medio poroso, en el interior de la cámara de premezclado del reactor, y verificar que su valor sea mayor al de ebullición del combustible, asegurando de esta forma que la entrada corresponda a un flujo vaporizado.
- En cuanto a la medición de especies en los gases de escape, se sugiere la cuantificación de un mayor número de compuestos, considerando que la generación de especies hidrocarbonadas y de hollín, aumentan con el incremento en la razón de equivalencia. En particular se recomienda realizar balances de flujo de carbono de acuerdo a la metodología de Smith *et al.* (2013), que permitan cuantificar la magnitud de los depósitos de material carbonoso.
- Determinar los parámetros cinéticos del modelo POR de decalina, mediante experiencias de combustión filtracional rica del combustible vaporizado y mezclado con aire. Esto permitiría, por un lado, una mejor estimación de variables termoquímicas y de propiedades termofísicas, requeridas en los enfoques de modelación. Además, de ampliar los parámetros cinéticos de la reacción *water gas shift* en fase gas sin catalizador, logrando establecer estos datos en temperaturas mayores a 1173 K (Graven y Long, 1954), y así lograr mejores estimaciones del perfil inicial utilizado en las simulaciones.
- Estudiar el impacto del perfil térmico inicial sobre el comportamiento del reactor de combustión filtracional rica de líquidos vaporizados, utilizando ambos enfoques de modelación.
- Estudiar el uso de decalina en mezclas de combustibles sustitutos, y realizar la simulación matemática del comportamiento cinético durante combustión filtracional rica de combustibles líquidos complejos tales como fuelóleo pesado, petróleo diesel, combustible de aviación, entre otros, en su aplicación para la producción de H<sub>2</sub>/syngas. Estos resultados permitirían fortalecer los desarrollos de modelación iniciados con esta Tesis, logrando establecer metodologías específicas para estas mezclas, y así avanzar en el conocimiento de las composiciones químicas de combustibles sustitutos, como alternativa a combustibles complejos de origen fósil.
- Realizar experimentación en reactor híbrido con decalina vaporizada, que permita verificar los resultados obtenidos con el Modelo C-I. Luego, avanzar en esta línea de trabajo con combustibles líquidos complejos.
- Analizar si la presencia de hidrocarburos al final de la zona L<sub>3</sub> del reactor híbrido, permite la posibilidad de incrementar la producción de syngas, mediante la separación del flujo de escape del reactor híbrido en dos corrientes. La primera conteniendo el H<sub>2</sub> y CO producidos, y la segunda con las restantes especies. Esta última corriente, que contiene los productos del craqueo, se podría premezclar con aire en condiciones ricas, para luego ingresar a un segundo reactor MPI. Como una primera aproximación al comportamiento con fuelóleo pesado, realizar el estudio mediante simulación y en forma experimental de esta propuesta de configuración de reactores en serie, utilizando decalina como combustible modelo. De esta forma, analizar si la presencia de especies hidrocarbonadas no convertidas en los gases de escape del primer reactor, permitiría aumentar la producción total de syngas.

- Realizar el estudio de reactores monolíticos, modificando el Modelo I presente, y su comparación con lecho empacado.
- *Determinar la contribución de cada elemento de las diversas ecuaciones cinéticas y de transferencia en ambos modelos de combustión, obteniendo las contribuciones que sean principales, y si existen procesos que son despreciables, procesos limitantes, acoplados, u otros.* El aporte de cada término es variable en el tiempo y el espacio, y además, dependiente de las condiciones de operación, lo que implica un extenso análisis de cada elemento y de comparación entre ellos. Todo este desarrollo, se debe realizar en conjunto con información experimental, utilizando decalina o fuelóleo pesado en condiciones ricas de alimentación, en ambos reactores y con ajuste de parámetros.

## BIBLIOGRAFÍA

Al-Hamamre Z; Deizinger S.; Mach A.; von Issendorff F.; Trimis D., "Thermal partial oxidation of diesel in porous reactors for synthesis gas production," *Clean Air*, vol. 7, pp. 391–407, 2006.

Al-Sabawi M.; de Lasa H., "Modeling thermal and catalytic conversion of decalin under industrial FCC operating conditions," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 65, pp. 626–644, 2010.

Araya R.; Araus K.; Utria K.; Toledo M., "Optimization of hydrogen production by filtration combustion of natural gas by water addition," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 7338–7345, 2014.

Ashby M. F., *Materials selection in mechanical design*, 4th Ed.; Elsevier Ltd.: Burlington, 2011.

ASTM International, "ASTM D396-02 Standard Specifications for Fuel Oils."

Baert R.S.G., "A Mathematical Model for Heavy Fuel Droplet Vaporization and Pyrolysis in a Heavy Temperature Inert Gas," *Combust. Sci. Technol.*, vol. 90, no. 1–4, pp. 125–147, 1993.

Bird R.B.; Stewart W.E.; Lightfoot E.N., *Transport Phenomena*, 2nd Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 2002.

Boerrigter H.; van der Drift A., "Biosyngas: Description of R&D trajectory necessary to reach large-scale implementation of renewable syngas from biomass". [En línea] <<https://www.ecn.nl/publications/ECN-C--04-112>> [consulta: 8 de Septiembre 2015].

Bubnovich V.; Toledo M., "Analytical modelling of filtration combustion in inert porous media," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 27, pp. 1144–1149, 2007.

Carberry J. J., *Chemical and catalytic reaction engineering*, 1st Ed.; McGraw-Hill: Toronto, 1976.

Chaos, M.; Kazakov, A.; Zhao, Z.; Dryer, F.L., "A high Temperature chemical-kinetic model for primary reference fuels". *Int. J. Chem. Kin.*, vol. 39 (7), pp. 399–414, 2007.

Curran, H. J.; Gaffuri, P.; Pitz, W. J.; Westbrook, C. K., "A comprehensive modeling study of n-heptane oxidation". *Combust. Flame*, vol. 114, pp. 149–177, 1998.

Dagaut P.; Ristori A.; Frassoldati A.; Faravelli T.; Dayma G.; Ranzi E., "Experimental and semi-detailed kinetic modeling study of decalin oxidation and pyrolysis over a wide range of conditions," *Proc. Combust. Inst.*, vol. 34, pp. 289–296, 2013.

Dhamrat R.S.; Ellzey J.L., "Numerical and experimental study of the conversion of methane to hydrogen in a porous media reactor," *Combust. Flame*, vol. 144, pp. 698–709, 2006.

Dixon A.G.; Cresswell D.L., "Theoretical Prediction of Effective Heat Transfer Parameters in Packed Beds," *AIChE J.*, vol. 25, pp. 663–676, 1979.

Dixon M.J.; Schoegl I.; Hull C.B.; Ellzey J.L., "Experimental and numerical conversion of liquid heptane to syngas through combustion in porous media," *Combust. Flame*, vol. 154, pp. 217–231, 2008.

Dobrego K.V.; Gnezdilov N.N.; Lee S.H.; Choi H.K., "Partial oxidation of methane in a reverse flow porous media reactor. Water admixing optimization," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 5535–5544, 2008a.

Dobrego K.V.; Gnezdilov N.N.; Lee S.H.; Choi H.K., "Overall chemical kinetics model for partial oxidation of methane in inert porous media," *Chem. Eng. J.*, vol. 44, pp. 79–87, 2008b.

Drayton M.K.; Saveliev A.V.; Kennedy L.A.; Fridman A.A.; Li Y-E (David), "Syngas production using superadiabatic combustion of ultra-rich methane-air mixtures," in *Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion*, 1998, pp. 1361–1367.

DuBois T.G.; Nieh S., "Selection and performance comparison of jet fuel surrogates for autothermal reforming," *Fuel*, vol. 90, pp. 1439–1448, 2011.

Fand R.M.; Kim B.Y.K.; Lam A.C.C.; Phan R.T., "Resistance to the flow of fluids through simple and complex porous media whose matrices are composed of randomly packed spheres," *J. Fluids Eng.*, vol. 109, pp. 268–273, 1987.

Fay M.; Dhamrat R.; Ellzey J.L., "Effect of Porous Reactor Design on Conversion of Methane to Hydrogen," *Combust. Sci. Tech.*, vol. 177, pp. 2171–2189, 2005.

Feyo de Azevedo S.; Romero-Ogawa M.A.; Wardle A.P., "Modelling of Tubular Fixed-Bed Catalytic Reactors: A Brief Review," *Trans. I. Chem. E., Part A*, vol. 68, pp. 483–502, 1990.

Gallei E.F.; Hesse M.; Schwab E., "Preparation of Solid Catalysts," in *Handbook of Heterogeneous Catalysis (vol. 1)*, 2nd Ed., Wiley-VCH: Weinheim, 2008, p. 59.

Garaniya V.B., "Modelling of heavy fuel oil spray combustion using continuous thermodynamics," Ph. D. Thesis, University of Tasmania, 2009.

Goldsworthy L., "Computational Fluid Dynamics Modelling of Residual Fuel Oil Combustion in the Context of Marine Diesel Engines," *Int. J. Engine Res.*, vol. 7, pp. 181–199, 2006.

Gollis M.H.; Belenyessy L.I.; Gudzinowicz B.J.; Koch S.D.; Smith J.O.; Wineman R.J.,

“Evaluation of Pure Hydrocarbons as Jet Fuels,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 7, no. 2, pp. 311–316, 1962.

Gómez J., “Study in rich combustion conditions about errors and sensibility analysis for the forward rate constant in oxidation of CO to CO<sub>2</sub>,” University of Alberta; Edmonton, 2015a.

Gómez J., “Analysis of sensibility of operational parameters by homogeneous model in rich combustion of heavy fuel oil 6,” University of Alberta; Edmonton, 2015b.

Goodwin D.G., “An Open-Source, Extensible Software Suite for CVD Process Simulation,” in *Chemical Vapor Deposition XVI and EUROCVD (vol. 18)*, 2003, pp. 155–162.

Graven W.M.; Long F.J., “Kinetics and mechanisms of the two opposing reactions of the equilibrium  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 76, pp. 2602–2607, 1954.

Groppi G.; Tronconi E.; Forzatti P., “Mathematical Models of Catalytic Combustors,” *Catal. Rev. Sci. Eng.*, vol. 41, no. 2, pp. 227–254, 1999.

Gudiyella S.; Raman A.; Perez P., “Combustion of heavy fuel oil,” in *10th International Symposium on Heavy Oil Upgrading, Production and Characterization*, 2013.

Hayes R.E.; Kolaczkowski S.T., *Introduction to Catalytic Combustion*, 1st Ed.; Gordon and Breach Science Publishers: Reading, 1997.

Hayes R.E.; Mmbaga J.P., *Introduction to Chemical Reactor Analysis*, 2nd Ed.; Taylor & Francis Group: New York, 2013.

Hedlund J.; Öhrman O.; Msimang V.; van Steen E.; Böhringer W.; Sibya S.; Möller K., “The synthesis and testing of thin film ZSM-5 catalysts,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 59, pp. 2647–2657, 2004.

Henneke M.R.; Ellzey J.L., “Modeling of Filtration Combustion in a Packed Bed,” *Combust. Flame*, vol. 117, pp. 832–840, 1999.

Hohn K.L.; DuBois T., “Simulation of a fuel reforming system based on catalytic partial oxidation,” *J. Power Sources*, vol. 183, pp. 295–302, 2008.

Horng R.-F.; Lai M.-P.; Lai W.-H., “The assessment of reformation in a porous medium-catalyst hybrid reformer under excess enthalpy condition,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, pp. 14114–14123, 2012.

Howell J.R.; Hall M.J.; Ellzey J.L., “Combustion of Hydrocarbon fuels within porous inert media,” *Energy Combust. Sci.*, vol. 22, pp. 121–145, 1996.

International Agency of Energy, “World energy outlook 2012”. [En línea] <<http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/world-energy-outlook->

2012.html> [consulta: 8 de Septiembre 2015].

Jansen J.C.; Koegler J.H.; van Bekkum H.; Calis H.P.A.; van den Bleek C.M.; Kapteijn F.; Moulijn J.A.; Geus E.R.; van der Puil N., "Zeolitic coatings and their potential use in catalysis," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 21, pp. 213–226, 1998.

Jafari A.; Zamankhan P.; Mousavi S.M.; Pietarinen K., "Modeling and CFD simulation of flow behavior and dispersivity through randomly packed bed reactors," *Chem. Eng. J.*, vol. 144, pp. 476–482, 2008.

Jodeiri N.; Mmbaga J.P.; Wu L.; Wanke S.E.; Hayes R.E., "Modelling a counter-diffusive reactor for methane combustion," *Comput. Chem. Eng.*, vol. 39, pp. 47–56, 2012.

Kaviany M., *Principles of Heat Transfer in Porous Media*, 1st Ed.; Springer: New York, 1991.

Kececioglu I.; Jiang Y., "Flow through porous media of packed spheres saturated with water," *J. Fluids Eng.*, vol. 116, pp. 164–170, 1994.

Kennedy L.A.; Bingue J.P.; Saveliev A.V.; Fridman A.A.; Foutko S.I., "Chemical structures of methane-air filtration combustion waves for fuel-lean and fuel-rich conditions," *Proc. Combust. Inst.*, vol. 28, pp. 1431–1438, 2000.

Kim D.; Martz J.; Violi A., "A surrogate for emulating the physical and chemical properties of conventional jet fuel," *Combust. Flame*, vol. 161, pp. 1489–1498, 2014.

Kostenko S.S.; Ivanova A.N.; Karnaukh A.A.; Polianczyk E.V.; Manelis G.B., "Numerical Modeling of Oxidation Steam Methane Reforming in a Filtration Combustion Reactor," *Dokl. Phys. Chem.*, vol. 426, no. 2, pp. 113–116, 2009.

Kostenko S.S.; Ivanova A.N.; Karnaukh A.A.; Polianczyk E.V., "Simulation of the methane conversion by partial oxidation in a porous medium reactor," *Chem. Eng. J.*, vol. 238, pp. 100–110, 2014.

Lee E.; Groves F. R. Jr, "Mathematical model of the fluidized bed catalytic cracking plant," *Trans. Soc. Comp. Sim.*, vol. 2, no. 3, pp. 219–236, 1985.

Loukou A.; Mendes M.A.A.; Frenzel I.; Pereira J.M.C.; Ray S.; Pereira J.C.F.; Trimis D., "Experimental and numerical investigation of methane thermal partial oxidation in a small-scale porous media reformer," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, pp. 652–663, 2017.

Marinov, N.M., "A Detailed Chemical Kinetic Model for High Temperature Ethanol Oxidation". *Int. J. Chem. Kin.*, vol. 31 (3), pp. 183–220, 1999.

Mendes M.A.A.; Pereira J.M.C.; Pereira J.C.F., "Numerical study of methane TPOX within a small scale Inert Porous Media based reformer," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 4311–4321, 2014.

Mohamad A.A., "Combustion in porous media: Fundamentals and applications," in *Transport Phenomena in Porous Media III*, Elsevier Ltd.: Oxford, 2005, pp. 287–304.

Mujeebu M.A., "Hydrogen and syngas production by superadiabatic combustion – A review," *Appl. Energy*, vol. 173, pp. 210–224, 2016.

Navarro R.M.; Álvarez-Galván M.C.; Mota N.; Villoria de la Mano J.A.; Al-Zahrani S.M.; García J.L., "Catalysts for Hydrogen Production from Heavy Hydrocarbons," *ChemCatChem*, vol. 3, pp. 440–457, 2011.

Nield D.A.; Bejan A., *Convection in Porous Media*, 3rd Ed.; Springer Science+Business Media, Inc.: New York, 2006.

NIST Chemistry WebBook, "NIST Standard Reference Database Number 69". [En línea] <<http://webbook.nist.gov/chemistry/>> [consulta: 20 de Marzo 2015].

Oehlschlaeger M.A.; Shen H-P S.; Frassoldati A.; Pierucci S.; Ranzi E., "Experimental and Kinetic Modeling Study of the Pyrolysis and Oxidation of Decalin," *Energy & Fuels*, vol. 23, pp. 1464–1472, 2009.

Öhrman O.; Hedlund J.; Msimang V.; Möller K., "Thin ZSM-5 film catalysts on quartz and alumina supports," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 78, pp. 199–208, 2005.

Pastore A.; Mastorakos E., "Rich n-heptane and diesel combustion in porous media," *Exp. Therm. Fluid Sci.*, vol. 34, pp. 359–365, 2010.

Pastore A.; Mastorakos E., "Syngas production from liquid fuels in a non-catalytic porous burner," *Fuel*, vol. 90, pp. 64–76, 2011.

Pedersen-Mjaanes H.; Chan L.; Mastorakos E., "Hydrogen production from rich combustion in porous media," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 30, pp. 579–592, 2005.

Pitz W.J.; Mueller Ch. J., "Recent progress in the development of diesel surrogate fuels," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 37, pp. 330–350, 2011.

Poling B.E.; Prausnitz J.M.; O'Connell J.P., *The Properties of Gases and Liquids*, 5th Ed.; McGraw-Hill: New York, 2001.

Rana M.S.; Sámano V.; Ancheyta J.; Diaz J.A.I., "A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua," *Fuel*, vol. 86, pp. 1216–1231, 2007.

Salomons S.; Hayes R.E.; Poirier M.; Sapoundjiev H., "Modelling a reverse flow reactor for the catalytic combustion of fugitive methane emissions," *Comput. Chem. Eng.*, vol. 28, pp. 1599–1610, 2004.

Sato T.; Kurosawa Sh.; Smith Jr. R.L.; Adschiri T.; Arai K., "Water gas shift reaction kinetics under noncatalytic conditions in supercritical water," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 29, pp. 113–119, 2004.

Satterfield C.N., *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis*, 1st Ed.; MIT Press: Massachusetts, 1970.

Shahamiri S.A.; Wierzba I., "Modeling catalytic oxidation of lean mixtures of methane–air in a packed-bed reactor," *Chem. Eng. J.*, vol. 149, pp. 102–109, 2009.

Shahamiri S.A.; Wierzba I., "Modeling the reactive processes within a catalytic porous medium," *Appl. Math. Model.*, vol. 35, pp. 1915–1925, 2011.

Sivasankar N., "Riogen, Inc. Quote: Catalysts for processing heavy oil," 2015.

Smith C.H.; Leahey D.M.; Miller L.E.; Ellzey J.L., "Conversion of wet ethanol to syngas via filtration combustion: An experimental and computational investigation," *Proc. Combust. Inst.*, vol. 33, pp. 3317–3324, 2011.

Smith C.H.; Pineda D.I.; Zak C.D.; Ellzey J.L., "Conversion of jet fuel and butanol to syngas by filtration combustion," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, pp. 879–889, 2013.

Toledo M.G., "Theoretical-computational study of the superadiabatic combustion in inert porous media (in Spanish)," Ph. D. Thesis, Universidad de Santiago de Chile, 2005.

Toledo M.; Bubnovich V.; Saveliev A.V.; Kennedy L., "Hydrogen production in ultrarich combustion of hydrocarbon fuels in porous media," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 1818–1827, 2009.

Toledo M.; González F.; Ellzey J., "Hydrogen Production from Methanol and Ethanol Partial Oxidation," *Energy & Fuels*, vol. 28, pp. 3453–3459, 2014

Toledo M.; Gracia F.; Caro S.; Gómez J.; Jovicic V., "Hydrocarbons conversion to syngas in inert porous media combustion," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, pp. 5857–5864, 2016.

Tonetto G.; Atias J.; de Lasa H., "FCC catalysts with different zeolite crystallite sizes: acidity, structural properties and reactivity," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 270, pp. 9–25, 2004.

Turns S.R., *An introduction to combustion: concepts and applications*, 2nd Ed.; McGraw-Hill: New York, 2000.

van der Puil N.; Dautzenberg F.M.; Bekkum H. van; Jansen J.C., "Preparation and catalytic testing of zeolite coatings on preshaped alumina supports," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 27, pp. 95–106, 1999.

Wakao N.; Kaguei S., *Heat and Mass Transfer in Packed Beds*, 1st Ed.; Gordon and



Breach: London, 1982.

Wang Y.; Zeng H.; Banerjee A.; Shi Y.; Deutchmann O.; Cai N., "Elementary Reaction Modeling and Experimental Characterization on Methane Partial Oxidation within a Catalyst-Enhanced Porous Media Combustor," *Energy & Fuels*, vol. 30, no. 9, pp. 7778–7785, 2016.

Wang Y.; Zeng H.; Shi Y.; Cao T.; Cai N., "Mathematical Modeling of a Porous Media Burner Based Methane Flame Fuel Cell," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 11, pp. E3627–E3634, 2017.

Welty J.R.; Wicks Ch. E.; Wilson R.E.; Rorrer G.L., *Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer*, 5th Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 2008.

Yagi S.; Wakao N., "Heat and Mass Transfer from Wall to Fluid in Packed Beds," *AIChE J.*, vol. 5, no. 1, pp. 79–85, 1959.

Zheng Ch.; Cheng L.; Saveliev A.; Luo Z.; Cen K., "Gas and solid phase temperature measurements of porous media combustion," *Proc. Combust. Inst.*, vol. 33, pp. 3301–3308, 2011.

Zheng Ch.; Cheng L.; Bingue J.P.; Saveliev A.; Cen K., "Partial Oxidation of Methane in Porous Reactor: Part I. Unidirectional Flow," *Energy & Fuels*, vol. 26, p. 4849–4856, 2012.

Zhdanok S.; Kennedy L.A.; Koester G., "Superadiabatic Combustion of Methane Air Mixtures under Filtration in a Packed Bed," *Combust. Flame*, vol. 100, pp. 221–231, 1995.

Zhdanok S.A., "Porous media combustion based hydrogen production," in *Proc. of the European Combustion Meeting*, 2003.

## ANEXOS

### Anexo A. Parámetros y Variables del Modelo I usados en COMSOL.

#### Parámetros del Modelo I

Vin  $2 \cdot (7.7/\text{por})$  [cm/s] inlet velocity (superficial)  
Pout 2 [bar] outlet reactor pressure  
Tin 500.15 [K] inlet temperature of gases mixing  
Text 298.15 [K] surrounding temperature  
por 0.4 porosity  
rhos 3987 [kg/m<sup>3</sup>] solid density  
Dpart 6e-3 [m] particle solid diameter  
av  $(a_p/m_p) \cdot \text{rhobed}$  specific geometric surface  
L1 7.5 [cm] vaporization length  
L2 27.5 [cm] homogeneous reaction length  
Diam 14.21 [cm] internal diameter  
Vfilt  $((V_{in} \cdot \text{por})/\text{por})$  filtration velocity  
ap  $4 \cdot \pi \cdot (D_{part}/2)^2$  external surface area of spherical coating alumina bead  
mp rhos<sup>\*</sup>Vp mass of a single spherical coating alumina bead  
Vp  $(4/3) \cdot \pi \cdot (D_{part}/2)^3$  spherical particle volume  
rhobed rhos<sup>\*</sup>(1-por) bed density  
sig 5.6705e-8 [W/(m<sup>2</sup>\*K<sup>4</sup>)] Stephan-Boltzmann constant  
R 8.314 [J/(mol\*K)] gas law constant  
Dp 6/avp equivalent particle diameter  
avp ap/Vp Ratio of particle surface area to volume  
Mc10h18 0.138 [kg/mol] molar mass of decalin  
Mco 0.028 [kg/mol] molar mass of carbon monoxide  
Mn2 0.028 [kg/mol] molar mass of nitrogen  
Mco2 0.044 [kg/mol] molar mass of carbon dioxide  
Mh2 0.002 [kg/mol] molar mass of hydrogen  
Mo2 0.032 [kg/mol] molar mass of oxygen  
Mh2o 0.018 [kg/mol] molar mass of steam  
Mch4 0.016 [kg/mol] molar mass of methane  
NH 18 Hydrogen atoms in decalin  
NC 10 Carbon atoms in decalin  
LHVh2 120e6 [J/kg] lower heating value of h2  
LHVco 10.1e6 [J/kg] lower heating value of co  
LHVc10h18 42.7e6 [J/kg] lower heating value of decalin  
Phi 1.3 equivalence ratio  
Yc 0.866 mass fraction of C in fuel  
Yh 0.106 mass fraction of H in fuel  
Ys 0.020 mass fraction of S in fuel  
Yo 0.004 mass fraction of O in fuel  
Ae  $((22.39/0.21) \cdot (Y_c/12.01 + Y_h/4.032 + Y_s/32.06 - Y_o/32.0))$  [m<sup>3</sup>/kg] stoichiometric air at normal conditions  
VT  $((V_{in}/2) \cdot \text{por}) \cdot \pi \cdot ((D_{diam}/2)^2)$  inlet mixing flow (fuel in gas phase+normal air) 71 [L/min]  
pair 301325 [Pa] inlet pressure of air  
Tin1 403.15 [K] inlet temperature of fuel  
Tinair 354.85 [K] inlet temperature of air  
ro1 999 [kg/m<sup>3</sup>] fuel density in liquid phase  
ro1g 7 [kg/m<sup>3</sup>] fuel density in gas phase  
V1g  $(VT/((A_e \cdot \text{ro1g})/\text{Phi} + 1))$  inlet gas fuel flow  
V1L  $(V1g \cdot (\text{ro1g}/\text{ro1}))$  inlet liquid fuel flow  
V\_airN VT-V1g air flow at normal conditions

pN 101325[Pa] normal pressure  
 TN 298.15[K] normal temperature  
 $V_{air} = V_{airN} \cdot (T_{inair} \cdot pN) / (TN \cdot p_{air})$  air flow at operational conditions  
 $X_{o2} = 0.21$  molar fraction o2 in air  
 $X_{n2} = 0.79$  molar fraction n2 in air  
 $M_{air} = X_{o2} \cdot M_{o2} + X_{n2} \cdot M_{n2}$  air molecular weight (21%o2+79%n2)  
 $\rho_{air} = (p_{air} \cdot M_{air}) / (R \cdot T_{inair})$  air density at Tinair  
 $w_{o2} = (X_{o2} \cdot M_{o2}) / M_{air}$  mass fraction o2 in air  
 $w_{n2} = 1 - w_{o2}$  mass fraction n2 in air  
 $F1 = V1g \cdot \rho_{o1g}$  mass flow of fuel  
 $F2 = V_{air} \cdot \rho_{air} \cdot w_{o2}$  mass flow of o2  
 $F3 = V_{air} \cdot \rho_{air} \cdot w_{n2}$  mass flow of n2  
 $FT = F1 + F2 + F3$  gas mixing flow  
 $c_{10h18in} = F1 / FT$  mass fraction of FO6 in inlet mixing  
 $o2in = F2 / FT$  mass fraction of oxygen in inlet mixing  
 $n2in = F3 / FT$  mass fraction of nitrogen in inlet mixing  
 $coin = 1e-4$  inlet mass fraction co  
 $co2in = 1e-4$  inlet mass fraction co2  
 $h2in = 1e-4$  inlet mass fraction h2  
 $h2oin = 1e-4$  inlet mass fraction h2o  
 $\rho_{mix} = 3.2723884122416957$  [kg/m<sup>3</sup>] initial density of the mixing, COMSOL value  
 $CA0 = (c_{10h18in} \cdot \rho_{mix}) / M_{c10h18}$  initial molar concentration of decalin  
 $DTi = 14.21$  [cm] Internal diameter of the reactor defined at interface bed packed-insulation  
 $DT = 15.41$  [cm] Internal diameter of the metallic tube  
 $Do = 16.83$  [cm] External diameter of the metallic tube  
 $Doi = 19.23$  [cm] Reactor diameter at contact with surrounding  
 $DB = DT / ((3/2) \cdot (DT/Dp) \cdot (1 - por) + 1)$  Hydraulic diameter for a packed bed  
 $C = 1.25$  Constant at definition of krs and kas  
 $emisiv = 0.45$  Particle emissivity  
 $B = C \cdot ((1 - por) / por)^{(10/9)}$  Constant at definition of krs and kas  
 $psir = 2 / (2 \cdot emisiv - 0.264)$  Radiation transfer function  
 $To = 420.15$  [K] Temperature at interface insulation-surroundings  
 $ki1 = 0.18$  [W/(m<sup>2</sup>\*K)] Thermal conductivity insulation (internal=ceramic fiber)  
 $kw = 55$  [W/(m<sup>2</sup>\*K)] Thermal conductivity reactor wall (carbon steel)  
 $hop = 4.86$  [W/(m<sup>2</sup>\*K)] Heat transfer coefficient for free convection ('Transport Phenomena', 2nd, 2002, p. 445)  
 $hrad = emisivpp \cdot \sigma \cdot (To^2 + Text^2) \cdot (To + Text)$  Heat transfer coefficient due to loss by radiation  
 $emisivpp = 0.7$  Insulation emissivity  
 $ki2 = 0.18$  [W/(m<sup>2</sup>\*K)] Thermal conductivity insulation (external=ceramic fiber)  
 $A1 = 16e18$  [m<sup>3</sup>/(mol\*s)] Pre-exponential factor in Eq (1), 'Overall chemical kinetics model for partial oxidation of methane in inert porous media', Dobrego et al. (2008)  
 $Ea1 = 59000$  [K] Activation energy in Eq (1), 'Overall chemical kinetics model for partial oxidation of methane in inert porous media', Dobrego et al. (2008)  
 $A2 = 5e4 \cdot [(1/s) \cdot (m^3/mol)^2]$  Pre-exponential factor in Eq (2), 'Overall chemical kinetics model for partial oxidation of methane in inert porous media', Dobrego et al. (2008)  
 $Ea2 = 15000$  [K] Activation energy in Eq (2), 'Overall chemical kinetics model for partial oxidation of methane in inert porous media', Dobrego et al. (2008)  
 $A3 = 2.5e20$  [m<sup>3</sup>/(mol\*s)] Pre-exponential factor in Eq (3), 'Overall chemical kinetics model for partial oxidation of methane in inert porous media', Dobrego et al. (2008)  
 $Ea3 = 59000$  [K] Activation energy in Eq (3), 'Overall chemical kinetics model for partial oxidation of methane in inert porous media', Dobrego et al. (2008)  
 $const1 = 3.6$  [m<sup>3</sup>/mol] Constant in reverse kinetic in Eq (4), 'Kinetics and Mechanisms of the Two Opposing Reactions of the Equilibrium CO + H2O = CO2 + H2', Graven and Long, (1954)  
 $const2 = 12$  [m<sup>3</sup>/mol] Constant in forward kinetic in Eq (4), 'Kinetics and Mechanisms of the Two Opposing Reactions of the Equilibrium CO + H2O = CO2 + H2', Graven and Long, (1954)  
 $A4 = 1.5811e11$  Pre-exponential factor of forward kinetic in Eq (4), 'Kinetics and Mechanisms of the Two Opposing Reactions of the Equilibrium CO + H2O = CO2 + H2', Graven and Long, (1954)

Ea4 281580[J/mol] Activation energy of forward kinetic in Eq (4), 'Kinetics and Mechanisms of the Two Opposing Reactions of the Equilibrium CO + H2O = CO2 + H2', Graven and Long, (1954)  
 Am4 3.0042e9 Pre-exponential factor of reverse kinetic in Eq (4), 'Kinetics and Mechanisms of the Two Opposing Reactions of the Equilibrium CO + H2O = CO2 + H2', Graven and Long, (1954)  
 Eam4 238488[J/mol] Activation energy of reverse kinetic in Eq (4), 'Kinetics and Mechanisms of the Two Opposing Reactions of the Equilibrium CO + H2O = CO2 + H2', Graven and Long, (1954)

## Variables del Modelo I

ks  $(-0.21844539+0.00174653*Ts*1[1/K]+(8.2266*1e-8)*(Ts*1[1/K])^2)[W/(m*K)]$  solid thermal conductivity, 'Analytical modelling of filtration combustion in inert porous media', Bubnovich and Toledo, 2007  
 rhov  $(p*Mco10h18)/(R*T)$  variable density of decalin  
 hws  $2.12*(ks/Dp)$  heat transfer coefficient from the solid to the wall  
 hwf  $(Nufw*kf)/Dp$  heat transfer coefficient from the fluid to the wall  
 Pr  $(ht.Cp*br.mu)/kf$  Prandtl number  
 Reb1  $(Dp*abs(w)*tcs.rho)/br.mu$  bed Reynolds number  
 kf  $(0.00680879171646-0.000045281426546*T*1[1/K]+1.94281158425e-7*(T*1[1/K])^2-8.68328705701e-11*(T*1[1/K])^3)[W/(m*K)]$  Thermal conductivity of fluid decalin  
 cp  $(1/Mc10h18)*(-36.4549999991+0.752729999991*(T*1[1/K])-0.0000916499999728*(T*1[1/K])^2-1.37290000035e-7*(T*1[1/K])^3+1.51339504122e-20*(T*1[1/K])^4)[J/(mol*K)]$  heat capacity at constant pressure decalin  
 visc  $(-4.76489458773e-7+1.68353852096e-8*T*1[1/K]-1.34273625466e-12*(T*1[1/K])^2-6.30095008838e-16*(T*1[1/K])^3)[Pa*s]$  dynamic viscosity decalin  
 Nufw  $0.6*Pr^{1/3}*Reb^{0.5}$  Nusselt number at the wall  
 cps  $(29.567+2.61177*Ts*1[1/K]-0.00171*(Ts*1[1/K])^2+(3.382*1e-7)*(Ts*1[1/K])^3)[J/(kg*K)]$  solid specific heat (alumina bead), 'Analytical modelling of filtration combustion in inert porous media', Bubnovich and Toledo, 2007  
 hfs  $(Nu*kf)/Dp$  fluid/solid heat transfer coefficient in packed bed  
 Nu  $2+1.1*Pr^{1/3}*Reb^{0.6}$  Nusselt number  
 Reb  $\max(1e-4, Reb1)$   
 perm  $(br.mu*Vin)*(225*((1-por)^2/por^3)*(br.mu/Dpart^2)*Vin+1.61*((1-por)/por^3)*(tcs.rho/Dpart)*Vin^2)^{-1}$  permeability, Fand et al (1987)  
 rhovCO  $(p*Mco)/(R*T)$  variable density of carbon monoxide  
 cpCO  $(1/Mco)*int1(T)$  heat capacity at constant pressure carbon monoxide  
 kfCO  $int2(T)$  Thermal conductivity of fluid CO  
 viscCO  $int3(T)$  dynamic viscosity CO  
 gamCO  $int4(T)$  Ratio of specific heat (CO)  
 gamC10H18  $int5(T)$  Ratio of specific heat (decalin)  
 Uf  $(1/hwf+(DTi/(2*ki1))*log(DT/DTi)+(DTi/(2*kw))*log(Do/DT)+(DTi/(2*ki2))*log(Doi/Do)+(DTi/Doi)*(1/ho))^{-1}$   
 Overall heat transfer coefficient for fluid based in in Ain  
 ho  $hop+hrad$  Heat transfer coefficient defined at interface insulation-surrounding  
 Us  $(1/hws+(DTi/(2*ki1))*log(DT/DTi)+(DTi/(2*kw))*log(Do/DT)+(DTi/(2*ki2))*log(Doi/Do)+(DTi/Doi)*(1/ho))^{-1}$   
 Overall heat transfer coefficient for solid based in in Ain  
 ReH  $(DB*tcs.rho*abs(w))/br.mu$  Reynolds number using this hydraulic diameter  
 Der  $(DB*Vin)/10$  Effective radial dispersion coefficient in a packed bed  
 Dea  $(DB*Vin)/2$  Effective axial dispersion coefficient in a packed bed  
 krs  $((2*kf*(1-por)^{0.5})/(1-(kf*B)/ks))*(((1-(kf/ks)*B)/((1-(kf*B)/ks)^2))*log(ks/(B*kf))-(B+1)/2-(B-1)/(1-(kf*B)/ks))$  Radial solid thermal conductivity in a packed bed  
 krsp  $krs+4*psir*sig*Dp*Ts^3$  Modified radial solid thermal conductivity  
 kasp  $krs+4*psir*sig*Dp*Ts^3$  Modified axial solid thermal conductivity  
 PeHrf  $(0.1+(0.66*por)/(Reb*Pr))^{-1}$  Peclet number for heat transfer (radial coordinate)  
 PeHaf  $((0.73*por)/(Reb*Pr)+0.5/(1+(9.7*por)/(Reb*Pr)))^{-1}$  Peclet number for heat transfer (axial coordinate)  
 krf  $(tcs.rho*abs(w)*ht.Cp*Dp)/PeHrf$  Radial fluid thermal conductivity in a packed bed

kaf (tcs.rho\*abs(w)\*ht.Cp\*Dp)/PeHaf Axial fluid thermal conductivity in a packed bed  
Tprofile int6(z) initial thermal profile at the time of injection  
DHR1  $(-288.03e3+(4406e-2)*(T^*1[1/K])-(3180e-5)*(T^*1[1/K])^2+(56.233e-8)*(T^*1[1/K])^3+(751e-12)*(T^*1[1/K])^4)$ [J/mol] heat of reaction per mole Eq (1)  
DHR2  $(-278.5e3-(1861e-2)*(T^*1[1/K])+(2523e-5)*(T^*1[1/K])^2-(1225e-8)*(T^*1[1/K])^3+(2255e-12)*(T^*1[1/K])^4)$ [J/mol] heat of reaction per mole Eq (2)  
DHR3  $(190.309e3+(6324e-2)*(T^*1[1/K])-(2808e-5)*(T^*1[1/K])^2-(1464e-8)*(T^*1[1/K])^3+(2439e-12)*(T^*1[1/K])^4)$ [J/mol] heat of reaction per mole Eq (3)  
DHR4  $(-40.418e3-(902e-2)*(T^*1[1/K])+(2710e-5)*(T^*1[1/K])^2-(1984.8e-8)*(T^*1[1/K])^3+(3098.7e-12)*(T^*1[1/K])^4)$ [J/mol] heat of reaction per mole Eq (4)  
Xc10h18 1-(tcs.c\_c10h18/CA0) Conversion of decalin  
HeatRH HeatRH1+HeatRH2+HeatRH3+HeatRH4 sum of reaction heats  
HeatRH1 DHR1\*(1/Mch4)\*RH1c10h18\*por reaction heat Eq (1)  
HeatRH2 DHR2\*(1/Mco)\*RH2co\*por reaction heat Eq (2)  
HeatRH3 DHR3\*(1/Mch4)\*RH3c10h18\*por reaction heat Eq (3)  
HeatRH4 DHR4\*(1/Mco)\*RH4co\*por reaction heat Eq (4)  
k1 A1\*exp(-Ea1/T) rate constant for Eq (1) ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)  
k2 A2\*exp(-Ea2/T) forward rate constant for Eq (2) ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)  
km2  $(k3^*1[s*(mol/m^3)^2]*(exp(3.31+(3.35e4)/(T^*1[1/K])-2.238*log((T^*1[1/K]))+(3.035e-3)*(T^*1[1/K])-(7.367e-7)*((T^*1[1/K])^2)+(9.041e-11)*((T^*1[1/K])^3)))^(-1)[(1/s)*(m^3/mol)]$  reverse rate constant for Eq (2) ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)  
k3 A3\*exp(-Ea3/T) forward rate constant for Eq (3) ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)  
km3  $(k3^*1[(mol*s)/m^3]*(exp(-22.82-(2.289e4)/(T^*1[1/K])+7.606*log((T^*1[1/K]))-(3.377e-3)*(T^*1[1/K])-(8.804e-7)*((T^*1[1/K])^2)+(9.779e-11)*((T^*1[1/K])^3)))^(-1)[(1/s)*(m^3/mol)^3]$  reverse rate constant for Eq (3) ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)  
k4 A4\*exp(-Ea4/(R\*T)) forward rate constant for Eq (4) ('Kinetics and Mechanisms of the Two Opposing Reactions of the Equilibrium CO + H2O = CO2 + H2', Graven and Long, 1954)  
km4 Am4\*exp(-Eam4/(R\*T)) reverse rate constant for Eq (4) ('Kinetics and Mechanisms of the Two Opposing Reactions of the Equilibrium CO + H2O = CO2 + H2', Graven and Long, 1954)  
RHc10h18 RH1c10h18+RH3c10h18 kinetic equation for decalin  
RHo2 RH1o2+RH2o2 kinetic equation for oxygen  
RHco RH1co+RH2co+RH3co+RH4co kinetic equation for carbon monoxide  
RHh2o RH1h2o+RH3h2o+RH4h2o kinetic equation for steam  
RHh2 RH1h2+RH3h2+RH4h2 kinetic equation for hydrogen  
RHco2 RH2co2+RH4co2 kinetic equation for carbon dioxide RH2co2+RH4co2  
RH1c10h18  $-k1*Mc10h18*(tcs.rho/Mc10h18)*(tcs.rho/Mo2)*c10h18*o2$  kinetic equation for decalin at Eq (1) ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)  
RH3c10h18  $k3*Mc10h18*(tcs.rho/Mc10h18)*(tcs.rho/Mh2o)*c10h18*h2o+km3*Mc10h18*(tcs.rho/Mco)*(tcs.rho/Mh2)^3*co*h2^3$  kinetic equation for decalin at Eq (3) ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)  
RH1o2  $-6.5*k1*Mo2*(tcs.rho/Mc10h18)*(tcs.rho/Mo2)*c10h18*o2$  kinetic equation for oxygen at Eq (1) ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)  
RH2o2  $-k2*Mo2*(tcs.rho/Mco)^2*(tcs.rho/Mo2)*co^2*o2+km2*Mo2*(tcs.rho/Mco2)^2*co^2^2$  kinetic equation for oxygen at Eq (2) ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)  
RH1co  $10*k1*Mco*(tcs.rho/Mc10h18)*(tcs.rho/Mo2)*c10h18*o2$  kinetic equation for carbon monoxide at Eq(1) ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)  
RH2co  $-2*k2*Mco*(tcs.rho/Mco)^2*(tcs.rho/Mo2)*co^2*o2+2*km2*Mco*(tcs.rho/Mco2)^2*co^2^2$  kinetic equation for carbon monoxide at Eq (2) ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)  
RH3co  $10*km3*Mco*(tcs.rho/Mco)*(tcs.rho/Mh2)^3*co*h2^3+10*k3*Mco*(tcs.rho/Mc10h18)*(tcs.rho/Mh2o)*c10h18*h2o$  kinetic equation for carbon monoxide at Eq (3) ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH4co

$((km4*(Mco*1[mol/kg])*((tcs.rho*1[m^3/kg])/(Mh2*1[mol/kg]))^{1/2}*((tcs.rho*1[m^3/kg])/(Mco2*1[mol/kg]))*h2^{1/2}*co2)/(1+const1*(tcs.rho/Mco)*co)-$

$(k4*(Mco*1[mol/kg])*((tcs.rho*1[m^3/kg])/(Mco*1[mol/kg]))^{1/2}*((tcs.rho*1[m^3/kg])/(Mh2*1[mol/kg]))*co^{1/2}*h2)/(1+const2*(tcs.rho/Mh2)*h2^{1/2}))[kg/(m^3*s)]$  kinetic equation for carbon monoxide at Eq (4) ('Kinetics and Mechanisms of the Two Opposing Reactions of the Equilibrium CO + H2O = CO2 + H2', Graven and Long, 1954)

RH1h2o  $3*k1*Mh2o*(tcs.rho/Mc10h18)*(tcs.rho/Mo2)*c10h18*o2$  kinetic equation for steam at Eq(1) ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH3h2o

$10*k3*Mh2o*(tcs.rho/Mc10h18)*(tcs.rho/Mh2o)*c10h18*h2o+10*km3*Mh2o*(tcs.rho/Mco)*(tcs.rho/Mh2)^3*co*h2^3$  kinetic equation for steam at Eq (3) ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH4h2o

$((km4*(Mh2o*1[mol/kg])*((tcs.rho*1[m^3/kg])/(Mh2*1[mol/kg]))^{1/2}*((tcs.rho*1[m^3/kg])/(Mco2*1[mol/kg]))*h2^{1/2}*co2)/(1+const1*(tcs.rho/Mco)*co)-$

$(k4*(Mh2o*1[mol/kg])*((tcs.rho*1[m^3/kg])/(Mco*1[mol/kg]))^{1/2}*((tcs.rho*1[m^3/kg])/(Mh2o*1[mol/kg]))*co^{1/2}*h2)/(1+const2*(tcs.rho/Mh2)*h2^{1/2}))[kg/(m^3*s)]$  kinetic equation for steam at Eq (4) ('Kinetics and Mechanisms of the Two Opposing Reactions of the Equilibrium CO + H2O = CO2 + H2', Graven and Long, 1954)

RH1h2  $6*k1*Mh2*(tcs.rho/Mc10h18)*(tcs.rho/Mo2)*c10h18*o2$  kinetic equation for hydrogen at Eq(1) ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH3h2

$19*km3*Mh2*(tcs.rho/Mco)*(tcs.rho/Mh2)^3*co*h2^3+19*k3*Mh2*(tcs.rho/Mc10h18)*(tcs.rho/Mh2o)*c10h18*h2o$  kinetic equation for hydrogen at Eq (3) ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH4h2

$((k4*(Mh2*1[mol/kg])*((tcs.rho*1[m^3/kg])/(Mco*1[mol/kg]))^{1/2}*((tcs.rho*1[m^3/kg])/(Mh2o*1[mol/kg]))*co^{1/2}*h2)/(1+const2*(tcs.rho/Mh2)*h2^{1/2}-$

$(km4*(Mh2*1[mol/kg])*((tcs.rho*1[m^3/kg])/(Mh2*1[mol/kg]))^{1/2}*((tcs.rho*1[m^3/kg])/(Mco2*1[mol/kg]))*h2^{1/2}*co2)/(1+const1*(tcs.rho/Mco)*co))[kg/(m^3*s)]$  kinetic equation for steam at Eq (4) ('Kinetics and Mechanisms of the Two Opposing Reactions of the Equilibrium CO + H2O = CO2 + H2', Graven and Long, 1954)

RH2co2  $-2*k2*Mco2*(tcs.rho/Mco2)^2*co2^2+2*k2*Mco2*(tcs.rho/Mco)^2*(tcs.rho/Mo2)*co2*o2$  kinetic equation for carbon dioxide at Eq (2) ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH4co2

$((k4*(Mco2*1[mol/kg])*((tcs.rho*1[m^3/kg])/(Mco*1[mol/kg]))^{1/2}*((tcs.rho*1[m^3/kg])/(Mh2o*1[mol/kg]))*co^{1/2}*h2)/(1+const2*(tcs.rho/Mh2)*h2^{1/2}-$

$(km4*(Mco2*1[mol/kg])*((tcs.rho*1[m^3/kg])/(Mh2*1[mol/kg]))^{1/2}*((tcs.rho*1[m^3/kg])/(Mco2*1[mol/kg]))*h2^{1/2}*co2)/(1+const1*(tcs.rho/Mco)*co))[kg/(m^3*s)]$  kinetic equation for steam at Eq (4) ('Kinetics and Mechanisms of the Two Opposing Reactions of the Equilibrium CO + H2O = CO2 + H2', Graven and Long, 1954)

flujmasstotal  $circavg(r,tcs.rho)*circavg(r,w)*pi*((Diam/2)^2)$  total mass flow

flujmassdecalin  $flujmasstotal*c10h18in$

flujmassh2  $flujmasstotal*h2$

flujmassco  $flujmasstotal*co$

flujmoldecalin  $flujmassdecalin*(1/Mc10h18)$

flujmolh2  $flujmassh2*(1/Mh2)$

flujmolco  $flujmassco*(1/Mco)$

etah2  $100*((2*flujmolh2)/(NH*flujmoldecalin))$  hydrogen yield

etaco  $100*(flujmolco/(NC*flujmoldecalin))$  carbon monoxide yield

etaenergy  $100*((flujmassh2*LHVh2+flujmassco*LHVco)/(flujmassdecalin*LHVc10h18))$  syngas energy conversion efficiency

## Anexo B. Parámetros y Variables del Modelo C-I usados en COMSOL.

### Parámetros del Modelo C-I

Vin  $1 \cdot (7.7/\text{por})$  [cm/s] inlet velocity (superficial)  
Pout 2 [bar] outlet reactor pressure  
Tin 500.15 [K] inlet temperature of gases mixing  
Text 298.15 [K] surrounding temperature  
por 0.4 porosity  
rhos 3987 [kg/m<sup>3</sup>] solid density  
Dpart 6e-3 [m] particle solid diameter  
av (ap/mp)\*rhobed specific geometric surface  
L1 7.5 [cm] length of zone 1  
L2 3.5525 [cm] length of zone 2 (catalytic & homogeneous reactions)  
L3 27.5 [cm] length of zone 3 (homogeneous reactions)  
Diam 14.21 [cm] internal diameter  
Vfilt ((Vin\*por)/por) filtration velocity  
ap  $4 \cdot \pi \cdot (D_{\text{part}}/2)^2$  external surface area of spherical coating alumina bead  
mp rhos\*Vp mass of a single spherical coating alumina bead  
Vp  $(4/3) \cdot \pi \cdot (D_{\text{part}}/2)^3$  spherical particle volume  
rhobed rhos\*(1-por) bed density  
sig 5.6705e-8 [W/(m<sup>2</sup>\*K<sup>4</sup>)] Stephan-Boltzmann constant  
R 8.314 [J/(mol\*K)] gas law constant  
Dp 6/avp equivalent particle diameter  
rhocr 825 [kg/m<sup>3</sup>] density of the zeolite crystallite  
K10 0.33e-6 [m<sup>3</sup>/kg] adsorption pre-exponential factor for decalin  
deltH1 60.95e3 [J/mol] heat of adsorption of decalin  
K20 4.549e-7 [m<sup>3</sup>/kg] adsorption pre-exponential factor for cyclohexene  
deltH2 51.8e3 [J/mol] heat of adsorption of cyclohexene  
nuc6h10 Mc6h10/Mc10h18  
nuc4h10 Mc4h10/Mc10h18  
nutc10h18 Mtc10h18/Mc10h18  
nuc10h8 Mc10h8/Mc10h18  
nuc11h10 Mc11h10/Mc10h18  
k01 449.27 [1/s] pre-exponential factor for catalytic reaction 1  
Ea1s 91.97e3 [J/mol] intrinsic activation energy for catalytic reaction 1  
Tav 773.15 [K] average temperature used in the reaction experiments  
k02 30.44 [1/s] pre-exponential factor for catalytic reaction 2  
Ea2s 73.75e3 [J/mol] intrinsic activation energy for catalytic reaction 2  
k03 3.8e11 [1/s] pre-exponential factor for catalytic reaction 3  
Ea3s 73.95e3 [J/mol] intrinsic activation energy for catalytic reaction 3  
k04 1.79e11 [1/s] pre-exponential factor for catalytic reaction 4  
Ea4s 79.74e3 [J/mol] intrinsic activation energy for catalytic reaction 4  
kT10 0.13 [1/s] pre-exponential factor for thermal reaction 1  
ET1 58.86e3 [J/mol] intrinsic activation energy for thermal reaction 1  
kT20 0.017 [1/s] pre-exponential factor for thermal reaction 2  
ET2 55.92e3 [J/mol] intrinsic activation energy for thermal reaction 2  
DHR 2.0096e5 [J/mol] heat of reaction of gasoil cracking  
avp ap/Vp Ratio of particle surface area to volume  
Mc10h18 0.138 [kg/mol] molar mass of decalin  
Mc6h10 0.0821 [kg/mol] molar mass of cyclohexene  
Mc4h10 0.0581 [kg/mol] molar mass of n-butane  
Mtc10h18 0.138 [kg/mol] molar mass of t-decalin  
Mc10h8 0.1282 [kg/mol] molar mass of naphthalene  
Mc11h10 0.1422 [kg/mol] molar mass of methylnaphthalene  
Mco 0.028 [kg/mol] molar mass of carbon monoxide

Mn2 0.028[kg/mol] molar mass of nitrogen  
Mco2 0.044[kg/mol] molar mass of carbon dioxide  
Mh2 0.002[kg/mol] molar mass of hydrogen  
Mo2 0.032[kg/mol] molar mass of oxygen  
Mh2o 0.018[kg/mol] molar mass of steam  
Mch4 0.016[kg/mol] molar mass of methane  
Mgasoil 0.397[kg/mol] molar mass of gasoil (Al-Sabawi et al., 2006)  
Lc (Dpart/6) characteristic length of the particles  
tau 4 tortuosity factor  
SBET 197\*1e3[m^2/kg] BET surface area  
rop 3987[kg/m^3] pellet density  
ep 0.5 catalytic particle porosity  
rpor (1/2)\*((4\*ep)/(SBET\*rop)) equivalent pore radius  
NH 18 Hydrogen atoms in decalin  
NC 10 Carbon atoms in decalin  
LHVh2 120e6[J/kg] lower heating value of h2  
LHVco 10.1e6[J/kg] lower heating value of co  
LHVc10h18 42.7e6[J/kg] lower heating value of decalin  
LHVc4h10 45.8e6[J/kg] lower heating value of n-butane  
LHVc6h10 43.4e6[J/kg] lower heating value of cyclohexene  
LHVc10h8 39.5e6[J/kg] lower heating value of naphthalene  
LHVtc10h18 42.9e6[J/kg] lower heating value of t-decalin  
LHVc11h10 39.8e6[J/kg] lower heating value of methyl-naphthalene  
Phi 1.3 equivalence ratio  
Yc 0.866 mass fraction of C in fuel  
Yh 0.106 mass fraction of H in fuel  
Ys 0.020 mass fraction of S in fuel  
Yo 0.004 mass fraction of O in fuel  
Ae ((22.39/0.21)\*(Yc/12.01+Yh/4.032+Ys/32.06-Yo/32.0))[m^3/kg] stoichiometric air at normal conditions  
VT ((Vin/1)\*por)\*pi\*((Diam/2)^2) inlet mixing flow (liquid fuel in gas phase+air)  
pair 301325[Pa] inlet pressure of air  
Tin1 403.15[K] inlet temperature of fuel  
Tinair 354.85[K] inlet temperature of air  
ro1 999[kg/m^3] fuel density in liquid phase  
ro1g 7[kg/m^3] fuel density in gas phase  
V1g (VT/((Ae\*ro1g)/Phi+1)) inlet gas fuel flow  
V1L (V1g\*(ro1g/ro1)) inlet liquid fuel flow  
V\_airN VT-V1g air flow at normal conditions  
pN 101325[Pa] normal pressure  
TN 298.15[K] normal temperature  
V\_air V\_airN\*(Tinair\*pN)/(TN\*pair) air flow at operational conditions  
Xo2 0.21 molar fraction o2 in air  
Xn2 0.79 molar fraction n2 in air  
Mair Xo2\*Mo2+Xn2\*Mn2 air molecular weight (21%o2+79%n2)  
ro\_air (pair\*Mair)/(R\*Tinair) air density at Tinair  
wo2 (Xo2\*Mo2)/Mair mass fraction o2 in air  
wn2 1-wo2 mass fraction n2 in air  
F1 V1g\*ro1g mass flow of fuel  
F2 V\_air\*ro\_air\*wo2 mass flow of o2  
F3 V\_air\*ro\_air\*wn2 mass flow of n2  
FT F1+F2+F3 gas mixing flow  
c10h18in F1/FT mass fraction of FO6 in inlet mixing  
o2in F2/FT mass fraction of oxygen in inlet mixing  
n2in F3/FT mass fraction of nitrogen in inlet mixing  
coin 1e-4 inlet mass fraction co  
co2in 1e-4 inlet mass fraction co2  
h2in 1e-4 inlet mass fraction h2  
h2oin 1e-4 inlet mass fraction h2o



c6h10in 1e-4 inlet mass fraction c6h10  
 c4h10in 1e-4 inlet mass fraction c4h10  
 tc10h18in 1e-4 inlet mass fraction tc10h18  
 c10h8in 1e-4 inlet mass fraction c10h8  
 c11h10in 1e-4 inlet mass fraction c11h10  
 rhoimix 5.008182199195597[kg/m<sup>3</sup>] initial density of the mixing, COMSOL value  
 CA0 (c10h18in\*rhoimix)/Mc10h18 initial molar concentration of decalin  
 DTi 14.21[cm] Internal diameter of the reactor defined at interface bed packed-insulation  
 DT 15.41[cm] Internal diameter of the metallic tube  
 Do 16.83[cm] External diameter of the metallic tube  
 Doi 19.23[cm] Reactor diameter at contact with surrounding  
 DB  $DT/((3/2)*(DT/Dp)*(1-por)+1)$  Hydraulic diameter for a packed bed  
 C 1.25 Constant at definition of krs and kas  
 emisiv 0.45 Particle emissivity  
 B  $C*((1-por)/por)^(10/9)$  Constant at definition of krs and kas  
 psir  $2/(2/emisiv-0.264)$  Radiation transfer function  
 To 420.15[K] Temperature at interface insulation-surroundings  
 ki1 0.18[W/(m\*K)] Thermal conductivity insulation (internal=ceramic fiber)  
 kw 55[W/(m\*K)] Thermal conductivity reactor wall (stainless steel)  
 hop 4.86[W/(m<sup>2</sup>\*K)] Heat transfer coefficient for free convection ('Transport Phenomena', 2nd, 2002, p. 445)  
 hrad  $emisivpp*sig*(To^2+Text^2)*(To+Text)$  Heat transfer coefficient due to loss by radiation  
 emisivpp 0.7 Insulation emissivity  
 ki2 0.18[W/(m\*K)] Thermal conductivity insulation (external=ceramic fiber)  
 A1 16e18[m<sup>3</sup>/(mol\*s)] Pre-exponential factor in Eq (1), 'Overall chemical kinetics model for partial oxidation of methane in inert porous media', Dobrego et al. (2008)  
 Ea1 59000[K] Activation energy in Eq (1), 'Overall chemical kinetics model for partial oxidation of methane in inert porous media', Dobrego et al. (2008)  
 A2  $5e4[(1/s)*(m^3/mol)^2]$  Pre-exponential factor in Eq (2), 'Overall chemical kinetics model for partial oxidation of methane in inert porous media', Dobrego et al. (2008)  
 Ea2 15000[K] Activation energy in Eq (2), 'Overall chemical kinetics model for partial oxidation of methane in inert porous media', Dobrego et al. (2008)  
 A3  $2.5e20[m^3/(mol*s)]$  Pre-exponential factor in Eq (3), 'Overall chemical kinetics model for partial oxidation of methane in inert porous media', Dobrego et al. (2008)  
 Ea3 59000[K] Activation energy in Eq (3), 'Overall chemical kinetics model for partial oxidation of methane in inert porous media', Dobrego et al. (2008)  
 const1 3.6[m<sup>3</sup>/mol] Constant in reverse kinetic in Eq (4), 'Kinetics and Mechanisms of the Two Opposing Reactions of the Equilibrium CO + H2O = CO2 + H2', Graven and Long, (1954)  
 const2 12[m<sup>3</sup>/mol] Constant in forward kinetic in Eq (4), 'Kinetics and Mechanisms of the Two Opposing Reactions of the Equilibrium CO + H2O = CO2 + H2', Graven and Long, (1954)  
 A4 1.5811e11 Pre-exponential factor of forward kinetic in Eq (4), 'Kinetics and Mechanisms of the Two Opposing Reactions of the Equilibrium CO + H2O = CO2 + H2', Graven and Long, (1954)  
 Ea4 281580[J/mol] Activation energy of forward kinetic in Eq (4), 'Kinetics and Mechanisms of the Two Opposing Reactions of the Equilibrium CO + H2O = CO2 + H2', Graven and Long, (1954)  
 Am4 3.0042e9 Pre-exponential factor of reverse kinetic in Eq (4), 'Kinetics and Mechanisms of the Two Opposing Reactions of the Equilibrium CO + H2O = CO2 + H2', Graven and Long, (1954)  
 Eam4 238488[J/mol] Activation energy of reverse kinetic in Eq (4), 'Kinetics and Mechanisms of the Two Opposing Reactions of the Equilibrium CO + H2O = CO2 + H2', Graven and Long, (1954)

## **Variables del Modelo C-I**

ks  $(-0.21844539+0.00174653*Ts*1[1/K]+(8.2266*1e-8)*(Ts*1[1/K])^2)[W/(m*K)]$  solid thermal conductivity, 'Analytical modelling of filtration combustion in inert porous media', Bubnovich and Toledo, 2007  
 rhov  $(p*Mc10h18)/(R*T)$  variable density of decalin  
 rhovCO  $(p*Mco)/(R*T)$  variable density of carbon monoxide  
 rhovC6H10  $(p*Mc6h10)/(R*T)$  variable density of cyclohexene

rhovC4H10 ( $p^*Mc4h10/(R*T)$ ) variable density of n-butane  
 rhovtC10H18 ( $p^*Mtc10h18/(R*T)$ ) variable density of t-decalin  
 rhovC10H8 ( $p^*Mc10h8/(R*T)$ ) variable density of naphthalene  
 rhovC11H10 ( $p^*Mc11h10/(R*T)$ ) variable density of methylnaphthalene  
 hws  $2.12*(ks/Dp)$  heat transfer coefficient from the solid to the wall  
 hwf ( $Nufw*kf/Dp$ ) heat transfer coefficient from the fluid to the wall  
 Pr ( $ht.Cp*br.mu)/kf$  Prandtl number  
 Reb1 ( $Dp*abs(w)*tcs.rho)/br.mu$  bed Reynolds number  
 kf (0.00680879171646-0.000045281426546\*T\*1[1/K]+1.94281158425e-7\*(T\*1[1/K])^2-8.68328705701e-11\*(T\*1[1/K])^3)[W/(m\*K)] Thermal conductivity of fluid decalin  
 kfC6H10 (0.00138226413591-0.000031831651591\*T\*1[1/K]+2.56137470067e-7\*(T\*1[1/K])^2-1.22168558999e-10\*(T\*1[1/K])^3)[W/(m\*K)] Thermal conductivity of fluid cyclohexene  
 kftC10H18 (-0.0194104513539+0.0000732405169388\*T\*1[1/K]+5.53084452957e-8\*(T\*1[1/K])^2-1.55166426611e-11\*(T\*1[1/K])^3)[W/(m\*K)] Thermal conductivity of fluid t-decalin  
 kfC10H8 (-0.0119901274611+0.0000476791914989\*T\*1[1/K]+5.93842666638e-8\*(T\*1[1/K])^2-2.43659307783e-11\*(T\*1[1/K])^3)[W/(m\*K)] Thermal conductivity of fluid naphthalene  
 kfC11H10 (0.259599580476-0.000304199853919\*T\*1[1/K]+3.94455379114e-7\*(T\*1[1/K])^2-4.04300191506e-10\*(T\*1[1/K])^3)[W/(m\*K)] Thermal conductivity of fluid methylnaphthalene  
 cp (1/Mc10h18)\*(-36.4549999991+0.752729999991\*(T\*1[1/K])-0.0000916499999728\*(T\*1[1/K])^2-1.37290000035e-7\*(T\*1[1/K])^3+1.51339504122e-20\*(T\*1[1/K])^4)[J/(mol\*K)] heat capacity at constant pressure decalin  
 visc (-4.76489458773e-7+1.68353852096e-8\*T\*1[1/K]-1.34273625466e-12\*(T\*1[1/K])^2-6.30095008838e-16\*(T\*1[1/K])^3)[Pa\*s] dynamic viscosity decalin  
 viscC6H10 (-4.48381740873e-7+2.61611561e-8\*T\*1[1/K]-7.20648166174e-13\*(T\*1[1/K])^2-2.2885296375e-15\*(T\*1[1/K])^3)[Pa\*s] dynamic viscosity cyclohexene  
 visctC10H18 (-5.60359627444e-7+2.15602193814e-8\*T\*1[1/K]-1.12212768705e-12\*(T\*1[1/K])^2-9.45107527733e-16\*(T\*1[1/K])^3)[Pa\*s] dynamic viscosity t-decalin  
 viscC10H8 (-5.83611720754e-7+2.22092065322e-8\*T\*1[1/K]-8.33764497054e-13\*(T\*1[1/K])^2-9.22671620429e-16\*(T\*1[1/K])^3)[Pa\*s] dynamic viscosity naphthalene  
 viscC11H10 (-5.75050400781e-7+2.07637635775e-8\*T\*1[1/K]-8.12038686693e-13\*(T\*1[1/K])^2-7.90558158927e-16\*(T\*1[1/K])^3)[Pa\*s] dynamic viscosity methylnaphthalene  
 Nufw  $0.6*Pr^{(1/3)}*Reb^{(0.5)}$  Nusselt number at the wall  
 cps (29.567+2.61177\*Ts\*1[1/K]-0.00171\*(Ts\*1[1/K])^2+(3.382\*1e-7)\*(Ts\*1[1/K])^3)[J/(kg\*K)] solid specific heat (alumina bead), 'Analytical modelling of filtration combustion in inert porous media', Bubnovich and Toledo, 2007  
 hfs ( $Nu*kf/Dp$ ) fluid/solid heat transfer coefficient in packed bed  
 Nu  $2+1.1*Pr^{(1/3)}*Reb^{(0.6)}$  Nusselt number  
 Reb max(1e-4,Reb1)  
 perm (br.mu\*Vin)\*((225\*((1-por)^2/por^3)\*(br.mu/Dpart^2)\*Vin+1.61\*((1-por)/por^3)\*(tcs.rho/Dpart)\*Vin^2)^(-1)) permeability, Fand et al (1987)  
 DK  $97*(rpor*1[1/m])*((T*1[1/K])/((Mc10h18*1[mol/kg])*1e3))^{(0.5)}$  Knudsen diffusion coefficient  
 Deff (DK\*ep)/tau effective diffusivity  
 fiT ( $Lc*1[1/m])*((kc*1[s])/(Deff*1[s/m^2]))^{(0.5)}$  Thiele modulus  
 eta (1/fiT)\*tanh(fiT) effectiveness factor  
 K1  $K10*exp(-deltH1/(R*T))$  adsorption constant for decalin  
 K2  $K20*exp(-deltH2/(R*T))$  adsorption constant for cyclohexene  
 kc1  $k01*exp((-Ea1s/R)*(1/T-1/Tav))$  intrinsic kinetic constant for catalytic reaction 1  
 kc2  $k02*exp((-Ea2s/R)*(1/T-1/Tav))$  intrinsic kinetic constant for catalytic reaction 2  
 kc3  $k03*exp((-Ea3s/R)*(1/T-1/Tav))$  intrinsic kinetic constant for catalytic reaction 3  
 kc4  $k04*exp((-Ea4s/R)*(1/T-1/Tav))$  intrinsic kinetic constant for catalytic reaction 4  
 kT1  $kT10*exp((-ET1/R)*(1/T-1/Tav))$  intrinsic kinetic constant for thermal reaction 1  
 kT2  $kT20*exp((-ET2/R)*(1/T-1/Tav))$  intrinsic kinetic constant for thermal reaction 2  
 HeatRs rhos\*DHR\*(1/Mgasoil)\*eta\*Rscrkc10h18\*(1-por) term of heat cracking reaction  
 Rscrkc10h18 (tcs.rho/(rhos))\*((rhocr\*K1\*(kc1+kc2)\*c10h18+((rhocr^2)\*K1\*K2\*(kc3+kc4)\*c10h18\*c6h10)/((1+rhocr\*K2\*c6h10)^2)+(kT1+kT2)\*c10h18) reaction rate of decalin in solid phase

$R_{scrkc6h10} = \frac{(tcs.rho/(rhos)) * (rhocr * nuc6h10 * K1 * kc1 * c10h18 - ((rhocr^2) * K1 * K2 * (kc3 + kc4) * c10h18 * c6h10))}{((1 + rhocr * K2 * c6h10)^2) + nuc6h10 * kT1 * c10h18}$  reaction rate of cyclohexene in solid phase  
 $R_{scrkc4h10} = \frac{(tcs.rho/(rhos)) * (((rhocr^2) * nuc4h10 * K1 * K2 * kc3 * c10h18 * c6h10))}{((1 + rhocr * K2 * c6h10)^2)}$  reaction rate of n-butane in solid phase  
 $R_{scrk10h18} = \frac{(tcs.rho/(rhos)) * (rhocr * nutc10h18 * K1 * kc2 * c10h18 + nuc6h10 * kT2 * c10h18)}$  reaction rate of t-decalin in solid phase  
 $R_{scrkc10h8} = \frac{(tcs.rho/(rhos)) * (((rhocr^2) * nuc10h8 * K1 * K2 * kc3 * c10h18 * c6h10))}{((1 + rhocr * K2 * c6h10)^2)}$  reaction rate of naphthalene in solid phase  
 $R_{scrkc11h10} = \frac{(tcs.rho/(rhos)) * (((rhocr^2) * nuc11h10 * K1 * K2 * kc4 * c10h18 * c6h10))}{((1 + rhocr * K2 * c6h10)^2)}$  reaction rate of methylnaphthalene in solid phase  
 $f1 = \frac{c10h18 * (eta * R_{scrkc10h18} * (rhos/av) * (1 - por))}{(ktm1 * tcs.rho)}$  term f in equation for decalin in solid phase  
 $f2 = \frac{c6h10 * (eta * R_{scrkc6h10} * (rhos/av) * (1 - por))}{(ktm2 * tcs.rho)}$  term f in equation for cyclohexene in solid phase  
 $f3 = \frac{c4h10 * (eta * R_{scrkc4h10} * (rhos/av) * (1 - por))}{(ktm3 * tcs.rho)}$  term f in equation for n-butane in solid phase  
 $f4 = \frac{tc10h18 * (eta * R_{scrk10h18} * (rhos/av) * (1 - por))}{(ktm4 * tcs.rho)}$  term f in equation for t-decalin in solid phase  
 $f5 = \frac{c10h8 * (eta * R_{scrkc10h8} * (rhos/av) * (1 - por))}{(ktm5 * tcs.rho)}$  term f in equation for naphthalene in solid phase  
 $f6 = \frac{c11h10 * (eta * R_{scrkc11h10} * (rhos/av) * (1 - por))}{(ktm6 * tcs.rho)}$  term f in equation for methylnaphthalene in solid phase  
 $ktm1 = \frac{Sh1 * tcs.Dav\_c10h18}{Dp}$   
 $Sh1 = 2 + 1.1 * Sc1^{1/3} * Reb^{0.6}$   
 $Sc1 = \frac{br.mu}{(tcs.rho * tcs.Dav\_c10h18)}$   
 $ktm2 = \frac{Sh2 * tcs.Dav\_c6h10}{Dp}$   
 $Sh2 = 2 + 1.1 * Sc2^{1/3} * Reb^{0.6}$   
 $Sc2 = \frac{br.mu}{(tcs.rho * tcs.Dav\_c6h10)}$   
 $ktm3 = \frac{Sh3 * tcs.Dav\_c4h10}{Dp}$   
 $Sh3 = 2 + 1.1 * Sc3^{1/3} * Reb^{0.6}$   
 $Sc3 = \frac{br.mu}{(tcs.rho * tcs.Dav\_c4h10)}$   
 $ktm4 = \frac{Sh4 * tcs.Dav\_tc10h18}{Dp}$   
 $Sh4 = 2 + 1.1 * Sc4^{1/3} * Reb^{0.6}$   
 $Sc4 = \frac{br.mu}{(tcs.rho * tcs.Dav\_tc10h18)}$   
 $ktm5 = \frac{Sh5 * tcs.Dav\_c10h8}{Dp}$   
 $Sh5 = 2 + 1.1 * Sc5^{1/3} * Reb^{0.6}$   
 $Sc5 = \frac{br.mu}{(tcs.rho * tcs.Dav\_c10h8)}$   
 $ktm6 = \frac{Sh6 * tcs.Dav\_c11h10}{Dp}$   
 $Sh6 = 2 + 1.1 * Sc6^{1/3} * Reb^{0.6}$   
 $Sc6 = \frac{br.mu}{(tcs.rho * tcs.Dav\_c11h10)}$   
 $cpCO = (1/Mco) * int1(T)$  heat capacity at constant pressure carbon monoxide  
 $cpC6H10 = (1/Mc6h10) * int7(T)$  heat capacity at constant pressure cyclohexene  
 $cpC4H10 = (1/Mc4h10) * int9(T)$  heat capacity at constant pressure n-butane  
 $cptC10H18 = (1/Mtc10h18) * int13(T)$  heat capacity at constant pressure t-decalin  
 $cpC10H8 = (1/Mc10h8) * int15(T)$  heat capacity at constant pressure naphthalene  
 $cpC11H10 = (1/Mc11h10) * int17(T)$  heat capacity at constant pressure methylnaphthalene  
 $kfCO = int2(T)$  Thermal conductivity of fluid CO  
 $kfC4H10 = int10(T)$  Thermal conductivity of fluid C4H10  
 $viscCO = int3(T)$  dynamic viscosity CO  
 $viscC4H10 = int11(T)$  dynamic viscosity C4H10  
 $gamCO = int4(T)$  Ratio of specific heat (CO)  
 $gamC10H18 = int5(T)$  Ratio of specific heat (decalin)  
 $gamC6H10 = int8(T)$  Ratio of specific heat (cyclohexene)  
 $gamC4H10 = int12(T)$  Ratio of specific heat (n-butane)  
 $gamtC10H18 = int14(T)$  Ratio of specific heat (t-decalin)  
 $gamC10H8 = int16(T)$  Ratio of specific heat (naphthalene)  
 $gamC11H10 = int18(T)$  Ratio of specific heat (methylnaphthalene)

Uf  
 $(1/hwf+(DTi/(2*ki1))*log(DT/DTi)+(DTi/(2*kw))*log(Do/DT)+(DTi/(2*ki2))*log(Doi/Do)+(DTi/Doi)*(1/ho))^{(-1)}$   
 Overall heat transfer coefficient for fluid based in in Ain  
 ho hop+hrad Heat transfer coefficient defined at interface insulation-surrounding  
 Us  
 $(1/hws+(DTi/(2*ki1))*log(DT/DTi)+(DTi/(2*kw))*log(Do/DT)+(DTi/(2*ki2))*log(Doi/Do)+(DTi/Doi)*(1/ho))^{(-1)}$   
 Overall heat transfer coefficient for solid based in in Ain  
 ReH  $(DB*tcs.rho*abs(w))/br.mu$  Reynolds number using this hydraulic diameter  
 Der  $(DB*Vin)/10$  Effective radial dispersion coefficient in a packed bed  
 Dea  $(DB*Vin)/2$  Effective axial dispersion coefficient in a packed bed  
 krs  $((2*kf*(1-por)^{0.5})/(1-(kf*B)/ks))*(((1-(kf/ks)*B)/((1-(kf*B)/ks)^2))*log(ks/(B*kf))-(B+1)/2-(B-1)/(1-(kf*B)/ks))$  Radial solid thermal conductivity in a packed bed  
 krsp  $krs+4*psir*sig*Dp*Ts^3$  Modified radial solid thermal conductivity  
 kasp  $krs+4*psir*sig*Dp*Ts^3$  Modified axial solid thermal conductivity  
 PeHrf  $(0.1+(0.66*por)/(Reb*Pr))^{(-1)}$  Peclet number for heat transfer (radial coordinate)  
 PeHaf  $((0.73*por)/(Reb*Pr)+0.5/(1+(9.7*por)/(Reb*Pr)))^{(-1)}$  Peclet number for heat transfer (axial coordinate)  
 krf  $(tcs.rho*abs(w)*ht.Cp*Dp)/PeHrf$  Radial fluid thermal conductivity in a packed bed  
 kaf  $(tcs.rho*abs(w)*ht.Cp*Dp)/PeHaf$  Axial fluid thermal conductivity in a packed bed  
 Tprofile int6(z) initial thermal profile at the time of injection  
 DHR1  $(-288.03e3+(4406e-2)*(T*1[1/K])-(3180e-5)*(T*1[1/K])^2+(56.233e-8)*(T*1[1/K])^3+(751e-12)*(T*1[1/K])^4)$  [J/mol] heat of reaction per mole Eq (1)  
 DHR2  $(-278.5e3-(1861e-2)*(T*1[1/K])+(2523e-5)*(T*1[1/K])^2-(1225e-8)*(T*1[1/K])^3+(2255e-12)*(T*1[1/K])^4)$  [J/mol] heat of reaction per mole Eq (2)  
 DHR3  $(190.309e3+(6324e-2)*(T*1[1/K])-(2808e-5)*(T*1[1/K])^2-(1464e-8)*(T*1[1/K])^3+(2439e-12)*(T*1[1/K])^4)$  [J/mol] heat of reaction per mole Eq (3)  
 DHR4  $(-40.418e3-(902e-2)*(T*1[1/K])+(2710e-5)*(T*1[1/K])^2-(1984.8e-8)*(T*1[1/K])^3+(3098.7e-12)*(T*1[1/K])^4)$  [J/mol] heat of reaction per mole Eq (4)  
 Xc10h18  $1-(tcs.c_c10h18/CA0)$  Conversion of decalin  
 k1  $A1*exp(-Ea1/T)$  rate constant for Eq (1) ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)  
 k2  $A2*exp(-Ea2/T)$  forward rate constant for Eq (2) ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)  
 km2  $(k2*1[s*(mol/m^3)^2])*(exp(3.31+(3.35e4)/(T*1[1/K])-(2.238*log((T*1[1/K]))+(3.035e-3)*(T*1[1/K])-(7.367e-7)*((T*1[1/K])^2)+(9.041e-11)*((T*1[1/K])^3)))^{(-1)}[(1/s)*(m^3/mol)]$  reverse rate constant for Eq (2) ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)  
 k3  $A3*exp(-Ea3/T)$  forward rate constant for Eq (3) ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)  
 km3  $(k3*1[(mol*s)/m^3])*(exp(-22.82-(2.289e4)/(T*1[1/K])+7.606*log((T*1[1/K]))-(3.377e-3)*(T*1[1/K])-(8.804e-7)*((T*1[1/K])^2)+(9.779e-11)*((T*1[1/K])^3)))^{(-1)}[(1/s)*(m^3/mol)^3]$  reverse rate constant for Eq (3) ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)  
 k4  $A4*exp(-Ea4/(R*T))$  forward rate constant for Eq (4) ('Kinetics and Mechanisms of the Two Opposing Reactions of the Equilibrium CO + H2O = CO2 + H2', Graven and Long, 1954)  
 km4  $Am4*exp(-Eam4/(R*T))$  reverse rate constant for Eq (4) ('Kinetics and Mechanisms of the Two Opposing Reactions of the Equilibrium CO + H2O = CO2 + H2', Graven and Long, 1954)  
 HeatRH  
 HeatRH1  $(Mc10h18/Mch4)+HeatRHc1*(Mc6h10/Mch4)+HeatRHc2*(Mc4h10/Mch4)+HeatRHc3*(Mtc10h18/Mch4)+HeatRHc4*(Mc10h8/Mch4)+HeatRHc5*(Mc11h10/Mch4)$   
 HeatRH1 HeatRH11+HeatRH21+HeatRH31+HeatRH41 sum of reaction heats - decalin  
 HeatRH11  $DHR1*(1/Mch4)*RH1c10h18*por$  reaction heat Eq (1) - decalin  
 HeatRH21  $DHR2*(1/Mco)*RH2c1co*por$  reaction heat Eq (2) - decalin  
 HeatRH31  $DHR3*(1/Mch4)*RH3c10h18*por$  reaction heat Eq (3) - decalin  
 HeatRH41  $DHR4*(1/Mco)*RH4c1co*por$  reaction heat Eq (4) - decalin  
 HeatRHc1 HeatRH1c1+HeatRH2c1+HeatRH3c1+HeatRH4c1 sum of reaction heats - cyclohexene  
 HeatRH1c1  $DHR1*(1/Mch4)*RH1c6h10*por$  reaction heat Eq (1) - cyclohexene  
 HeatRH2c1  $DHR2*(1/Mco)*RH2c1co*por$  reaction heat Eq (2) - cyclohexene  
 HeatRH3c1  $DHR3*(1/Mch4)*RH3c6h10*por$  reaction heat Eq (3) - cyclohexene  
 HeatRH4c1  $DHR4*(1/Mco)*RH4c1co*por$  reaction heat Eq (4) - cyclohexene

HeatRHc2 HeatRH1c2+HeatRH2c2+HeatRH3c2+HeatRH4c2 sum of reaction heats - n-butane  
HeatRH1c2 DHR1\*(1/Mch4)\*RH1c4h10\*por reaction heat Eq (1) - n-butane  
HeatRH2c2 DHR2\*(1/Mco)\*RH2c2co\*por reaction heat Eq (2) - n-butane  
HeatRH3c2 DHR3\*(1/Mch4)\*RH3c4h10\*por reaction heat Eq (3) - n-butane  
HeatRH4c2 DHR4\*(1/Mco)\*RH4c2co\*por reaction heat Eq (4) - n-butane  
HeatRHc3 HeatRH1c3+HeatRH2c3+HeatRH3c3+HeatRH4c3 sum of reaction heats - t-decalin  
HeatRH1c3 DHR1\*(1/Mch4)\*RH1c10h18\*por reaction heat Eq (1) - t-decalin  
HeatRH2c3 DHR2\*(1/Mco)\*RH2c3co\*por reaction heat Eq (2) - t-decalin  
HeatRH3c3 DHR3\*(1/Mch4)\*RH3c10h18\*por reaction heat Eq (3) - t-decalin  
HeatRH4c3 DHR4\*(1/Mco)\*RH4c3co\*por reaction heat Eq (4) - t-decalin  
HeatRHc4 HeatRH1c4+HeatRH2c4+HeatRH3c4+HeatRH4c4 sum of reaction heats - naphthalene  
HeatRH1c4 DHR1\*(1/Mch4)\*RH1c10h8\*por reaction heat Eq (1) - naphthalene  
HeatRH2c4 DHR2\*(1/Mco)\*RH2c4co\*por reaction heat Eq (2) - naphthalene  
HeatRH3c4 DHR3\*(1/Mch4)\*RH3c10h8\*por reaction heat Eq (3) - naphthalene  
HeatRH4c4 DHR4\*(1/Mco)\*RH4c4co\*por reaction heat Eq (4) - naphthalene  
HeatRHc5 HeatRH1c5+HeatRH2c5+HeatRH3c5+HeatRH4c5 sum of reaction heats - methylnaphthalene  
HeatRH1c5 DHR1\*(1/Mch4)\*RH1c11h10\*por reaction heat Eq (1) - methylnaphthalene  
HeatRH2c5 DHR2\*(1/Mco)\*RH2c5co\*por reaction heat Eq (2) - methylnaphthalene  
HeatRH3c5 DHR3\*(1/Mch4)\*RH3c11h10\*por reaction heat Eq (3) - methylnaphthalene  
HeatRH4c5 DHR4\*(1/Mco)\*RH4c5co\*por reaction heat Eq (4) - methylnaphthalene  
RHo2 RH1o2+RHc1o2+RHc2o2+RHc3o2+RHc4o2+RHc5o2 kinetic equation for oxygen  
RHco RH1co+RHc1co+RHc2co+RHc3co+RHc4co+RHc5co kinetic equation for carbon monoxide  
RHh2o RH1h2o+RHc1h2o+RHc2h2o+RHc3h2o+RHc4h2o+RHc5h2o kinetic equation for steam  
RHh2 RH1h2+RHc1h2+RHc2h2+RHc3h2+RHc4h2+RHc5h2 kinetic equation for hydrogen  
RHco2 RH1co2+RHc1co2+RHc2co2+RHc3co2+RHc4co2+RHc5co2 kinetic equation for carbon dioxide  
RHc10h18 RH1c10h18+RH3c10h18 kinetic equation for decalin  
RH1o2 RH1o2+RH2o2 kinetic equation for oxygen - decalin  
RH1co RH1co+RH2co+RH3co+RH4co kinetic equation for carbon monoxide - decalin  
RH1h2o RH1h2o+RH3h2o+RH4h2o kinetic equation for steam - decalin  
RH1h2 RH1h2+RH3h2+RH4h2 kinetic equation for hydrogen - decalin  
RH1co2 RH2co2+RH4co2 kinetic equation for carbon dioxide - decalin  
RH1c10h18  $-k_1 * M_{c10h18} * (t_{cs} \cdot \rho / M_{c10h18}) * (t_{cs} \cdot \rho / M_{o2}) * c_{10h18} * o_2$  kinetic equation for decalin at Eq (1) ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)  
RH3c10h18  
 $k_3 * M_{c10h18} * (t_{cs} \cdot \rho / M_{c10h18}) * (t_{cs} \cdot \rho / M_{h2o}) * c_{10h18} * h_{2o} + k_{m3} * M_{c10h18} * (t_{cs} \cdot \rho / M_{co}) * (t_{cs} \cdot \rho / M_{h2})^{3 * co * h_{2o}^3}$  kinetic equation for decalin at Eq (3) ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)  
RH11o2  $-6.5 * k_1 * M_{o2} * (t_{cs} \cdot \rho / M_{c10h18}) * (t_{cs} \cdot \rho / M_{o2}) * c_{10h18} * o_2$  kinetic equation for oxygen at Eq (1) - decalin ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)  
RH21o2  $-k_2 * M_{o2} * (t_{cs} \cdot \rho / M_{co})^2 * (t_{cs} \cdot \rho / M_{o2}) * c_{o2} * o_2 + k_{m2} * M_{o2} * (t_{cs} \cdot \rho / M_{co2})^2 * c_{o2}^2$  kinetic equation for oxygen at Eq (2) - decalin ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)  
RH11co  $10 * k_1 * M_{co} * (t_{cs} \cdot \rho / M_{c10h18}) * (t_{cs} \cdot \rho / M_{o2}) * c_{10h18} * o_2$  kinetic equation for carbon monoxide at Eq(1) - decalin ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)  
RH21co  $-2 * k_2 * M_{co} * (t_{cs} \cdot \rho / M_{co})^2 * (t_{cs} \cdot \rho / M_{o2}) * c_{o2} * o_2 + 2 * k_{m2} * M_{co} * (t_{cs} \cdot \rho / M_{co2})^2 * c_{o2}^2$  kinetic equation for carbon monoxide at Eq (2) - decalin ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)  
RH31co  
 $10 * k_{m3} * M_{co} * (t_{cs} \cdot \rho / M_{co}) * (t_{cs} \cdot \rho / M_{h2})^3 * c_{o2} * h_{2o}^3 + 10 * k_3 * M_{co} * (t_{cs} \cdot \rho / M_{c10h18}) * (t_{cs} \cdot \rho / M_{h2o}) * c_{10h18} * h_{2o}$  kinetic equation for carbon monoxide at Eq (3) - decalin ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)  
RH41co  
 $((k_4 * (M_{co} * 1 [mol/kg]) * ((t_{cs} \cdot \rho * 1 [m^3/kg]) / (M_{h2} * 1 [mol/kg]))^{1/2}) * ((t_{cs} \cdot \rho * 1 [m^3/kg]) / (M_{co2} * 1 [mol/kg])) * h_{2o}^{1/2} * c_{o2}) / (1 + const1 * (t_{cs} \cdot \rho / M_{co}) * c_{o2}) - (k_4 * (M_{co} * 1 [mol/kg]) * ((t_{cs} \cdot \rho * 1 [m^3/kg]) / (M_{co} * 1 [mol/kg]))^{1/2}) * ((t_{cs} \cdot \rho * 1 [m^3/kg]) / (M_{h2o} * 1 [mol/kg])) * c_{o2}^{1/2} * h_{2o}) / (1 + const2 * (t_{cs} \cdot \rho / M_{h2}) * h_{2o}^{1/2})) [kg / (m^3 * s)]$  kinetic equation for carbon monoxide at Eq (4) - decalin ('Kinetics and Mechanisms of the Two Opposing Reactions of the Equilibrium CO + H2O = CO2 + H2', Graven and Long, 1954)

RH11h2o  $3 \cdot k_1 \cdot M_{H_2O} \cdot (t_{cs} \cdot \rho / M_{C_{10}H_{18}}) \cdot (t_{cs} \cdot \rho / M_{O_2}) \cdot C_{10H_{18}} \cdot O_2$  kinetic equation for steam at Eq(1) - decalin ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH31h2o  $10 \cdot k_3 \cdot M_{H_2O} \cdot (t_{cs} \cdot \rho / M_{C_{10}H_{18}}) \cdot (t_{cs} \cdot \rho / M_{H_2O}) \cdot C_{10H_{18}} \cdot H_2O + 10 \cdot k_3 \cdot M_{H_2O} \cdot (t_{cs} \cdot \rho / M_{CO}) \cdot (t_{cs} \cdot \rho / M_{H_2})^3 \cdot CO \cdot H_2^3$  kinetic equation for steam at Eq (3) - decalin ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH41h2o  $((k_4 \cdot (M_{H_2O})^1 [mol/kg]) \cdot ((t_{cs} \cdot \rho)^1 [m^3/kg]) / (M_{H_2O})^1 [mol/kg])^{1/2} \cdot ((t_{cs} \cdot \rho)^1 [m^3/kg]) / (M_{CO})^1 [mol/kg]) \cdot h_2^{1/2} \cdot CO_2) / (1 + const_1 \cdot (t_{cs} \cdot \rho / M_{CO}) \cdot CO) - (k_4 \cdot (M_{H_2O})^1 [mol/kg]) \cdot ((t_{cs} \cdot \rho)^1 [m^3/kg]) / (M_{CO})^1 [mol/kg])^{1/2} \cdot ((t_{cs} \cdot \rho)^1 [m^3/kg]) / (M_{H_2O})^1 [mol/kg]) \cdot CO^{1/2} \cdot H_2O) / (1 + const_2 \cdot (t_{cs} \cdot \rho / M_{H_2}) \cdot H_2)^{1/2} [kg / (m^3 \cdot s)]$  kinetic equation for steam at Eq (4) - decalin ('Kinetics and Mechanisms of the Two Opposing Reactions of the Equilibrium  $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ ', Graven and Long, 1954)

RH11h2  $6 \cdot k_1 \cdot M_{H_2} \cdot (t_{cs} \cdot \rho / M_{C_{10}H_{18}}) \cdot (t_{cs} \cdot \rho / M_{O_2}) \cdot C_{10H_{18}} \cdot O_2$  kinetic equation for hydrogen at Eq(1) - decalin ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH31h2  $19 \cdot k_3 \cdot M_{H_2} \cdot (t_{cs} \cdot \rho / M_{CO}) \cdot (t_{cs} \cdot \rho / M_{H_2})^3 \cdot CO \cdot H_2^3 + 19 \cdot k_3 \cdot M_{H_2} \cdot (t_{cs} \cdot \rho / M_{C_{10}H_{18}}) \cdot (t_{cs} \cdot \rho / M_{H_2O}) \cdot C_{10H_{18}} \cdot H_2O$  kinetic equation for hydrogen at Eq (3) - decalin ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH41h2  $((k_4 \cdot (M_{H_2})^1 [mol/kg]) \cdot ((t_{cs} \cdot \rho)^1 [m^3/kg]) / (M_{CO})^1 [mol/kg])^{1/2} \cdot ((t_{cs} \cdot \rho)^1 [m^3/kg]) / (M_{H_2O})^1 [mol/kg]) \cdot CO^{1/2} \cdot H_2O) / (1 + const_2 \cdot (t_{cs} \cdot \rho / M_{H_2}) \cdot H_2)^{1/2} - (k_4 \cdot (M_{H_2})^1 [mol/kg]) \cdot ((t_{cs} \cdot \rho)^1 [m^3/kg]) / (M_{H_2})^1 [mol/kg])^{1/2} \cdot ((t_{cs} \cdot \rho)^1 [m^3/kg]) / (M_{CO})^1 [mol/kg]) \cdot h_2^{1/2} \cdot CO_2) / (1 + const_1 \cdot (t_{cs} \cdot \rho / M_{CO}) \cdot CO) [kg / (m^3 \cdot s)]$  kinetic equation for steam at Eq (4) - decalin ('Kinetics and Mechanisms of the Two Opposing Reactions of the Equilibrium  $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ ', Graven and Long, 1954)

RH21co2  $-2 \cdot k_2 \cdot M_{CO_2} \cdot (t_{cs} \cdot \rho / M_{CO_2})^2 \cdot CO_2^2 + 2 \cdot k_2 \cdot M_{CO_2} \cdot (t_{cs} \cdot \rho / M_{CO})^2 \cdot (t_{cs} \cdot \rho / M_{O_2}) \cdot CO^2 \cdot O_2$  kinetic equation for carbon dioxide at Eq (2) - decalin ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH41co2  $((k_4 \cdot (M_{CO_2})^1 [mol/kg]) \cdot ((t_{cs} \cdot \rho)^1 [m^3/kg]) / (M_{CO})^1 [mol/kg])^{1/2} \cdot ((t_{cs} \cdot \rho)^1 [m^3/kg]) / (M_{H_2O})^1 [mol/kg]) \cdot CO^{1/2} \cdot H_2O) / (1 + const_2 \cdot (t_{cs} \cdot \rho / M_{H_2}) \cdot H_2)^{1/2} - (k_4 \cdot (M_{CO_2})^1 [mol/kg]) \cdot ((t_{cs} \cdot \rho)^1 [m^3/kg]) / (M_{H_2})^1 [mol/kg])^{1/2} \cdot ((t_{cs} \cdot \rho)^1 [m^3/kg]) / (M_{CO_2})^1 [mol/kg]) \cdot h_2^{1/2} \cdot CO_2) / (1 + const_1 \cdot (t_{cs} \cdot \rho / M_{CO}) \cdot CO) [kg / (m^3 \cdot s)]$  kinetic equation for steam at Eq (4) - decalin ('Kinetics and Mechanisms of the Two Opposing Reactions of the Equilibrium  $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ ', Graven and Long, 1954)

RHc6h10 RH1c6h10+RH3c6h10 kinetic equation for cyclohexene

RHc1o2 RH1c1o2+RH2c1o2 kinetic equation for oxygen - cyclohexene

RHc1co RH1c1co+RH2c1co+RH3c1co+RH4c1co kinetic equation for carbon monoxide - cyclohexene

RHc1h2o RH1c1h2o+RH3c1h2o+RH4c1h2o kinetic equation for steam - cyclohexene

RHc1h2 RH1c1h2+RH3c1h2+RH4c1h2 kinetic equation for hydrogen - cyclohexene

RHc1co2 RH2c1co2+RH4c1co2 kinetic equation for carbon dioxide - cyclohexene

RH1c6h10  $-k_1 \cdot M_{C_6H_{10}} \cdot (t_{cs} \cdot \rho / M_{C_6H_{10}}) \cdot (t_{cs} \cdot \rho / M_{O_2}) \cdot C_6H_{10} \cdot O_2$  kinetic equation for cyclohexene at Eq (1) ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH3c6h10  $k_3 \cdot M_{C_6H_{10}} \cdot (t_{cs} \cdot \rho / M_{C_6H_{10}}) \cdot (t_{cs} \cdot \rho / M_{H_2O}) \cdot C_6H_{10} \cdot H_2O + k_3 \cdot M_{C_6H_{10}} \cdot (t_{cs} \cdot \rho / M_{CO}) \cdot (t_{cs} \cdot \rho / M_{H_2})^3 \cdot CO \cdot H_2^3$  kinetic equation for cyclohexene at Eq (3) ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH1c1o2  $-4 \cdot k_1 \cdot M_{O_2} \cdot (t_{cs} \cdot \rho / M_{C_6H_{10}}) \cdot (t_{cs} \cdot \rho / M_{O_2}) \cdot C_6H_{10} \cdot O_2$  kinetic equation for oxygen at Eq (1) - cyclohexene ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH2c1o2  $-k_2 \cdot M_{O_2} \cdot (t_{cs} \cdot \rho / M_{CO})^2 \cdot (t_{cs} \cdot \rho / M_{O_2}) \cdot CO^2 \cdot O_2 + k_2 \cdot M_{O_2} \cdot (t_{cs} \cdot \rho / M_{CO_2})^2 \cdot CO_2^2$  kinetic equation for oxygen at Eq (2) - cyclohexene ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH1c1co  $6 \cdot k_1 \cdot M_{CO} \cdot (t_{cs} \cdot \rho / M_{C_6H_{10}}) \cdot (t_{cs} \cdot \rho / M_{O_2}) \cdot C_6H_{10} \cdot O_2$  kinetic equation for carbon monoxide at Eq(1) - cyclohexene ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH2c1co  $-2 \cdot k_2 \cdot M_{CO} \cdot (t_{cs} \cdot \rho / M_{CO})^2 \cdot (t_{cs} \cdot \rho / M_{O_2}) \cdot CO^2 \cdot O_2 + 2 \cdot k_2 \cdot M_{CO} \cdot (t_{cs} \cdot \rho / M_{CO_2})^2 \cdot CO_2^2$  kinetic equation for carbon monoxide at Eq (2) - cyclohexene ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH3c1co  
 $6 \cdot km^3 \cdot Mco \cdot (tcs.rho/Mco) \cdot (tcs.rho/Mh2)^3 \cdot co \cdot h2^3 + 6 \cdot km^3 \cdot Mco \cdot (tcs.rho/Mc6h10) \cdot (tcs.rho/Mh2o) \cdot c6h10 \cdot h2o$   
 kinetic equation for carbon monoxide at Eq (3) - cyclohexene ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH4c1co  
 $((km^4 \cdot (Mco \cdot 1[mol/kg]) \cdot ((tcs.rho \cdot 1[m^3/kg]) / (Mh2 \cdot 1[mol/kg]))^{1/2}) \cdot ((tcs.rho \cdot 1[m^3/kg]) / (Mco^2 \cdot 1[mol/kg])) \cdot h2^{1/2} \cdot co^2) / (1 + const1 \cdot (tcs.rho/Mco) \cdot co) - (k^4 \cdot (Mco \cdot 1[mol/kg]) \cdot ((tcs.rho \cdot 1[m^3/kg]) / (Mco \cdot 1[mol/kg]))^{1/2}) \cdot ((tcs.rho \cdot 1[m^3/kg]) / (Mh2o \cdot 1[mol/kg])) \cdot co^{1/2} \cdot h2o) / (1 + const2 \cdot (tcs.rho/Mh2) \cdot h2^{1/2})) [kg/(m^3 \cdot s)]$  kinetic equation for carbon monoxide at Eq (4) - cyclohexene ('Kinetics and Mechanisms of the Two Opposing Reactions of the Equilibrium CO + H2O = CO2 + H2', Graven and Long, 1954)

RH1c1h2o  $2 \cdot k^1 \cdot Mh2o \cdot (tcs.rho/Mc6h10) \cdot (tcs.rho/Mo2) \cdot c6h10 \cdot o2$  kinetic equation for steam at Eq(1) - cyclohexene ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH3c1h2o  
 $6 \cdot km^3 \cdot Mh2o \cdot (tcs.rho/Mc6h10) \cdot (tcs.rho/Mh2o) \cdot c6h10 \cdot h2o + 6 \cdot km^3 \cdot Mh2o \cdot (tcs.rho/Mco) \cdot (tcs.rho/Mh2)^3 \cdot co \cdot h2^3$  kinetic equation for steam at Eq (3) - cyclohexene ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH4c1h2o  
 $((km^4 \cdot (Mh2o \cdot 1[mol/kg]) \cdot ((tcs.rho \cdot 1[m^3/kg]) / (Mh2 \cdot 1[mol/kg]))^{1/2}) \cdot ((tcs.rho \cdot 1[m^3/kg]) / (Mco^2 \cdot 1[mol/kg])) \cdot h2^{1/2} \cdot co^2) / (1 + const1 \cdot (tcs.rho/Mco) \cdot co) - (k^4 \cdot (Mh2o \cdot 1[mol/kg]) \cdot ((tcs.rho \cdot 1[m^3/kg]) / (Mco \cdot 1[mol/kg]))^{1/2}) \cdot ((tcs.rho \cdot 1[m^3/kg]) / (Mh2o \cdot 1[mol/kg])) \cdot co^{1/2} \cdot h2o) / (1 + const2 \cdot (tcs.rho/Mh2) \cdot h2^{1/2})) [kg/(m^3 \cdot s)]$  kinetic equation for steam at Eq (4) - cyclohexene ('Kinetics and Mechanisms of the Two Opposing Reactions of the Equilibrium CO + H2O = CO2 + H2', Graven and Long, 1954)

RH1c1h2  $3 \cdot k^1 \cdot Mh2 \cdot (tcs.rho/Mc6h10) \cdot (tcs.rho/Mo2) \cdot c6h10 \cdot o2$  kinetic equation for hydrogen at Eq(1) - cyclohexene ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH3c1h2  
 $11 \cdot km^3 \cdot Mh2 \cdot (tcs.rho/Mco) \cdot (tcs.rho/Mh2)^3 \cdot co \cdot h2^3 + 11 \cdot km^3 \cdot Mh2 \cdot (tcs.rho/Mc6h10) \cdot (tcs.rho/Mh2o) \cdot c6h10 \cdot h2o$  kinetic equation for hydrogen at Eq (3) - cyclohexene ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH4c1h2  
 $((k^4 \cdot (Mh2 \cdot 1[mol/kg]) \cdot ((tcs.rho \cdot 1[m^3/kg]) / (Mco \cdot 1[mol/kg]))^{1/2}) \cdot ((tcs.rho \cdot 1[m^3/kg]) / (Mh2o \cdot 1[mol/kg])) \cdot co^{1/2} \cdot h2o) / (1 + const2 \cdot (tcs.rho/Mh2) \cdot h2^{1/2}) - (km^4 \cdot (Mh2 \cdot 1[mol/kg]) \cdot ((tcs.rho \cdot 1[m^3/kg]) / (Mh2 \cdot 1[mol/kg]))^{1/2}) \cdot ((tcs.rho \cdot 1[m^3/kg]) / (Mco^2 \cdot 1[mol/kg])) \cdot h2^{1/2} \cdot co^2) / (1 + const1 \cdot (tcs.rho/Mco) \cdot co)) [kg/(m^3 \cdot s)]$  kinetic equation for steam at Eq (4) - cyclohexene ('Kinetics and Mechanisms of the Two Opposing Reactions of the Equilibrium CO + H2O = CO2 + H2', Graven and Long, 1954)

RH2c1co2  $-2 \cdot km^2 \cdot Mco^2 \cdot (tcs.rho/Mco^2)^2 \cdot co^2 + 2 \cdot k^2 \cdot Mco^2 \cdot (tcs.rho/Mco)^2 \cdot (tcs.rho/Mo2) \cdot co^2 \cdot o2$  kinetic equation for carbon dioxide at Eq (2) - cyclohexene ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH4c1co2  
 $((k^4 \cdot (Mco^2 \cdot 1[mol/kg]) \cdot ((tcs.rho \cdot 1[m^3/kg]) / (Mco \cdot 1[mol/kg]))^{1/2}) \cdot ((tcs.rho \cdot 1[m^3/kg]) / (Mh2o \cdot 1[mol/kg])) \cdot co^{1/2} \cdot h2o) / (1 + const2 \cdot (tcs.rho/Mh2) \cdot h2^{1/2}) - (km^4 \cdot (Mco^2 \cdot 1[mol/kg]) \cdot ((tcs.rho \cdot 1[m^3/kg]) / (Mh2 \cdot 1[mol/kg]))^{1/2}) \cdot ((tcs.rho \cdot 1[m^3/kg]) / (Mco^2 \cdot 1[mol/kg])) \cdot h2^{1/2} \cdot co^2) / (1 + const1 \cdot (tcs.rho/Mco) \cdot co)) [kg/(m^3 \cdot s)]$  kinetic equation for steam at Eq (4) - cyclohexene ('Kinetics and Mechanisms of the Two Opposing Reactions of the Equilibrium CO + H2O = CO2 + H2', Graven and Long, 1954)

RHc4h10 RH1c4h10+RH3c4h10 kinetic equation for n-butane  
 RHc2o2 RH1c2o2+RH2c2o2 kinetic equation for oxygen - n-butane  
 RHc2co RH1c2co+RH2c2co+RH3c2co+RH4c2co kinetic equation for carbon monoxide - n-butane  
 RHc2h2o RH1c2h2o+RH3c2h2o+RH4c2h2o kinetic equation for steam - n-butane  
 RHc2h2 RH1c2h2+RH3c2h2+RH4c2h2 kinetic equation for hydrogen - n-butane  
 RHc2co2 RH2c2co2+RH4c2co2 kinetic equation for carbon dioxide - n-butane  
 RH1c4h10  $-k^1 \cdot Mc4h10 \cdot (tcs.rho/Mc4h10) \cdot (tcs.rho/Mo2) \cdot c4h10 \cdot o2$  kinetic equation for n-butane at Eq (1) ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH3c4h10  
 $k^3 \cdot Mc4h10 \cdot (tcs.rho/Mc4h10) \cdot (tcs.rho/Mh2o) \cdot c4h10 \cdot h2o + km^3 \cdot Mc4h10 \cdot (tcs.rho/Mco) \cdot (tcs.rho/Mh2)^3 \cdot co$

$h_2^{1/2}$  kinetic equation for n-butane at Eq (3) ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)  
 RH1c2o2  $-3*k_1*Mo_2*(tcs.rho/Mc_4h_{10})*(tcs.rho/Mo_2)*c_4h_{10}*o_2$  kinetic equation for oxygen at Eq (1) - n-butane ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)  
 RH2c2o2  $-k_2*Mo_2*(tcs.rho/Mco)^2*(tcs.rho/Mo_2)*co^2*o_2+km_2*Mo_2*(tcs.rho/Mco_2)^2*co_2^2$  kinetic equation for oxygen at Eq (2) - n-butane ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)  
 RH1c2co  $4*k_1*Mco*(tcs.rho/Mc_4h_{10})*(tcs.rho/Mo_2)*c_4h_{10}*o_2$  kinetic equation for carbon monoxide at Eq(1) - n-butane ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)  
 RH2c2co  $-2*k_2*Mco*(tcs.rho/Mco)^2*(tcs.rho/Mo_2)*co^2*o_2+2*km_2*Mco*(tcs.rho/Mco_2)^2*co_2^2$  kinetic equation for carbon monoxide at Eq (2) - n-butane ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)  
 RH3c2co  $-4*km_3*Mco*(tcs.rho/Mco)*(tcs.rho/Mh_2)^3*co*h_2^3+4*k_3*Mco*(tcs.rho/Mc_4h_{10})*(tcs.rho/Mh_2o)*c_4h_{10}*h_2o$  kinetic equation for carbon monoxide at Eq (3) - n-butane ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)  
 RH4c2co  $((km_4*(Mco^1[mol/kg])*(tcs.rho^1[m^3/kg])/(Mh_2^1[mol/kg]))^{1/2}*((tcs.rho^1[m^3/kg])/(Mco_2^1[mol/kg]))*h_2^{1/2}*co_2)/(1+const_1*(tcs.rho/Mco)*co)-$   
 $(k_4*(Mco^1[mol/kg])*(tcs.rho^1[m^3/kg])/(Mco^1[mol/kg]))^{1/2}*((tcs.rho^1[m^3/kg])/(Mh_2o^1[mol/kg]))*co^{1/2}*h_2o)/(1+const_2*(tcs.rho/Mh_2)*h_2^{1/2})[kg/(m^3*s)]$  kinetic equation for carbon monoxide at Eq (4) - n-butane ('Kinetics and Mechanisms of the Two Opposing Reactions of the Equilibrium CO + H2O = CO2 + H2', Graven and Long, 1954)  
 RH1c2h2o  $2*k_1*Mh_2o*(tcs.rho/Mc_4h_{10})*(tcs.rho/Mo_2)*c_4h_{10}*o_2$  kinetic equation for steam at Eq(1) - n-butane ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)  
 RH3c2h2o  $-4*k_3*Mh_2o*(tcs.rho/Mc_4h_{10})*(tcs.rho/Mh_2o)*c_4h_{10}*h_2o+4*km_3*Mh_2o*(tcs.rho/Mco)*(tcs.rho/Mh_2)^3*co*h_2^3$  kinetic equation for steam at Eq (3) - n-butane ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)  
 RH4c2h2o  $((km_4*(Mh_2o^1[mol/kg])*(tcs.rho^1[m^3/kg])/(Mh_2^1[mol/kg]))^{1/2}*((tcs.rho^1[m^3/kg])/(Mco_2^1[mol/kg]))*h_2^{1/2}*co_2)/(1+const_1*(tcs.rho/Mco)*co)-$   
 $(k_4*(Mh_2o^1[mol/kg])*(tcs.rho^1[m^3/kg])/(Mco^1[mol/kg]))^{1/2}*((tcs.rho^1[m^3/kg])/(Mh_2o^1[mol/kg]))*co^{1/2}*h_2o)/(1+const_2*(tcs.rho/Mh_2)*h_2^{1/2})[kg/(m^3*s)]$  kinetic equation for steam at Eq (4) - n-butane ('Kinetics and Mechanisms of the Two Opposing Reactions of the Equilibrium CO + H2O = CO2 + H2', Graven and Long, 1954)  
 RH1c2h2  $3*k_1*Mh_2*(tcs.rho/Mc_4h_{10})*(tcs.rho/Mo_2)*c_4h_{10}*o_2$  kinetic equation for hydrogen at Eq(1) - n-butane ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)  
 RH3c2h2  $-9*km_3*Mh_2*(tcs.rho/Mco)*(tcs.rho/Mh_2)^3*co*h_2^3+9*k_3*Mh_2*(tcs.rho/Mc_4h_{10})*(tcs.rho/Mh_2o)*c_4h_{10}*h_2o$  kinetic equation for hydrogen at Eq (3) - n-butane ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)  
 RH4c2h2  $((k_4*(Mh_2^1[mol/kg])*(tcs.rho^1[m^3/kg])/(Mco^1[mol/kg]))^{1/2}*((tcs.rho^1[m^3/kg])/(Mh_2o^1[mol/kg]))*co^{1/2}*h_2o)/(1+const_2*(tcs.rho/Mh_2)*h_2^{1/2})-$   
 $(km_4*(Mh_2^1[mol/kg])*(tcs.rho^1[m^3/kg])/(Mh_2^1[mol/kg]))^{1/2}*((tcs.rho^1[m^3/kg])/(Mco_2^1[mol/kg]))*h_2^{1/2}*co_2)/(1+const_1*(tcs.rho/Mco)*co)[kg/(m^3*s)]$  kinetic equation for steam at Eq (4) - n-butane ('Kinetics and Mechanisms of the Two Opposing Reactions of the Equilibrium CO + H2O = CO2 + H2', Graven and Long, 1954)  
 RH2c2co2  $-2*km_2*Mco_2*(tcs.rho/Mco_2)^2*co_2^2+2*k_2*Mco_2*(tcs.rho/Mco)^2*(tcs.rho/Mo_2)*co^2*o_2$  kinetic equation for carbon dioxide at Eq (2) - n-butane ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)  
 RH4c2co2  $((k_4*(Mco_2^1[mol/kg])*(tcs.rho^1[m^3/kg])/(Mco^1[mol/kg]))^{1/2}*((tcs.rho^1[m^3/kg])/(Mh_2o^1[mol/kg]))*co^{1/2}*h_2o)/(1+const_2*(tcs.rho/Mh_2)*h_2^{1/2})-$   
 $(km_4*(Mco_2^1[mol/kg])*(tcs.rho^1[m^3/kg])/(Mh_2^1[mol/kg]))^{1/2}*((tcs.rho^1[m^3/kg])/(Mco_2^1[mol/kg]))*h_2^{1/2}*co_2)/(1+const_1*(tcs.rho/Mco)*co)[kg/(m^3*s)]$  kinetic equation for steam at Eq (4) - n-butane



('Kinetics and Mechanisms of the Two Opposing Reactions of the Equilibrium  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ', Graven and Long, 1954)

RHtc10h18 RH1tc10h18+RH3tc10h18 kinetic equation for t-decalin

RHc3o2 RH1c3o2+RH2c3o2 kinetic equation for oxygen - t-decalin

RHc3co RH1c3co+RH2c3co+RH3c3co+RH4c3co kinetic equation for carbon monoxide - t-decalin

RHc3h2o RH1c3h2o+RH3c3h2o+RH4c3h2o kinetic equation for steam - t-decalin

RHc3h2 RH1c3h2+RH3c3h2+RH4c3h2 kinetic equation for hydrogen - t-decalin

RHc3co2 RH2c3co2+RH4c3co2 kinetic equation for carbon dioxide - t-decalin

RH1tc10h18  $-k_1 \cdot \text{Mtc10h18} \cdot (\text{tcs.rho}/\text{Mtc10h18}) \cdot (\text{tcs.rho}/\text{Mo}_2) \cdot \text{tc10h18} \cdot \text{o}_2$  kinetic equation for t-decalin at Eq (1) ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH3tc10h18

$k_3 \cdot \text{Mtc10h18} \cdot (\text{tcs.rho}/\text{Mtc10h18}) \cdot (\text{tcs.rho}/\text{Mh}_2\text{o}) \cdot \text{tc10h18} \cdot \text{h}_2\text{o} + k_{m3} \cdot \text{Mtc10h18} \cdot (\text{tcs.rho}/\text{Mco}) \cdot (\text{tcs.rho}/\text{Mh}_2\text{o})^3 \cdot \text{co} \cdot \text{h}_2^3$  kinetic equation for t-decalin at Eq (3) ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH1c3o2  $-6.5 \cdot k_1 \cdot \text{Mo}_2 \cdot (\text{tcs.rho}/\text{Mtc10h18}) \cdot (\text{tcs.rho}/\text{Mo}_2) \cdot \text{tc10h18} \cdot \text{o}_2$  kinetic equation for oxygen at Eq (1) - t-decalin ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH2c3o2  $-k_2 \cdot \text{Mo}_2 \cdot (\text{tcs.rho}/\text{Mco})^2 \cdot (\text{tcs.rho}/\text{Mo}_2) \cdot \text{co}^2 \cdot \text{o}_2 + k_{m2} \cdot \text{Mo}_2 \cdot (\text{tcs.rho}/\text{Mco}_2)^2 \cdot \text{co}_2^2$  kinetic equation for oxygen at Eq (2) - t-decalin ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH1c3co  $10 \cdot k_1 \cdot \text{Mco} \cdot (\text{tcs.rho}/\text{Mtc10h18}) \cdot (\text{tcs.rho}/\text{Mo}_2) \cdot \text{tc10h18} \cdot \text{o}_2$  kinetic equation for carbon monoxide at Eq(1) - t-decalin ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH2c3co  $-2 \cdot k_2 \cdot \text{Mco} \cdot (\text{tcs.rho}/\text{Mco})^2 \cdot (\text{tcs.rho}/\text{Mo}_2) \cdot \text{co}^2 \cdot \text{o}_2 + 2 \cdot k_{m2} \cdot \text{Mco} \cdot (\text{tcs.rho}/\text{Mco}_2)^2 \cdot \text{co}_2^2$  kinetic equation for carbon monoxide at Eq (2) - t-decalin ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH3c3co

$10 \cdot k_{m3} \cdot \text{Mco} \cdot (\text{tcs.rho}/\text{Mco}) \cdot (\text{tcs.rho}/\text{Mh}_2\text{o})^3 \cdot \text{co} \cdot \text{h}_2^3 + 10 \cdot k_3 \cdot \text{Mco} \cdot (\text{tcs.rho}/\text{Mtc10h18}) \cdot (\text{tcs.rho}/\text{Mh}_2\text{o}) \cdot \text{tc10h18} \cdot \text{h}_2\text{o}$  kinetic equation for carbon monoxide at Eq (3) - t-decalin ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH4c3co

$((k_{m4} \cdot (\text{Mco} \cdot 1[\text{mol}/\text{kg}]) \cdot ((\text{tcs.rho} \cdot 1[\text{m}^3/\text{kg}]) / (\text{Mh}_2 \cdot 1[\text{mol}/\text{kg}]))^{1/2} \cdot ((\text{tcs.rho} \cdot 1[\text{m}^3/\text{kg}]) / (\text{Mco}_2 \cdot 1[\text{mol}/\text{kg}])) \cdot \text{h}_2^{1/2} \cdot \text{co}_2) / (1 + \text{const1} \cdot (\text{tcs.rho}/\text{Mco}) \cdot \text{co}) -$

$(k_4 \cdot (\text{Mco} \cdot 1[\text{mol}/\text{kg}]) \cdot ((\text{tcs.rho} \cdot 1[\text{m}^3/\text{kg}]) / (\text{Mco} \cdot 1[\text{mol}/\text{kg}]))^{1/2} \cdot ((\text{tcs.rho} \cdot 1[\text{m}^3/\text{kg}]) / (\text{Mh}_2 \cdot 1[\text{mol}/\text{kg}])) \cdot \text{co}^{1/2} \cdot \text{h}_2\text{o}) / (1 + \text{const2} \cdot (\text{tcs.rho}/\text{Mh}_2) \cdot \text{h}_2^{1/2})) [\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})]$  kinetic equation for carbon monoxide at Eq (4) - t-decalin ('Kinetics and Mechanisms of the Two Opposing Reactions of the Equilibrium  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ', Graven and Long, 1954)

RH1c3h2o  $3 \cdot k_1 \cdot \text{Mh}_2\text{o} \cdot (\text{tcs.rho}/\text{Mtc10h18}) \cdot (\text{tcs.rho}/\text{Mo}_2) \cdot \text{tc10h18} \cdot \text{o}_2$  kinetic equation for steam at Eq(1) - t-decalin ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH3c3h2o

$10 \cdot k_3 \cdot \text{Mh}_2\text{o} \cdot (\text{tcs.rho}/\text{Mtc10h18}) \cdot (\text{tcs.rho}/\text{Mh}_2\text{o}) \cdot \text{tc10h18} \cdot \text{h}_2\text{o} + 10 \cdot k_{m3} \cdot \text{Mh}_2\text{o} \cdot (\text{tcs.rho}/\text{Mco}) \cdot (\text{tcs.rho}/\text{Mh}_2\text{o})^3 \cdot \text{co} \cdot \text{h}_2^3$  kinetic equation for steam at Eq (3) - t-decalin ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH4c3h2o

$((k_{m4} \cdot (\text{Mh}_2 \cdot 1[\text{mol}/\text{kg}]) \cdot ((\text{tcs.rho} \cdot 1[\text{m}^3/\text{kg}]) / (\text{Mh}_2 \cdot 1[\text{mol}/\text{kg}]))^{1/2} \cdot ((\text{tcs.rho} \cdot 1[\text{m}^3/\text{kg}]) / (\text{Mco}_2 \cdot 1[\text{mol}/\text{kg}])) \cdot \text{h}_2^{1/2} \cdot \text{co}_2) / (1 + \text{const1} \cdot (\text{tcs.rho}/\text{Mco}) \cdot \text{co}) -$

$(k_4 \cdot (\text{Mh}_2 \cdot 1[\text{mol}/\text{kg}]) \cdot ((\text{tcs.rho} \cdot 1[\text{m}^3/\text{kg}]) / (\text{Mco} \cdot 1[\text{mol}/\text{kg}]))^{1/2} \cdot ((\text{tcs.rho} \cdot 1[\text{m}^3/\text{kg}]) / (\text{Mh}_2 \cdot 1[\text{mol}/\text{kg}])) \cdot \text{co}^{1/2} \cdot \text{h}_2\text{o}) / (1 + \text{const2} \cdot (\text{tcs.rho}/\text{Mh}_2) \cdot \text{h}_2^{1/2})) [\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})]$  kinetic equation for steam at Eq (4) - t-decalin ('Kinetics and Mechanisms of the Two Opposing Reactions of the Equilibrium  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ', Graven and Long, 1954)

RH1c3h2  $6 \cdot k_1 \cdot \text{Mh}_2 \cdot (\text{tcs.rho}/\text{Mtc10h18}) \cdot (\text{tcs.rho}/\text{Mo}_2) \cdot \text{tc10h18} \cdot \text{o}_2$  kinetic equation for hydrogen at Eq(1) - t-decalin ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH3c3h2

$19 \cdot k_{m3} \cdot \text{Mh}_2 \cdot (\text{tcs.rho}/\text{Mco}) \cdot (\text{tcs.rho}/\text{Mh}_2)^3 \cdot \text{co} \cdot \text{h}_2^3 + 19 \cdot k_3 \cdot \text{Mh}_2 \cdot (\text{tcs.rho}/\text{Mtc10h18}) \cdot (\text{tcs.rho}/\text{Mh}_2\text{o}) \cdot \text{tc10h18} \cdot \text{h}_2\text{o}$  kinetic equation for hydrogen at Eq (3) - t-decalin ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH4c3h2

$((k_{m4} \cdot (\text{Mh}_2 \cdot 1[\text{mol}/\text{kg}]) \cdot ((\text{tcs.rho} \cdot 1[\text{m}^3/\text{kg}]) / (\text{Mco} \cdot 1[\text{mol}/\text{kg}]))^{1/2} \cdot ((\text{tcs.rho} \cdot 1[\text{m}^3/\text{kg}]) / (\text{Mh}_2 \cdot 1[\text{mol}/\text{kg}])) \cdot \text{co}^{1/2} \cdot \text{h}_2\text{o}) / (1 + \text{const2} \cdot (\text{tcs.rho}/\text{Mh}_2) \cdot \text{h}_2^{1/2}) -$

$(k_{m4} \cdot (\text{Mh}_2 \cdot 1[\text{mol}/\text{kg}]) \cdot ((\text{tcs.rho} \cdot 1[\text{m}^3/\text{kg}]) / (\text{Mh}_2 \cdot 1[\text{mol}/\text{kg}]))^{1/2} \cdot ((\text{tcs.rho} \cdot 1[\text{m}^3/\text{kg}]) / (\text{Mco}_2 \cdot 1[\text{mol}/\text{kg}])) \cdot$

$$h_2^{1/2} \cdot co_2 / (1 + const_1 \cdot (tcs.rho/Mco) \cdot co) [kg/(m^3 \cdot s)]$$
 kinetic equation for steam at Eq (4) - t-decalin ('Kinetics and Mechanisms of the Two Opposing Reactions of the Equilibrium CO + H2O = CO2 + H2', Graven and Long, 1954)

RH2c3co2  $-2 \cdot km_2 \cdot Mco_2 \cdot (tcs.rho/Mco_2)^2 \cdot co_2^2 + 2 \cdot k_2 \cdot Mco_2 \cdot (tcs.rho/Mco)^2 \cdot (tcs.rho/Mo_2) \cdot co^2 \cdot o_2$ 
 kinetic equation for carbon dioxide at Eq (2) - t-decalin ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH4c3co2  $((k_4 \cdot (Mco_2 \cdot 1 [mol/kg]) \cdot ((tcs.rho \cdot 1 [m^3/kg]) / (Mco \cdot 1 [mol/kg]))^{1/2} \cdot ((tcs.rho \cdot 1 [m^3/kg]) / (Mh_2o \cdot 1 [mol/kg])) \cdot co^{1/2} \cdot h_2o) / (1 + const_2 \cdot (tcs.rho/Mh_2) \cdot h_2)^{1/2}) - (km_4 \cdot (Mco_2 \cdot 1 [mol/kg]) \cdot ((tcs.rho \cdot 1 [m^3/kg]) / (Mh_2 \cdot 1 [mol/kg]))^{1/2} \cdot ((tcs.rho \cdot 1 [m^3/kg]) / (Mco_2 \cdot 1 [mol/kg])) \cdot h_2^{1/2} \cdot co_2) / (1 + const_1 \cdot (tcs.rho/Mco) \cdot co)) [kg/(m^3 \cdot s)]$ 
 kinetic equation for steam at Eq (4) - t-decalin ('Kinetics and Mechanisms of the Two Opposing Reactions of the Equilibrium CO + H2O = CO2 + H2', Graven and Long, 1954)

RHc10h8 RH1c10h8+RH3c10h8 kinetic equation for naphthalene

RHc4o2 RH1c4o2+RH2c4o2 kinetic equation for oxygen - naphthalene

RHc4co RH1c4co+RH2c4co+RH3c4co+RH4c4co kinetic equation for carbon monoxide - naphthalene

RHc4h2o RH1c4h2o+RH3c4h2o+RH4c4h2o kinetic equation for steam - naphthalene

RHc4h2 RH1c4h2+RH3c4h2+RH4c4h2 kinetic equation for hydrogen - naphthalene

RHc4co2 RH2c4co2+RH4c4co2 kinetic equation for carbon dioxide - naphthalene

RH1c10h8  $-k_1 \cdot Mc_10h_8 \cdot (tcs.rho/Mc_10h_8) \cdot (tcs.rho/Mo_2) \cdot c_10h_8 \cdot o_2$  kinetic equation for naphthalene at Eq (1) ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH3c10h8  $k_3 \cdot Mc_10h_8 \cdot (tcs.rho/Mc_10h_8) \cdot (tcs.rho/Mh_2o) \cdot c_10h_8 \cdot h_2o + km_3 \cdot Mc_10h_8 \cdot (tcs.rho/Mco) \cdot (tcs.rho/Mh_2)^3 \cdot co \cdot h_2^3$ 
 kinetic equation for naphthalene at Eq (3) ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH1c4o2  $-5.5 \cdot k_1 \cdot Mo_2 \cdot (tcs.rho/Mc_10h_8) \cdot (tcs.rho/Mo_2) \cdot c_10h_8 \cdot o_2$  kinetic equation for oxygen at Eq (1) - naphthalene ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH2c4o2  $-k_2 \cdot Mo_2 \cdot (tcs.rho/Mco)^2 \cdot (tcs.rho/Mo_2) \cdot co^2 \cdot o_2 + km_2 \cdot Mo_2 \cdot (tcs.rho/Mco_2)^2 \cdot co_2^2$ 
 kinetic equation for oxygen at Eq (2) - naphthalene ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH1c4co  $10 \cdot k_1 \cdot Mco \cdot (tcs.rho/Mc_10h_8) \cdot (tcs.rho/Mo_2) \cdot c_10h_8 \cdot o_2$  kinetic equation for carbon monoxide at Eq(1) - naphthalene ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH2c4co  $-2 \cdot k_2 \cdot Mco \cdot (tcs.rho/Mco)^2 \cdot (tcs.rho/Mo_2) \cdot co^2 \cdot o_2 + 2 \cdot km_2 \cdot Mco \cdot (tcs.rho/Mco_2)^2 \cdot co_2^2$ 
 kinetic equation for carbon monoxide at Eq (2) - naphthalene ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH3c4co  $10 \cdot km_3 \cdot Mco \cdot (tcs.rho/Mco) \cdot (tcs.rho/Mh_2)^3 \cdot co \cdot h_2^3 + 10 \cdot k_3 \cdot Mco \cdot (tcs.rho/Mc_10h_8) \cdot (tcs.rho/Mh_2o) \cdot c_10h_8 \cdot h_2o$ 
 kinetic equation for carbon monoxide at Eq (3) - naphthalene ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH4c4co  $((km_4 \cdot (Mco \cdot 1 [mol/kg]) \cdot ((tcs.rho \cdot 1 [m^3/kg]) / (Mh_2 \cdot 1 [mol/kg]))^{1/2} \cdot ((tcs.rho \cdot 1 [m^3/kg]) / (Mco_2 \cdot 1 [mol/kg])) \cdot h_2^{1/2} \cdot co_2) / (1 + const_1 \cdot (tcs.rho/Mco) \cdot co) - (k_4 \cdot (Mco \cdot 1 [mol/kg]) \cdot ((tcs.rho \cdot 1 [m^3/kg]) / (Mco \cdot 1 [mol/kg]))^{1/2} \cdot ((tcs.rho \cdot 1 [m^3/kg]) / (Mh_2o \cdot 1 [mol/kg])) \cdot co^{1/2} \cdot h_2o) / (1 + const_2 \cdot (tcs.rho/Mh_2) \cdot h_2)^{1/2})) [kg/(m^3 \cdot s)]$ 
 kinetic equation for carbon monoxide at Eq (4) - naphthalene ('Kinetics and Mechanisms of the Two Opposing Reactions of the Equilibrium CO + H2O = CO2 + H2', Graven and Long, 1954)

RH1c4h2o  $k_1 \cdot Mh_2o \cdot (tcs.rho/Mc_10h_8) \cdot (tcs.rho/Mo_2) \cdot c_10h_8 \cdot o_2$  kinetic equation for steam at Eq(1) - naphthalene ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH3c4h2o  $10 \cdot k_3 \cdot Mh_2o \cdot (tcs.rho/Mc_10h_8) \cdot (tcs.rho/Mh_2o) \cdot c_10h_8 \cdot h_2o + 10 \cdot km_3 \cdot Mh_2o \cdot (tcs.rho/Mco) \cdot (tcs.rho/Mh_2)^3 \cdot co \cdot h_2^3$ 
 kinetic equation for steam at Eq (3) - naphthalene ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH4c4h2o  $((km_4 \cdot (Mh_2o \cdot 1 [mol/kg]) \cdot ((tcs.rho \cdot 1 [m^3/kg]) / (Mh_2 \cdot 1 [mol/kg]))^{1/2} \cdot ((tcs.rho \cdot 1 [m^3/kg]) / (Mco_2 \cdot 1 [mol/kg])) \cdot h_2^{1/2} \cdot co_2) / (1 + const_1 \cdot (tcs.rho/Mco) \cdot co) - (k_4 \cdot (Mh_2o \cdot 1 [mol/kg]) \cdot ((tcs.rho \cdot 1 [m^3/kg]) / (Mco \cdot 1 [mol/kg]))^{1/2} \cdot ((tcs.rho \cdot 1 [m^3/kg]) / (Mh_2o \cdot 1 [mol/kg])) \cdot co^{1/2} \cdot h_2o) / (1 + const_2 \cdot (tcs.rho/Mh_2) \cdot h_2)^{1/2})) [kg/(m^3 \cdot s)]$ 
 kinetic equation for steam at Eq (4) -

naphthalene ('Kinetics and Mechanisms of the Two Opposing Reactions of the Equilibrium CO + H2O = CO2 + H2', Graven and Long, 1954)

RH1c4h2  $3*k1*Mh2*(tcs.rho/Mc10h8)*(tcs.rho/Mo2)*c10h8*o2$  kinetic equation for hydrogen at Eq(1) - naphthalene ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH3c4h2

$14*km3*Mh2*(tcs.rho/Mco)*(tcs.rho/Mh2)^3*co*h2^3+14*k3*Mh2*(tcs.rho/Mc10h8)*(tcs.rho/Mh2o)*c10h8*h2o$  kinetic equation for hydrogen at Eq (3) - naphthalene ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH4c4h2

$((k4*(Mh2*1[mol/kg])*(tcs.rho*1[m^3/kg])/(Mco*1[mol/kg]))^(1/2)*((tcs.rho*1[m^3/kg])/(Mh2o*1[mol/kg]))*co^(1/2)*h2o)/(1+const2*(tcs.rho/Mh2)*h2)^(1/2)-$

$(km4*(Mh2*1[mol/kg])*(tcs.rho*1[m^3/kg])/(Mh2*1[mol/kg]))^(1/2)*((tcs.rho*1[m^3/kg])/(Mco*1[mol/kg]))*h2^(1/2)*co2)/(1+const1*(tcs.rho/Mco)*co)[kg/(m^3*s)]$  kinetic equation for steam at Eq (4) - naphthalene ('Kinetics and Mechanisms of the Two Opposing Reactions of the Equilibrium CO + H2O = CO2 + H2', Graven and Long, 1954)

RH2c4co2  $-2*km2*Mco2*(tcs.rho/Mco2)^2*co2^2+2*k2*Mco2*(tcs.rho/Mco)^2*(tcs.rho/Mo2)*co2*o2$  kinetic equation for carbon dioxide at Eq (2) - naphthalene ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH4c4co2

$((k4*(Mco2*1[mol/kg])*(tcs.rho*1[m^3/kg])/(Mco*1[mol/kg]))^(1/2)*((tcs.rho*1[m^3/kg])/(Mh2o*1[mol/kg]))*co^(1/2)*h2o)/(1+const2*(tcs.rho/Mh2)*h2)^(1/2)-$

$(km4*(Mco2*1[mol/kg])*(tcs.rho*1[m^3/kg])/(Mh2*1[mol/kg]))^(1/2)*((tcs.rho*1[m^3/kg])/(Mco*1[mol/kg]))*h2^(1/2)*co2)/(1+const1*(tcs.rho/Mco)*co)[kg/(m^3*s)]$  kinetic equation for steam at Eq (4) - naphthalene ('Kinetics and Mechanisms of the Two Opposing Reactions of the Equilibrium CO + H2O = CO2 + H2', Graven and Long, 1954)

RHc11h10 RH1c11h10+RH3c11h10 kinetic equation for methylnaphthalene

RHc5o2 RH1c5o2+RH2c5o2 kinetic equation for oxygen - methylnaphthalene

RHc5co RH1c5co+RH2c5co+RH3c5co+RH4c5co kinetic equation for carbon monoxide - methylnaphthalene

RHc5h2o RH1c5h2o+RH3c5h2o+RH4c5h2o kinetic equation for steam - methylnaphthalene

RHc5h2 RH1c5h2+RH3c5h2+RH4c5h2 kinetic equation for hydrogen - methylnaphthalene

RHc5co2 RH2c5co2+RH4c5co2 kinetic equation for carbon dioxide - methylnaphthalene

RH1c11h10  $-k1*Mc11h10*(tcs.rho/Mc11h10)*(tcs.rho/Mo2)*c11h10*o2$  kinetic equation for methylnaphthalene at Eq (1) ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH3c11h10

$k3*Mc11h10*(tcs.rho/Mc11h10)*(tcs.rho/Mh2o)*c11h10*h2o+km3*Mc11h10*(tcs.rho/Mco)*(tcs.rho/Mh2)^3*co*h2^3$  kinetic equation for methylnaphthalene at Eq (3) ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH1c5o2  $-6*k1*Mo2*(tcs.rho/Mc11h10)*(tcs.rho/Mo2)*c11h10*o2$  kinetic equation for oxygen at Eq (1) - methylnaphthalene ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH2c5o2  $-k2*Mo2*(tcs.rho/Mco)^2*(tcs.rho/Mo2)*co2^2+km2*Mo2*(tcs.rho/Mco2)^2*co2^2$  kinetic equation for oxygen at Eq (2) - methylnaphthalene ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH1c5co  $11*k1*Mco*(tcs.rho/Mc11h10)*(tcs.rho/Mo2)*c11h10*o2$  kinetic equation for carbon monoxide at Eq(1) - methylnaphthalene ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH2c5co  $-2*k2*Mco*(tcs.rho/Mco)^2*(tcs.rho/Mo2)*co2^2+2*km2*Mco*(tcs.rho/Mco2)^2*co2^2$  kinetic equation for carbon monoxide at Eq (2) - methylnaphthalene ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH3c5co

$11*km3*Mco*(tcs.rho/Mco)*(tcs.rho/Mh2)^3*co*h2^3+11*k3*Mco*(tcs.rho/Mc11h10)*(tcs.rho/Mh2o)*c11h10*h2o$  kinetic equation for carbon monoxide at Eq (3) - methylnaphthalene ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH4c5co

$((km4*(Mco*1[mol/kg])*(tcs.rho*1[m^3/kg])/(Mh2*1[mol/kg]))^(1/2)*((tcs.rho*1[m^3/kg])/(Mco*1[mol/kg]))*h2^(1/2)*co2)/(1+const1*(tcs.rho/Mco)*co)-$

$(k4*(Mco*1[mol/kg])*(tcs.rho*1[m^3/kg])/(Mco*1[mol/kg]))^(1/2)*((tcs.rho*1[m^3/kg])/(Mh2o*1[mol/kg]))*co$

$\frac{1}{2}h_2o)/(1+const2*(tcs.rho/Mh2)*h_2^{1/2})[kg/(m^3*s)]$  kinetic equation for carbon monoxide at Eq (4) - methylnaphthalene ('Kinetics and Mechanisms of the Two Opposing Reactions of the Equilibrium CO + H2O = CO2 + H2', Graven and Long, 1954)

RH1c5h2o  $k_1*Mh_2o*(tcs.rho/Mc11h10)*(tcs.rho/Mo2)*c11h10*o_2$  kinetic equation for steam at Eq(1) - methylnaphthalene ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH3c5h2o  $11*k_3*Mh_2o*(tcs.rho/Mc11h10)*(tcs.rho/Mh_2o)*c11h10*h_2o+11*k_3*Mh_2o*(tcs.rho/Mco)*(tcs.rho/Mh_2)^3*co*h_2^3$  kinetic equation for steam at Eq (3) - methylnaphthalene ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH4c5h2o

$((k_4*(Mh_2o*1[mol/kg])*(tcs.rho*1[m^3/kg])/(Mh_2*1[mol/kg]))^{1/2}*((tcs.rho*1[m^3/kg])/(Mco_2*1[mol/kg]))*h_2^{1/2}*co_2)/(1+const1*(tcs.rho/Mco)*co)-$   
 $(k_4*(Mh_2o*1[mol/kg])*(tcs.rho*1[m^3/kg])/(Mco*1[mol/kg]))^{1/2}*((tcs.rho*1[m^3/kg])/(Mh_2o*1[mol/kg]))*co^{1/2}*h_2o)/(1+const2*(tcs.rho/Mh_2)*h_2^{1/2})[kg/(m^3*s)]$  kinetic equation for steam at Eq (4) - methylnaphthalene ('Kinetics and Mechanisms of the Two Opposing Reactions of the Equilibrium CO + H2O = CO2 + H2', Graven and Long, 1954)

RH1c5h2  $4*k_1*Mh_2*(tcs.rho/Mc11h10)*(tcs.rho/Mo2)*c11h10*o_2$  kinetic equation for hydrogen at Eq(1) - methylnaphthalene ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH3c5h2  $16*k_3*Mh_2*(tcs.rho/Mco)*(tcs.rho/Mh_2)^3*co*h_2^3+16*k_3*Mh_2*(tcs.rho/Mc11h10)*(tcs.rho/Mh_2o)*c11h10*h_2o$  kinetic equation for hydrogen at Eq (3) - methylnaphthalene ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH4c5h2

$((k_4*(Mh_2*1[mol/kg])*(tcs.rho*1[m^3/kg])/(Mco*1[mol/kg]))^{1/2}*((tcs.rho*1[m^3/kg])/(Mh_2o*1[mol/kg]))*co^{1/2}*h_2o)/(1+const2*(tcs.rho/Mh_2)*h_2^{1/2})-$   
 $(k_4*(Mh_2*1[mol/kg])*(tcs.rho*1[m^3/kg])/(Mh_2*1[mol/kg]))^{1/2}*((tcs.rho*1[m^3/kg])/(Mco_2*1[mol/kg]))*h_2^{1/2}*co_2)/(1+const1*(tcs.rho/Mco)*co)[kg/(m^3*s)]$  kinetic equation for steam at Eq (4) - methylnaphthalene ('Kinetics and Mechanisms of the Two Opposing Reactions of the Equilibrium CO + H2O = CO2 + H2', Graven and Long, 1954)

RH2c5co2  $-2*k_2*Mco_2*(tcs.rho/Mco_2)^2*co_2^2+2*k_2*Mco_2*(tcs.rho/Mco)^2*(tcs.rho/Mo_2)*co_2^2*o_2$  kinetic equation for carbon dioxide at Eq (2) - methylnaphthalene ('Overall chemical kinetics model for POx of methane in IPM', Dobrego et al., 2008)

RH4c5co2

$((k_4*(Mco_2*1[mol/kg])*(tcs.rho*1[m^3/kg])/(Mco*1[mol/kg]))^{1/2}*((tcs.rho*1[m^3/kg])/(Mh_2o*1[mol/kg]))*co^{1/2}*h_2o)/(1+const2*(tcs.rho/Mh_2)*h_2^{1/2})-$   
 $(k_4*(Mco_2*1[mol/kg])*(tcs.rho*1[m^3/kg])/(Mh_2*1[mol/kg]))^{1/2}*((tcs.rho*1[m^3/kg])/(Mco_2*1[mol/kg]))*h_2^{1/2}*co_2)/(1+const1*(tcs.rho/Mco)*co)[kg/(m^3*s)]$  kinetic equation for steam at Eq (4) - methylnaphthalene ('Kinetics and Mechanisms of the Two Opposing Reactions of the Equilibrium CO + H2O = CO2 + H2', Graven and Long, 1954)

flujmasstotal  $circavg(r,tcs.rho)*circavg(r,w)*pi*((Diam/2)^2)$  total mass flow

flujmassdecalin  $flujmasstotal*c10h18in$

flujmassh2  $flujmasstotal*h_2$

flujmassco  $flujmasstotal*co$

flujmassc4h10  $flujmasstotal*c4h10$

flujmassc6h10  $flujmasstotal*c6h10$

flujmassc10h8  $flujmasstotal*c10h8$

flujmassc10h18  $flujmasstotal*tc10h18$

flujmassc11h10  $flujmasstotal*c11h10$

flujmoldecalin  $flujmassdecalin*(1/Mc10h18)$

flujmolh2  $flujmassh_2*(1/Mh_2)$

flujmolco  $flujmassco*(1/Mco)$

etah2  $100*((2*flujmolh_2)/(NH*flujmoldecalin))$  hydrogen yield

etaco  $100*(flujmolco/(NC*flujmoldecalin))$  carbon monoxide yield

etaenergy  $100*((flujmassh_2*LHVh_2+flujmassco*LHVco)/(flujmassdecalin*LHVc10h18))$  syngas energy conversion efficiency

etatotalE

$100 * ((\text{flujmassh2} * \text{LHVh2} + \text{flujmassco} * \text{LHVco} + \text{flujmassc4h10} * \text{LHVc4h10} + \text{flujmassc6h10} * \text{LHVc6h10} + \text{flujmassc10h8} * \text{LHVc10h8} + \text{flujmasstc10h18} * \text{LHVtc10h18} + \text{flujmassc11h10} * \text{LHVc11h10}) / (\text{flujmasdecalin} * \text{LHVc10h18}))$  total energy conversion efficiency

## Anexo C. Implementación en COMSOL del Modelo I y Discretización del Dominio de Cómputo.

### Implementación del modelo en COMSOL Multiphysics

A continuación, se explica la implementación del Modelo I en COMSOL Multiphysics. La definición inicial del problema requiere seleccionar la opción “*Model Wizard*” para crear un nuevo modelo. Enseguida se selecciona la dimensión espacial, que en este caso corresponde a “*2D Axisymmetric*”. Luego, se elige la multifísica “*Non-Isothermal Flow*”, que incorpora las físicas “*Laminar Flow*” y “*Heat Transfer in Fluids*”. A continuación corresponde seleccionar la dependencia temporal del estudio, cuya opción este caso corresponde a “*Time Dependent*”. Finalmente, la opción “*Done*”, da paso a la ventana “*Model Builder*”, espacio de trabajo con estructura de árbol, donde se incorporan los distintos elementos del Modelo I. Primero se elimina la física “*Laminar Flow*” y en su lugar se agrega “*Brinkman Equations*” con la opción *Add Physics*, con lo cual queda representado el flujo en medio poroso dado por las Ecs. (2.29) y (2.30). El balance de energía para el fluido, Ec. (2.21), está incorporado en “*Heat Transfer in Fluids*”. Luego, se adicionan las físicas “*Heat Transfer in Solids*” y “*Transport of Concentrated Species*”. La primera permite representar el balance de energía para el sólido, dado por la Ec. (2.28), y la segunda, el balance de masa por componente en el fluido, según la Ec. (2.11). La Figura C.1 muestra cómo resulta conformado el “*Model Builder*” para el Modelo I.

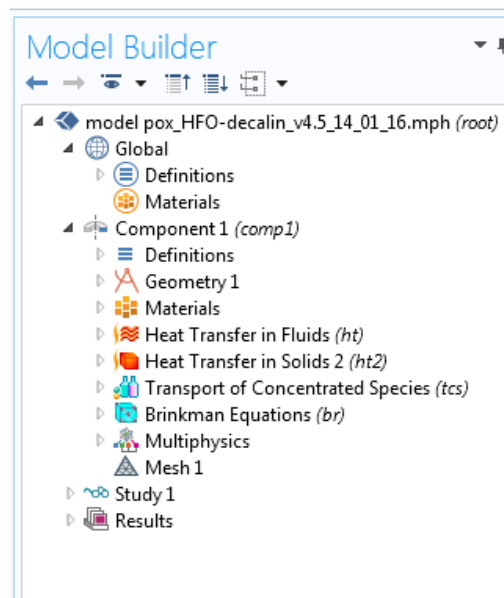


Figura C.1. Estructura de árbol del *Model Builder* para el Modelo I.

La definición del problema también requiere especificar la geometría 2D axisimétrica, que permita representar el lecho poroso inerte de la Figura 2.1. Para esto, se agregan dos rectángulos en la opción “*Geometry*” de la Figura C.1, del mismo ancho

$D_{Ti}/2$  y alturas  $L_1$  y  $L_2$ , respectivamente. Como el dominio de cómputo corresponde sólo a  $L_2$ , se realiza la operación booleana “Difference” ( $[L_1 + L_2] - L_1$ ). La Figura C.2 muestra lo anterior, y el dominio computacional donde se resuelve el modelo. Por otro lado, se requiere especificar las especies químicas constituyentes de la fase fluida, que corresponden a:  $C_{10}H_{18}$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO$  y  $CO_2$ . En la opción “Materials” dentro de “Component” de la Figura C.1, quedan especificadas estas especies, tal como se observa en la Figura C.3.

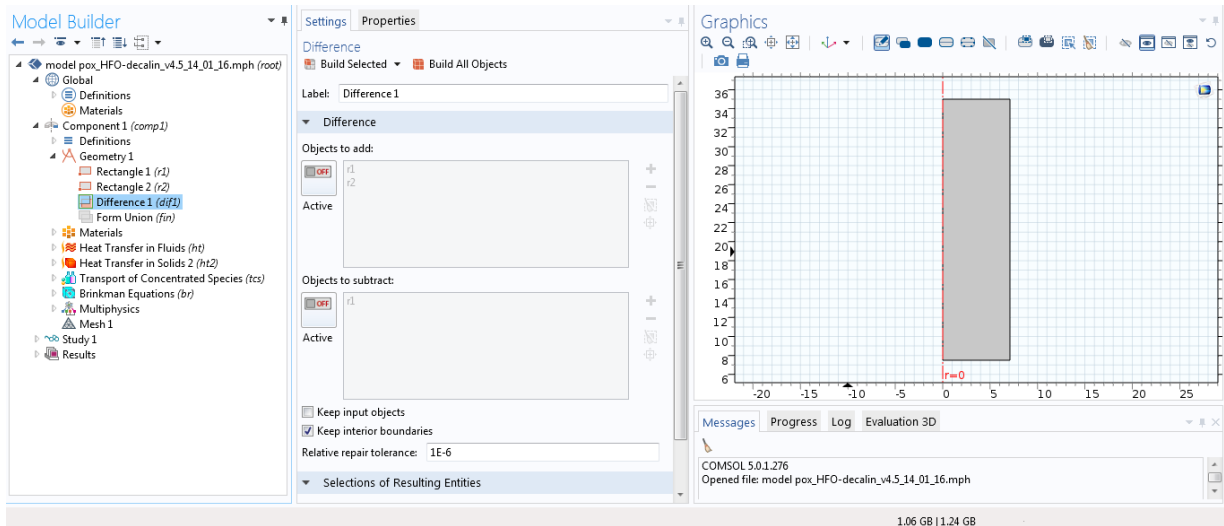


Figura C.2. Definición de la geometría del medio poroso y dominio de cómputo.

Para cada una de las ecuaciones de conservación a resolver es necesario incorporar condiciones iniciales, de borde y términos fuente dentro de la estructura de árbol “Model Builder”, y que se asignan al dominio de cómputo. Los balances de energía “Heat Transfer in Fluids” y “Heat Transfer in Solids” se utilizan como ejemplos para mostrar cómo se incorporaran estos elementos dentro del Modelo I. La temperatura inicial del sólido se establece igual al perfil de temperatura medido que se obtiene previo a la inyección de HFO No. 6 ( $T_{profile}$ ), mientras que la temperatura inicial del fluido tiene un valor 5% más bajo. Esto se justifica debido a que las mediciones experimentales de ambas temperaturas indican que inmediatamente previo a la zona de reacción, ambas fases no tienen la misma temperatura (Zheng *et al.*, 2011), y en particular, en los resultados para el caso de combustión filtracional rica de combustible líquido ( $n$ -heptano) se ha observado que la temperatura del gas es menor que la temperatura del sólido previo a la zona de reacción (Dixon *et al.*, 2008). La implementación en COMSOL se observa en la Figura C.4.

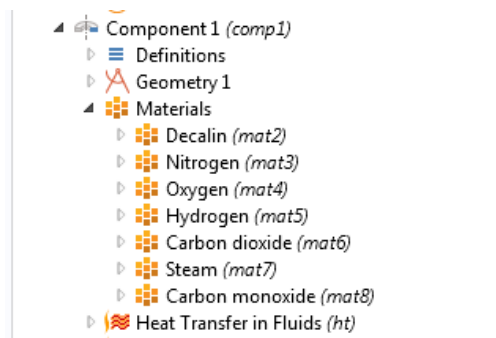


Figura C.3. Especies químicas de la fase fluida.

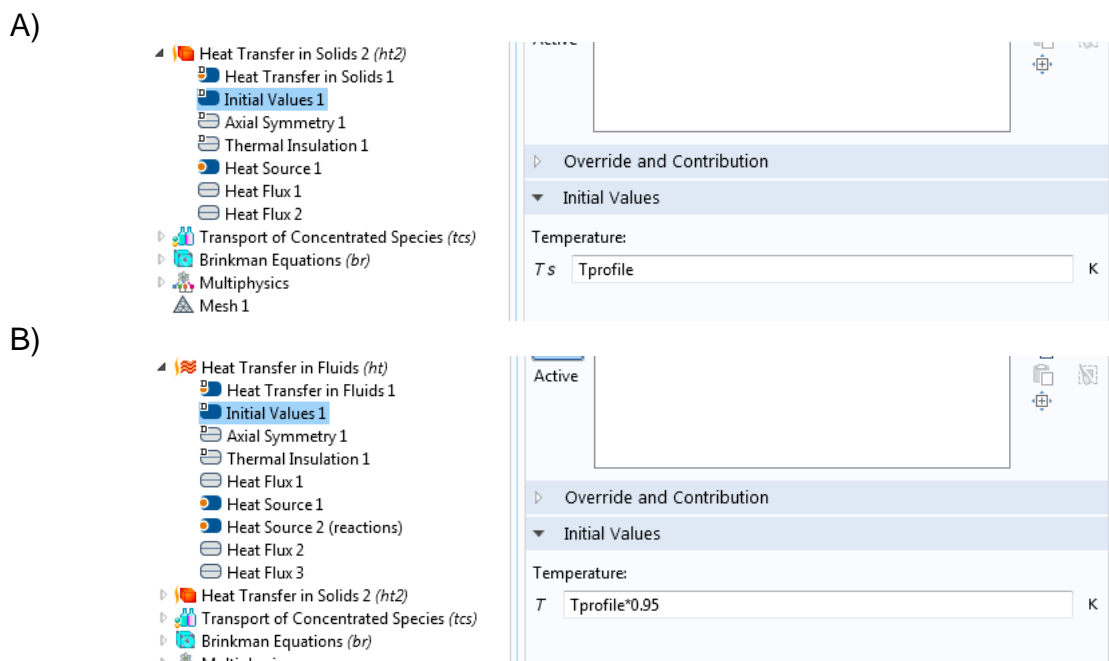


Figura C.4. Condiciones iniciales para balances de energía: A) sólido; B) fluido.

Las condiciones de borde se especifican en el dominio de cómputo que se observa en la sección “*Graphics*” de la Figura C.2. Para el balance de energía “*Heat Transfer in Fluids*”, la Ec. (2.32) se impone en el borde inferior del dominio, como se observa en la Figura C.5. También, la condición de borde dada por la Ec. (2.34) se fija en la parte superior del dominio, como se observa en la Figura C.6. Por otro lado, la condición de borde de la Ec. (2.37) queda determinada en el borde lateral del dominio, tal como se observa en la Figura C.7. El análisis considera que la pérdida de calor en la pared del reactor está reducida en un 90%.



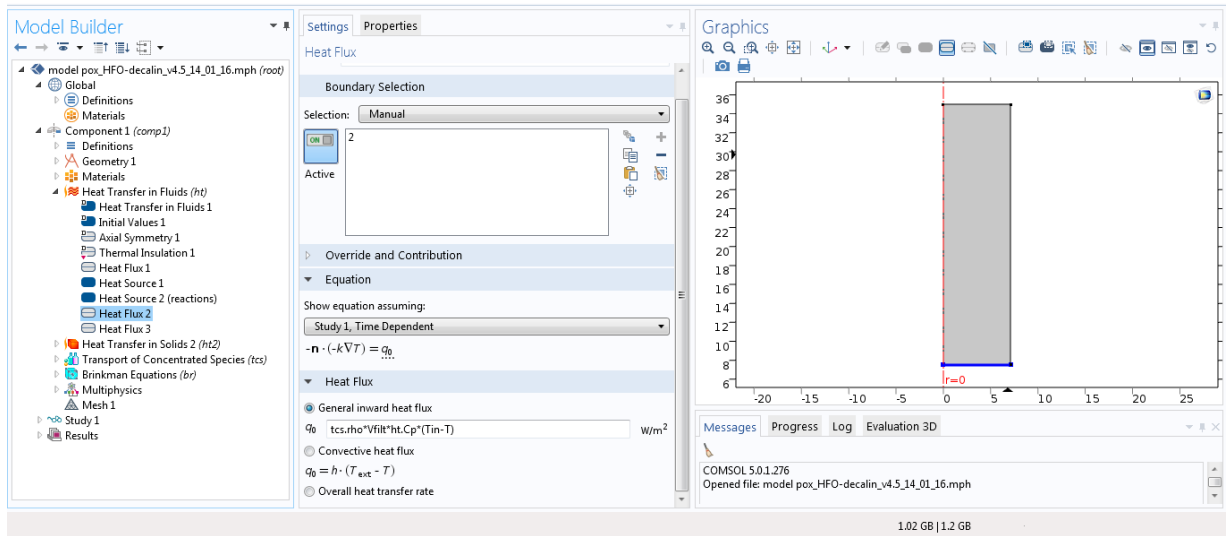


Figura C.5. Condición de borde en la entrada del reactor para el balance de energía del fluido.

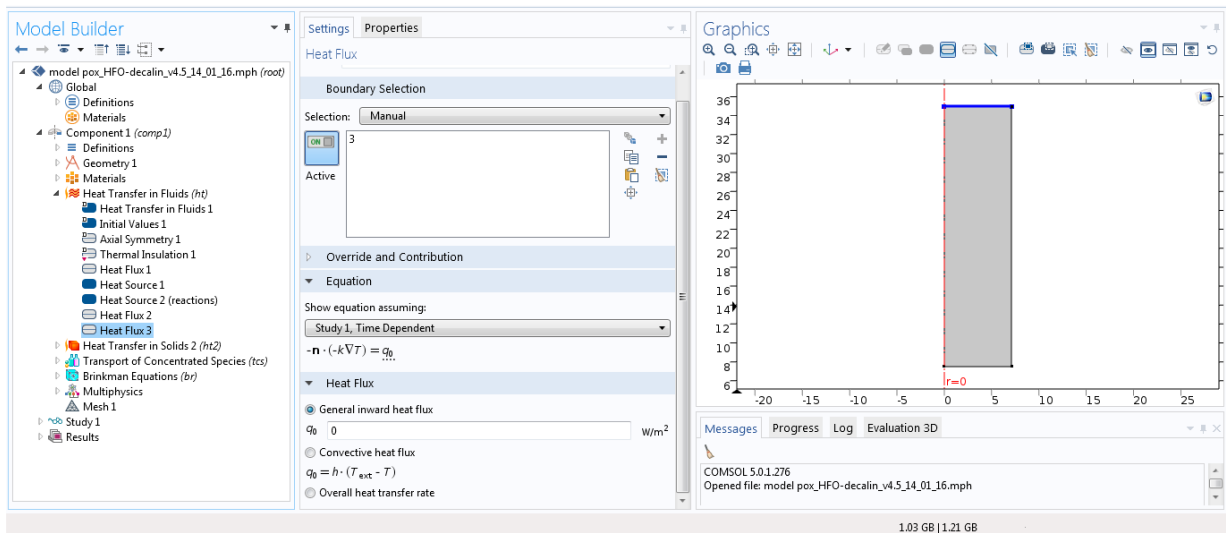


Figura C.6. Condición de borde en la salida del reactor para el balance de energía del fluido.

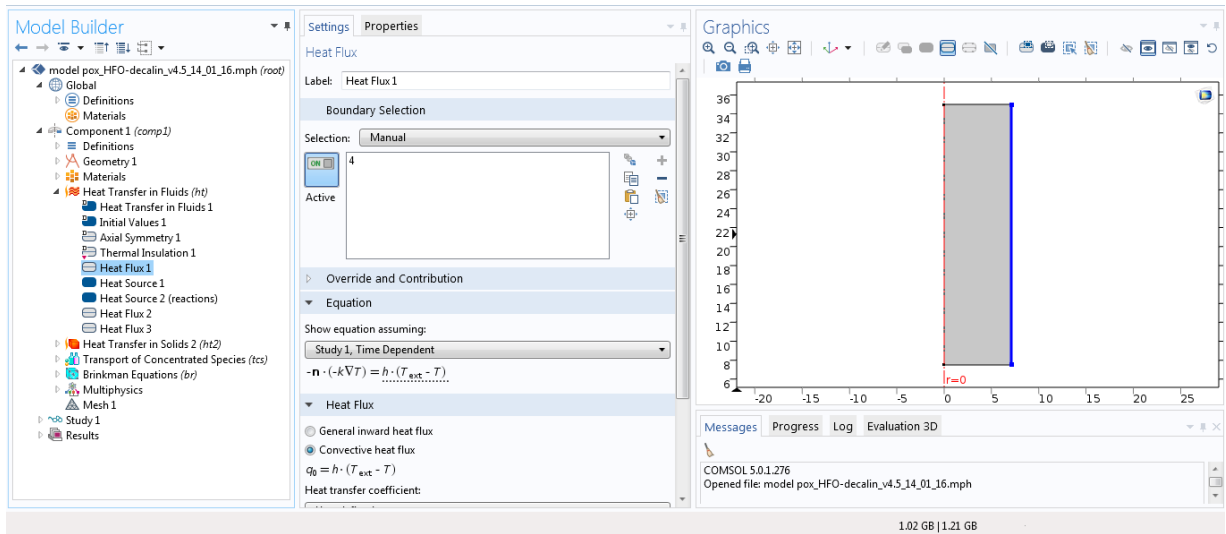


Figura C.7. Condición de borde en la pared del reactor para el balance de energía del fluido.

Los términos fuente se agregan a las ecuaciones de conservación, previamente definidas en la estructura de árbol (*Model Builder*). Por ejemplo, el cuarto término del lado izquierdo de la Ec. (2.21) que da cuenta del intercambio de calor entre fases para el balance de energía del fluido, queda implementado como se muestra en la Figura C.8.

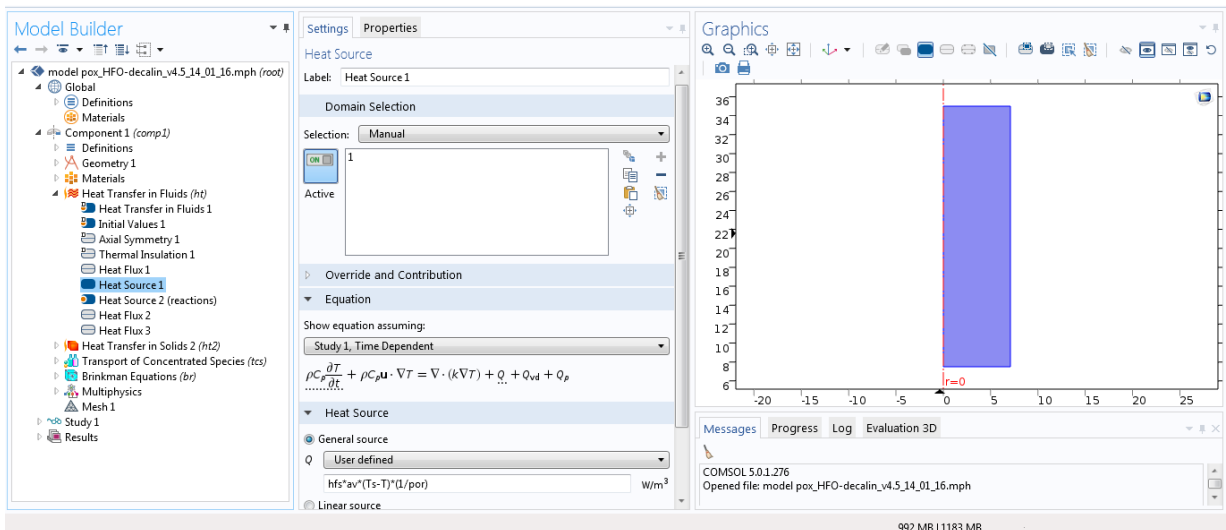


Figura C.8. Término fuente de transferencia de calor por convección en el balance de energía del fluido.

También, es necesario definir archivos de parámetros (constantes) y variables (funciones) del problema a través de archivos de texto que se incorporan en la estructura de árbol en COMSOL. Las variables corresponden a las ecuaciones

constitutivas y las cinéticas, definidas en las secciones respectivas. La Sección 2.4 da cuenta de cómo se implementa en COMSOL esta información de entrada.

Luego, la etapa de resolución del problema se inicia con la definición de la malla de cálculo, la cual es optimizada (ver Sección siguiente). Realizado esto, se define el intervalo de tiempo a estudiar, y se determina un punto de cálculo inicial, para luego ejecutar el motor de cálculo, que permite la resolución del problema. La convergencia del problema numérico puede ser observada en forma gráfica mientras se está ejecutando la simulación.

Finalmente, una vez resuelto el problema para el período de tiempo del estudio, se realiza el post-procesamiento, para el cual se pueden utilizar herramientas que permiten una gran versatilidad en la representación gráfica de los resultados obtenidos, incluyendo gráficas 2D y 3D de las variables de interés en todo el dominio de cómputo, o en posiciones específicas del dominio tanto axial como radialmente. Estos resultados de simulación al ser comparados con la data experimental disponible, permiten realizar el proceso de comparación cualitativa del modelo que se describe en la Sección 2.5.

### **Discretización del dominio de cómputo y optimización de la malla**

La discretización del dominio de cómputo del Modelo I se hace utilizando la función “*Physics-controlled mesh*” de COMSOL *Multiphysics*, que realiza de forma automática el mallado del sistema, principalmente con elementos triangulares, y de tamaño decreciente hacia la pared del dominio.

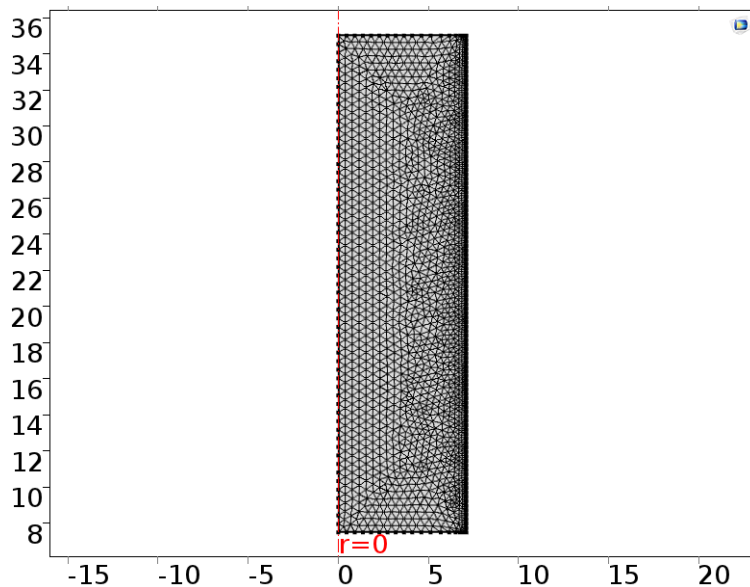


Figura C.9. Malla de elementos finitos usada en las simulaciones (Modelo I).

El tamaño de elemento finito se puede variar en el rango “*Extremely fine*” y “*Extremely coarse*”. Utilizando este rango se estudia la independencia de la malla analizando el efecto del número de elementos finitos en el dominio de cálculo sobre la fracción másica de H<sub>2</sub> (base húmeda) en el punto de muestreo y el perfil axial de esta fracción másica. Con el tamaño de elemento “*Fine*”, correspondiente a 3271 elementos, se obtienen resultados consistentes en términos de exactitud. La malla resultante se observa en la Figura C.9.

## Anexo D. Implementación en COMSOL del Modelo C-I y Discretización del Dominio de Cómputo.

### Implementación del modelo en COMSOL Multiphysics

En este apartado se describen sólo los aspectos diferentes al Modelo I, respecto a la implementación del Modelo C-I en COMSOL Multiphysics 5.0.

La estructura de árbol “*Model Builder*” para el Modelo C-I requiere incorporar la Ec. (3.5), para describir cómo varía la fracción másica de las especies que reaccionan en la fase sólida catalítica de la zona  $L_2$ . Estas especies son:  $C_{10}H_{18}$ ,  $C_6H_{10}$ ,  $C_4H_{10}$ , t -  $C_{10}H_{18}$ ,  $C_{10}H_8$  y  $C_{11}H_{10}$ . Las ecuaciones algebraicas se agregan utilizando la física  $\Delta u$  *PDE Interfaces*, que en la estructura de árbol queda rotulada como “*Balance equation for species in solid*”. La Figura D.1 muestra cómo resulta el “*Model Builder*” para el Modelo C-I.

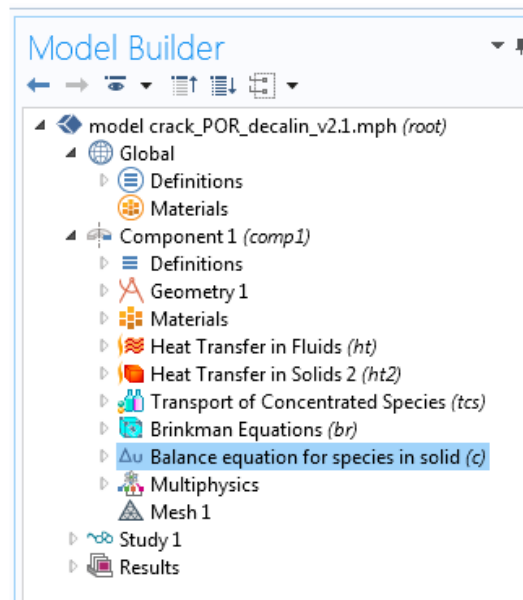


Figura D.1. Estructura de árbol del *Model Builder* para el Modelo C-I.

El dominio computacional 2D axisimétrico donde se resuelve el modelo, se muestra en la Figura D.2. Utilizando la opción “*Geometry*” de la Figura D.1, se agregan tres rectángulos de ancho  $D_{Ti}/2$  y alturas  $L_1$ ,  $L_2$ , y  $L_3$ , respectivamente. En este caso, no se requiere la operación booleana “*Difference*”, por consideraciones del perfil térmico inicial, lo cual se explica en la Sección 3.5.

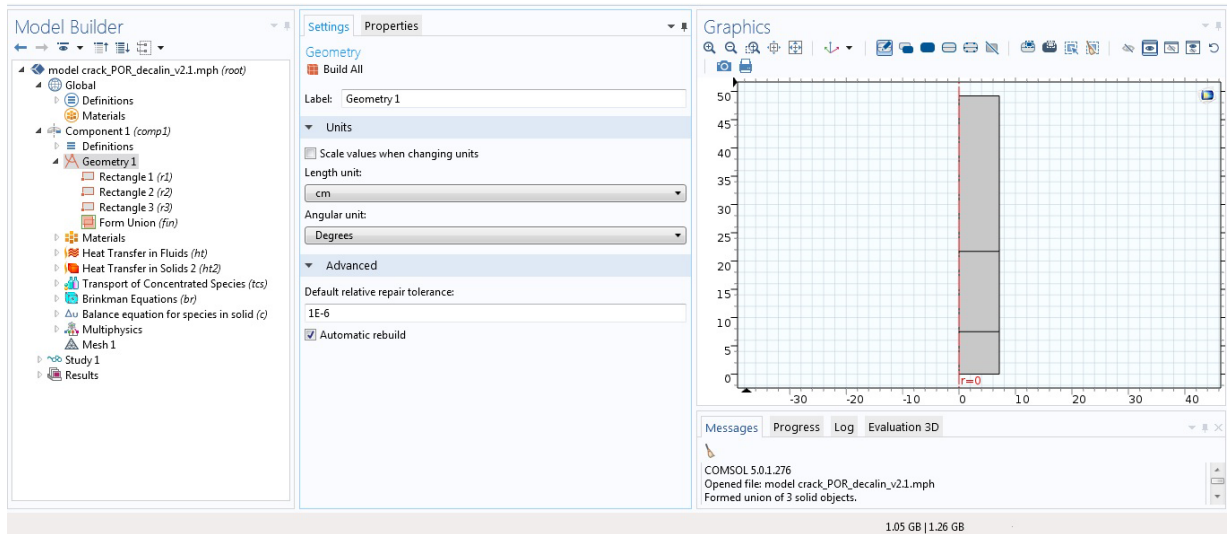


Figura D.2. Geometría del medio poroso y dominio de cómputo (Modelo C-I).

Por otro lado, se especifican las especies químicas constituyentes de la fase fluida, que corresponden a:  $C_{10}H_{18}$ ,  $C_6H_{10}$ ,  $C_4H_{10}$ , t -  $C_{10}H_{18}$ ,  $C_{10}H_8$ ,  $C_{11}H_{10}$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO$  y  $CO_2$ . La Figura D.3 muestra cómo quedan definidas estas especies, con la opción “Materials” dentro de “Component” de la Figura D.1.

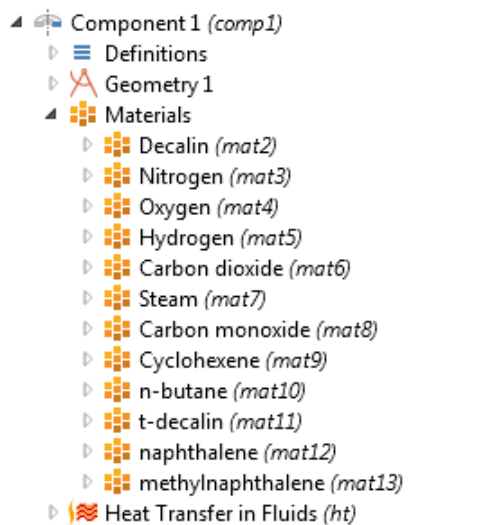


Figura D.3. Especies químicas de la fase fluida en Modelo C-I.

Las ecuaciones de conservación requieren condiciones iniciales, de borde y términos fuente, que se agregan dentro de la estructura de árbol, y asignan al dominio de cómputo. Para describir esta incorporación en COMSOL, se utiliza como ejemplo el balance de masa “Transport of Concentrated Species”, que corresponde a las Ec. (3.3). Las fracciones máscas iniciales de los balances de masa por componente en la fase fluida de la Ec. (3.3), están dados por un perfil plano a lo largo del lecho poroso,

asignando la composición de la mezcla reactante de acuerdo al  $\phi$  de ingreso, y los diferentes productos de las estequiometrías, ingresando con un valor de fracción másica inicial cercano a cero. La implementación en COMSOL se observa en la Figura D.4.

Las condiciones de borde de la Ec. (3.3) se especifican en el dominio de cómputo que se muestra en “Graphics” de la Figura D.2. En el borde inferior se impone la Ec. (2.31), como se observa en la Figura D.5. En la parte superior del dominio, se fija la Ec. (2.34), lo cual se muestra en la Figura D.6. Por otro lado, la Ec. (2.36) queda determinada en el borde lateral del dominio, tal como se observa en la Figura D.7.

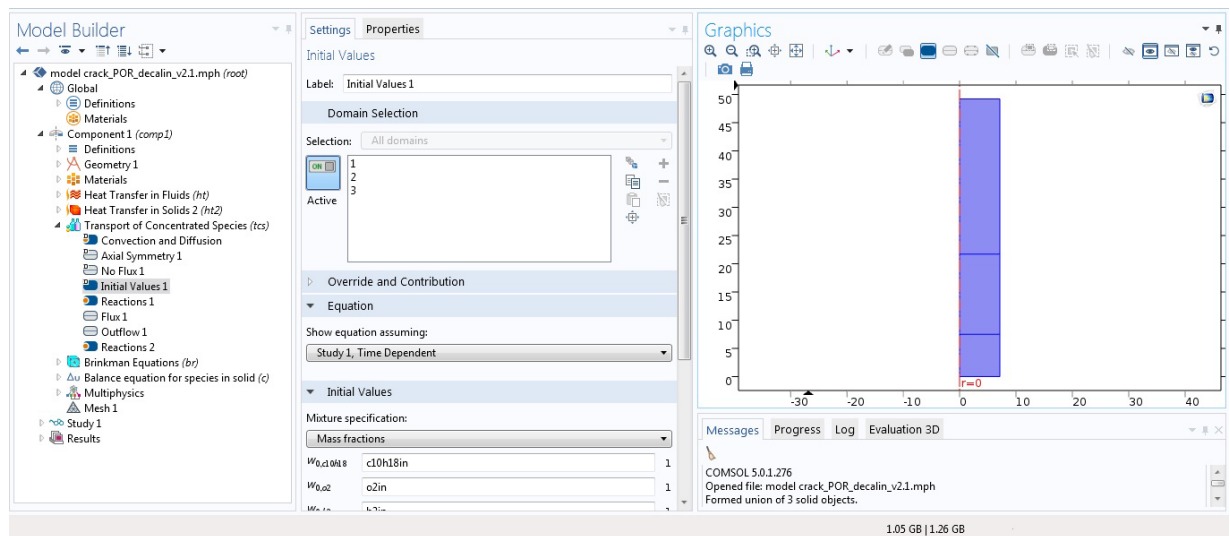


Figura D.4. Condiciones iniciales para los balances de masa por componente en la fase fluida (Modelo C-I).

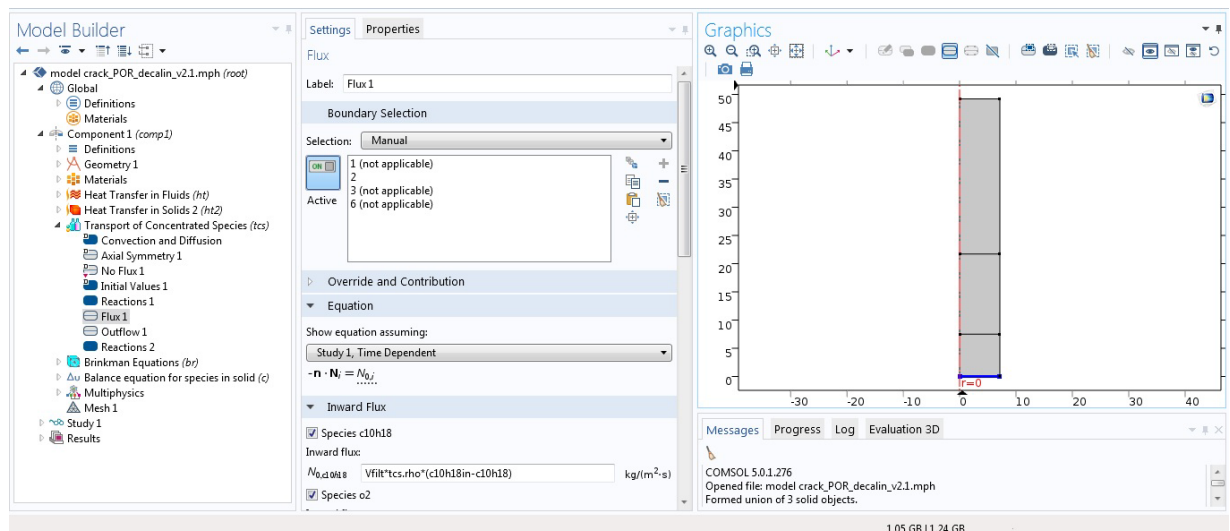


Figura D.5. Condición de borde en la entrada del reactor para los balances de masa por componente en la fase fluida (Modelo C-I).

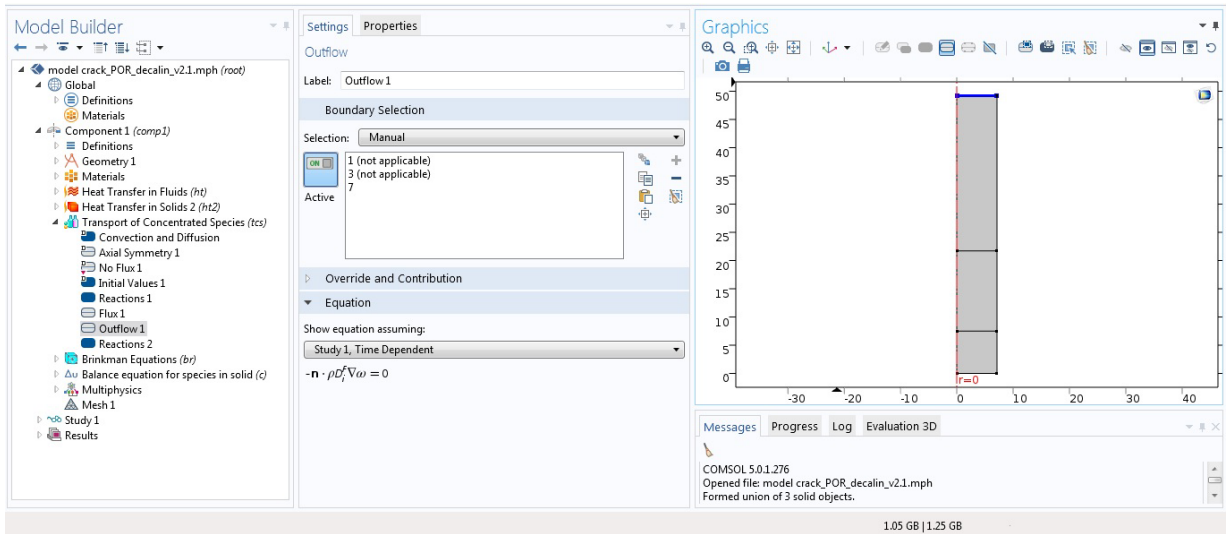


Figura D.6. Condición de borde en la salida del reactor para los balances de masa por componente en la fase fluida (Modelo C-1).

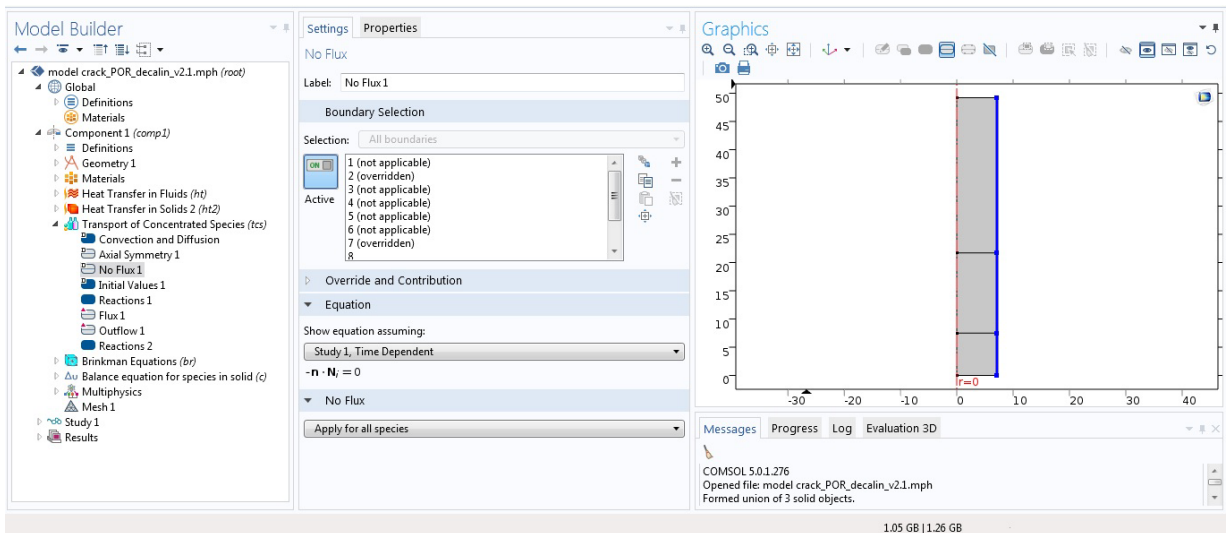


Figura D.7. Condición de borde en la pared del reactor para los balances de masa por componente en la fase fluida (Modelo C-1).

Los términos fuente que dan cuenta de las reacciones homogéneas de POR de decalina y aquellas de los productos del craqueo de la Ec. (3.3), se utilizan como ejemplo para mostrar cómo se agregan a la estructura de árbol (*Model Builder*). La Figura D.8 muestra su implementación.



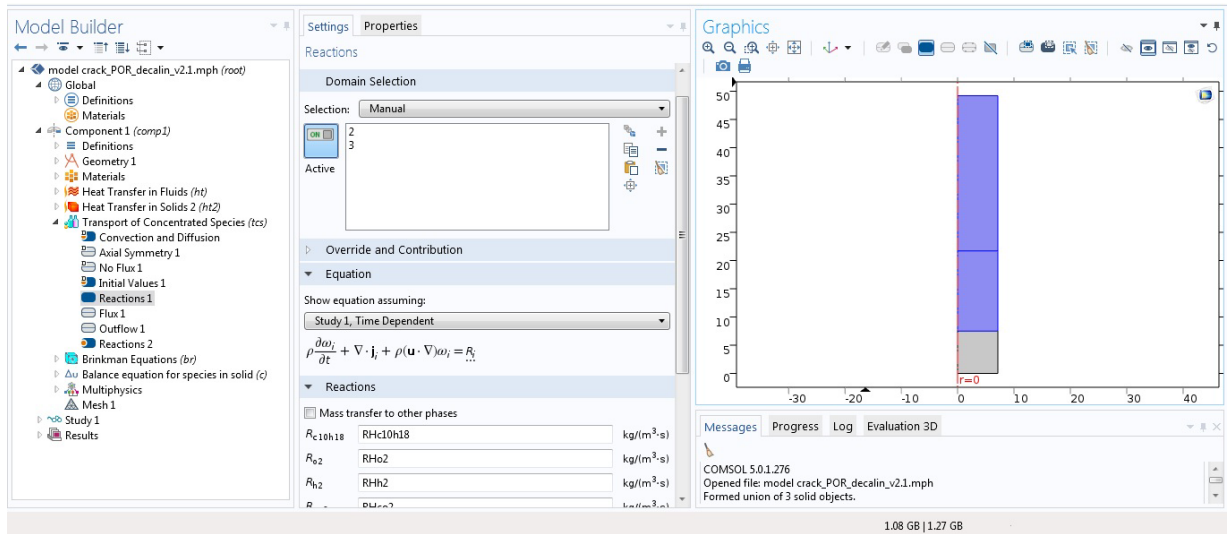


Figura D.8. Términos fuente de las reacciones homogéneas en los balances de masa por componente de la fase fluida (Modelo C-I).

También, se definen archivos de parámetros (constantes) y variables (funciones) del problema (ver Sección 3.4). Finalmente, la resolución del problema se realiza de forma similar a lo descrito para el Modelo I.

### **Discretización del dominio de cómputo y optimización de la malla**

El dominio de cómputo del Modelo C-I se discretiza utilizando el tamaño de elemento finito “*Fine*”, basado en el estudio de optimización de malla realizado para el Modelo I (Anexo C). La malla resultante, que corresponde a 5830 elementos, se observa en la Figura D.9.

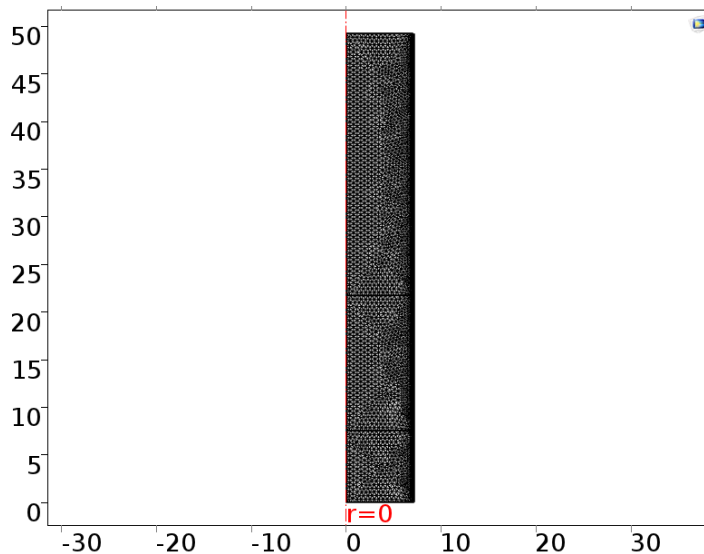


Figura D.9. Malla de elementos finitos utilizada en simulaciones del Modelo C-I.

## Anexo E. Descripción de los vectores y tensores de las ecuaciones de continuidad y de cantidad de movimiento.

Dado que la geometría es 2D axisimétrica, sólo hay variaciones en las direcciones radial ( $r$ ) y axial ( $z$ ), y no en la dirección angular ( $\theta$ ). Por lo tanto, el vector velocidad superficial ( $\mathbf{u}$ ), queda definido como:  $\mathbf{u} = (u_r, u_z)$ . Y las ecuaciones de continuidad (Ec. 2.30) y de cantidad de movimiento (Ec. 2.29) se resuelven sólo en las direcciones  $r$  y  $z$ , considerando que la formulación 2D axisimétrica supone<sup>1</sup>:  $u_\theta = 0$  y  $\partial/\partial\theta = 0$ .

Basado en las ecuaciones para coordenadas cilíndricas de los apéndices B.1, B.4 y B.5 de Bird *et al.*(2002), y realizando las simplificaciones de acuerdo a los supuestos en la dirección  $\theta$ , las Ecs. (2.30) y (2.29), reducen a:

### Ecuación de continuidad

$$\frac{\partial(\phi\rho_f)}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(\rho_f r u_r) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho_f u_z) = 0 \quad (\text{E.1})$$

### Ecuaciones de cantidad de movimiento

Dirección –  $r$ :

$$\frac{\rho_f}{\phi} \frac{\partial u_r}{\partial t} = -\frac{\partial p}{\partial r} - \frac{1}{\phi} \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r\tau_{rr}) + \frac{\partial}{\partial z} \tau_{zr} \right] - \frac{\mu}{K} u_r \quad (\text{E.2})$$

Dirección –  $z$ :

$$\frac{\rho_f}{\phi} \frac{\partial u_z}{\partial t} = -\frac{\partial p}{\partial z} - \frac{1}{\phi} \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r\tau_{rz}) + \frac{\partial}{\partial z} \tau_{zz} \right] - \frac{\mu}{K} u_z \quad (\text{E.3})$$

Las componentes del tensor esfuerzo ( $\tau$ ) son las siguientes:

$$\tau_{rr} = -\mu \left[ 2 \frac{\partial u_r}{\partial r} \right] + \frac{2}{3} \mu (\nabla \cdot \mathbf{u}) \quad (\text{E.4})$$

<sup>1</sup> COMSOL Reference Manual v4.4, p. 650, 2013.

$$\tau_{zr} = \tau_{rz} = -\mu \left[ \frac{\partial u_r}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial r} \right] \quad (\text{E.5})$$

$$\tau_{zz} = -\mu \left[ 2 \frac{\partial u_z}{\partial z} \right] + \frac{2}{3} \mu (\nabla \cdot \mathbf{u}) \quad (\text{E.6})$$

donde

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r u_r) + \frac{\partial u_z}{\partial z} \quad (\text{E.7})$$