

UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA
VALPARAÍSO – CHILE



“MODELACIÓN DE LA OXIDACIÓN PARCIAL
DE PETRÓLEO PESADO CON CRACKING
CATALÍTICO FLUIDIZADO EN UN MEDIO
POROSO”

SEBASTIÁN ANDRÉS CARO ORTIZ

TESIS DE GRADO PARA OPTAR AL GRADO DE:
MAGÍSTER EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA
Y AL TÍTULO DE:
INGENIERO CIVIL MECÁNICO MENCIÓN ENERGÍA

PROFESOR GUÍA:
PROFESOR CORREFERENTE:
PROFESOR CORREFERENTE:

DR. ING. MARIO TOLEDO TORRES
DR. ING. ROMAIN GERS
PhD. FRANCISCO GRACIA CAROCA

JULIO – 2015

TÍTULO DE LA TESIS:

**MODELACIÓN DE LA OXIDACIÓN PARCIAL DE PETRÓLEO
PESADO CON CRACKING CATALÍTICO FLUIDIZADO EN UN
MEDIO POROSO**

AUTOR:

SEBASTIÁN ANDRÉS CARO ORTIZ

TRABAJO DE TESIS, presentado en cumplimiento parcial de los requisitos para el Grado de Magíster en Ciencias de la Ingeniería Mecánica y al Título de Ingeniero Civil Mecánico de la Universidad Técnica Federico Santa María.

Dr. Ing. Mario Toledo Torres

Dr. Ing. Romain Gers

PhD. Francisco Gracia Caroca

Valparaíso, Chile. Julio de 2015

AGRADECIMIENTOS

A Dios y a mi familia por el apoyo constante y siempre estar ahí.

A mis amigos, que me acompañaron en los diversos ámbitos de esta etapa.

A Mario Toledo y Francisco Gracia por la orientación, consejos, paciencia y motivación para llevar a cabo este trabajo.

Al apoyo económico entregado por CONICYT mediante la Beca de Magíster en Chile (PCHA/Magíster Nacional/2013-221320870), la Beca Ciencia y Tecnología y el proyecto FONDECYT 1121188; al Programa Incentivo a la Iniciación Científica, Beca Financiera y Beca de Arancel de DGIP de la Universidad Técnica Federico Santa María.

A Daniel Ramírez y ENAP Refinería Aconcagua por facilitar el catalizador considerado y la información técnica disponible para realizar este trabajo.

“A una pequeña chispa sigue una gran llama”

Dante Alighieri

RESUMEN

Este trabajo evalúa el uso de un catalizador de FCC¹ en el proceso de oxidación parcial de petróleo pesado en un medio poroso para producir gas de síntesis, mediante una simulación computacional.

El modelo que se plantea es unidimensional y transiente y se basa en la conservación de masa y energía, considerando un equilibrio térmico entre fases. Además, el petróleo pesado se considera en fase gaseosa al interactuar con el medio poroso, así como también se representa por $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$, mientras que los productos del cracking catalítico son Light naphtha y LPG². La resolución se logra mediante la discretización en diferencias finitas, para luego utilizar TDMA³ en un código en FORTRAN 90.

Respecto a los resultados, al aumentar $\emptyset$ ($1 \leq \emptyset \leq 3$), la temperatura de combustión aumenta y la conversión del cracking catalítico disminuye. Por otra parte, se produce un aumento de la presencia de H_2 y CO y una disminución de H_2O y CO_2 . Junto a esto, al aumentar u_f ($15 \text{ [cm/s]} \leq u_f \leq 40 \text{ [cm/s]}$) disminuye la temperatura de combustión y la conversión del cracking catalítico. A partir de esto se determina que para optimizar el uso del catalizador y la producción de gas de síntesis, se debe operar el quemador con baja u_f y alto $\emptyset$. El contraste con resultados experimentales preliminares muestra una concordancia con el perfil de temperaturas a través del reactor; la temperatura máxima experimental para $\emptyset = 2,2$ y $u_f = 12,4 \text{ [cm/s]}$ es $1427,8 \text{ [K]}$, en contraste con $1370,2 \text{ [K]}$ de simulación, un 4% de diferencia.

Se determina que el enfoque seguido en este trabajo permite modelar satisfactoriamente el comportamiento térmico del proceso, así como también permite su optimización y la obtención de información importante para el desarrollo de nuevas aplicaciones.

Palabras clave: oxidación parcial, petróleo pesado, gas de síntesis, cracking catalítico.

¹ Cracking Catalítico Fluidizado – “*Fluid catalytic cracking*”

² Gas licuado de petróleo

³ Algoritmo de la matriz tridiagonal o de Thomas

ABSTRACT

This work numerically assesses the use of a FCC⁴ catalyst on the partial oxidation of heavy fuel oil over a porous media burner for syngas production.

The proposed model is one-dimensional and transient and it is based on mass and energy conservation equations; it considers thermal equilibrium between phases and gaseous state for the fuel before porous media interaction. Moreover, n-C₁₂H₂₆ is used as heavy fuel oil surrogate while catalytic cracking products are considered as Light Naphtha and LPG⁵. The solution of the model is acquired with finite difference discretization and TDMA⁶ through a FORTRAN 90 code.

Regarding the results, the variation of combustion parameters show that by increasing ϕ ($1 \leq \phi \leq 3$), the combustion temperature rises and that the catalytic cracking conversion slightly decreases. On the other hand, it produces a sustained increase on H₂ and CO production, while H₂O and CO₂ decrease. Additionally, an increase of u_f ($15 [cm/s] \leq u_f \leq 40 [cm/s]$) causes a decrease of combustion temperature and catalytic cracking conversion. Therefore, an optimal operation point for catalyst use and syngas production aims to use low filtration velocity and high values of equivalence ratio.

Results are contrasted with preliminary experimental data showing good agreement with the temperature profile; experimental maximum temperature for $\phi = 2.2$ and $u_f = 12.4 [cm/s]$ is 1427.8 [K], while simulation obtained 1370.2 [K], a 4% difference.

It could be determined that the approach followed in this work successfully describes the thermal behavior of the process. Furthermore, the results of this work allow optimization of the process and provide valuable information for future applications.

Keywords: partial oxidation, heavy fuel oil, synthesis gas, catalytic cracking.

⁴ Fluid catalytic cracking

⁵ Liquified petroleum gas

⁶ Tridiagonal matrix algorithm

GLOSARIO DE TÉRMINOS

Símbolo	Denominación	Unidad
a	Coeficiente intersticial de intercambio de calor	$\text{W/m}^2\text{K}$
β_v	Coeficiente de pérdidas térmicas y transferencia de calor	$\text{W/m}^3\text{K}$
C_{pg}	Calor específico de la fase gaseosa	J/kgK
C_{ps}	Calor específico de la fase sólida	J/kgK
d_p	Diámetro de la esfera de alúmina	mm
ΔH	Entalpía de reacción	kJ/mol
ΔH_c	Calor de combustión	J/mol
E_a	Energía de activación (combustible base)	J/mol
E_{ac}	Energía de activación de la reacción de cracking catalítico	J/mol
ε	Porosidad del medio poroso	-
ε'	Emisividad de las esferas de alúmina	-
ε''	Transmisividad	-
$\emptyset$	Relación de equivalencia	-
h	Coeficiente de transferencia de calor por convección	$\text{W/m}^2\text{K}$
$[i]$	Concentración molar de la especie i	-
K	Factor de frecuencia (combustible base)	$1/\text{s}$
K_c	Factor de frecuencia de la reacción de cracking catalítico	$1/\text{s}$
K_j	Factor de frecuencia del producto j del cracking catalítico	$1/\text{s}$
K_p	Constante de equilibrio de la reacción Water-gas shift	-
l	Longitud del medio poroso	m
Le	Número de Lewis	-
λ	Relación aire-combustible ($\equiv 1/\emptyset$)	-
λ_g	Conductividad térmica del combustible	J/mKs
λ_s	Conductividad térmica de la alúmina	J/mKs
λ_{ef}	Conductividad térmica efectiva del medio poroso	J/mKs
η	Factor de corrección de la cantidad de materia	-
pm_i	Masa molecular de la especie i	g/mol
pm_{oil}	Masa molecular del combustible base	g/mol
P_i	Presión parcial de la especie i	Pa
P^0	Presión total de la mezcla gaseosa	Pa
ρ_0	Densidad inicial de la fase gaseosa	kg/m^3
ρ_g	Densidad de la fase gaseosa	kg/m^3
ρ_s	Densidad de la fase sólida	kg/m^3
ρ_r	Gravedad específica/densidad relativa	-
R	Constante universal de los gases	J/molK
r_A	Velocidad de la reacción de cracking catalítico	$1/\text{s}$
r_x	Velocidad de reacción de combustión	$1/\text{s}$
σ	Constante de Boltzmann	$\text{W/m}^2\text{K}^4$
T_g	Temperatura de la fase sólida	K

T_s	Temperatura de la fase gaseosa	K
T	Temperatura de combustión	K
T_0	Temperatura inicial del medio	K
t	Tiempo	s
τ	Tiempo de residencia del catalizador	s
u_f	Velocidad de filtración	m/s
u_0	Velocidad de filtración inicial	m/s
v	Velocidad del frente de combustión	m/s
w	Fracción másica del combustible	-
w_0	Fracción másica inicial del combustible	-
$\bar{w}$	Fracción másica de combustible relativa a la inicial	-
X_{Af}	Conversión final del cracking catalítico en vol. de control	-
X_{Ai}	Conversión final del cracking catalítico en vol. de control	-
X_c	Conversión del cracking catalítico	-
x	Átomos de carbono por molécula de combustible base	-
x_i	Fracción molar de la especie i	-
$x_{cc,j}$	Fracción molar del producto j del cracking catalítico	-
x_c	Conversión diferencial del cracking catalítico	-
y	Átomos de hidrógeno por molécula de combustible base	-
y_i	Fracción másica de la especie i	-
$y_{cc,j}$	Fracción másica del producto j del cracking catalítico	-
γ_j	Factor estequiométrico j	-
z	Posición	m

ÍNDICE

1. Introducción.....	1
1.1. Gas de síntesis.....	2
1.1.1. Hidrógeno.....	3
1.1.2. Monóxido de carbono	6
1.2. Petróleo.....	7
1.2.1. Petróleo Pesado	7
1.3. Producción de Gas de Síntesis.....	9
1.3.1. Reformado de metano con vapor	9
1.3.2. Oxidación parcial	11
1.3.3. Oxidación Parcial Catalítica.....	11
1.3.4. Reformado auto-térmico	13
1.3.5. Energía Solar	13
1.3.6. Combustión en Medios Porosos.....	15
1.4. Cracking Catalítico Fluidizado y Zeolita	22
1.5. Objetivos e Hipótesis.....	27
1.5.1. Objetivo General	27
1.5.2. Objetivos específicos.	27
1.5.3. Hipótesis y originalidad del trabajo.	27
2. Modelación	29
2.1. Situación Física y consideraciones.....	29
2.1.1. Antecedentes experimentales.....	30
2.1.2. Catalizador	32
2.2. Modelo matemático de las ondas de combustión en un medio poroso inerte con cracking catalítico en lecho fluidizado	32
2.2.1. Modelo para medio poroso inerte	33
2.2.2. Modelo para medio poroso inerte con cracking catalítico	35
2.2.3. Consideraciones físicas	37
2.2.4. Cracking catalítico	39

2.2.5.	Cinética de combustión	41
2.2.6.	Balance de masa del combustible en cracking catalítico	44
2.3.	Estrategia de solución y discretización.....	46
2.3.1.	Método numérico de solución	47
2.3.2.	Discretización.....	48
2.4.	Temperatura de Ignición	52
3.	Resultados y Análisis.....	54
3.1.	Determinación del paso de tiempo y cantidad de diferencias finitas	54
3.2.	Contraste experimental.....	57
3.2.1.	Perfil de temperatura de combustión	58
3.2.2.	Productos de combustión	59
3.3.	Resultados de simulación	60
3.3.1.	Temperatura de Combustión	60
3.3.2.	Cracking Catalítico.....	61
3.3.3.	Productos de Combustión	65
3.3.4.	Variación de velocidad de filtración	68
3.3.5.	Variación del Coeficiente de pérdidas térmicas y transferencia de calor βv .	70
4.	Conclusiones.....	72
	Referencias.....	75
	ANEXO A.....	87

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Mercado mundial presente del gas de síntesis. [4].....	3
Figura 2: Vehículo B-Class F-CELL de Mercedes-Benz en el Mercedes-Benz Museum – Stuttgart, Alemania.	6
Figura 3: Prototipo de concentrador solar para reformado de metano. [34].....	14
Figura 4: Horno de fundición que utiliza combustión en medios porosos como fuente de energía. [44].....	16
Figura 5: Esquema de la reacción de combustión flujo abajo en un medio poroso inerte.....	17
Figura 6: Fotografías de la combustión de gases premezclados (metano y aire) a través de un reactor de medio poroso inerte; en un extremo del reactor con luz natural (a), en un extremo del reactor a oscuras (b), desplazándose a través del reactor con luz natural (c) y desplazándose a través del reactor a oscuras (d). [55].....	18
Figura 7: Parte de la estructura de una aluminosilicato – zeolita sintética ZSM-5. [92]	25
Figura 8: Representación esquemática del proceso de cracking catalítico de zeolita sobre una cadena de carbono genérica	26
Figura 9: Esquema del proceso.....	29
Figura 10: Situación física.	30
Figura 11: Esquema de reactor experimental (izquierda) y fotografía del montaje experimental (derecha) [79].	31
Figura 12: Esquema de balance de masa de reactor tipo flujo de pistón. [110]	39
Figura 13: Variación del balance de masa de carbono utilizado en función de la conversión del cracking catalítico.....	46
Figura 14: Perfil de temperatura inicial del dominio.....	53
Figura 15: Perfil de temperatura de combustión para distintos pasos de tiempo en la simulación, con $\phi = 2$, $u_f = 12,4$ [cm/s] y 3 minutos de simulación.....	55

Figura 16: Perfil de temperatura de combustión para distinta cantidad de diferencias finitas en la discretización del dominio para $\phi = 2$, $uf = 12,4$ [cm/s] y 3 minutos de simulación.	56
Figura 17: Conversión del cracking catalítico a través de la posición en función de la variación de la cantidad de diferencias finitas para $\phi = 2$, $uf = 12,4$ [cm/s] y 3 minutos de simulación.	57
Figura 18: Perfil de temperatura experimental y simulado para $\phi = 2,2$, $uf = 12,4$ [cm/s] y 3 minutos de simulación.	58
Figura 19: Productos de combustión para la simulación y el experimento para $\phi = 2,2$, $uf = 12,4$ [cm/s].	60
Figura 20: Máxima temperatura de combustión en función de la relación de equivalencia con $uf = 12,4$ [cm/s] y 3 minutos de simulación.	61
Figura 21: Perfil de temperatura y conversión del cracking catalítico a través de la posición con $\phi = 2$, $uf = 12,4$ [cm/s] y 3 minutos de simulación.	62
Figura 22: Conversión máxima del cracking catalítico en función de la relación de equivalencia con $uf = 12,4$ [cm/s] y 3 minutos de simulación.	63
Figura 23: Gradiente de temperatura máximo en función de la relación de equivalencia con $uf = 12,4$ [cm/s].	64
Figura 24: Productos y conversión del cracking catalítico y consumo de $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ a través de la posición para $\phi = 2$, $uf = 12,4$ [cm/s] y 3 minutos de simulación.	65
Figura 25: Concentración de especies a través de la posición para $\phi = 1$ y 3 minutos de simulación.	66
Figura 26: Concentración de especies a través de la posición para $\phi = 3$ y 3 minutos de simulación.	66
Figura 27: Productos de combustión en función de la relación de equivalencia.	67
Figura 28: Efecto de la variación de la velocidad de filtración sobre el perfil de temperatura con $\phi = 2$ y 3 minutos de simulación.	68
Figura 29: Combustible sin reaccionar respecto al inicial en el final del dominio ($z = l$), al variar la velocidad de filtración para $\phi = 2$ y 3 minutos de simulación. ..	69

Figura 30: Efecto de la variación de la velocidad de filtración sobre la conversión del cracking catalítico a través de la posición del reactor con $\emptyset = 2$ y 3 minutos de simulación.	70
Figura 31: Efecto de la variación de βv sobre el perfil de temperatura a través de la posición del reactor.	71

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Contenido energético de distintos combustibles. Adaptada de Dutta S. [2]..	4
Tabla 2: Resumen comparativo de las tecnologías de producción de hidrógeno. [17]	9
Tabla 3: Parámetros de cinética global de combustión de los hidrocarburos considerados.....	44
Tabla 4: Comparación del ancho del frente de combustión para distintas temperaturas entre resultados experimental y simulación.	59

CAPÍTULO 1

Introducción

Hoy en día, la importancia de producir combustibles limpios y utilizar de forma eficiente los hidrocarburos disponibles es cada vez mayor debido a la incorporación de normativas y estándares de emisiones de contaminantes cada vez más estrictas. En este contexto, el hidrógeno ha llamado la atención, siendo considerado el combustible del futuro [1] gracias a su alto contenido energético (por unidad de masa) [2] y combustión limpia. Dado que el hidrógeno no se encuentra disponible como tal en la naturaleza, hay que producirlo, por lo que nuevas, económicas e innovadoras técnicas para esto son necesarias. Dentro de las tecnologías que existen para producir hidrógeno se encuentra la oxidación parcial en medios porosos inertes (que se detalla más adelante), tecnología que permite una eficiente transformación de hidrocarburos a gas de síntesis. Por otra parte, el petróleo pesado es un combustible que proviene de la refinación del petróleo crudo, y cuyas características lo hacen de difícil manejo, por lo que es considerado un combustible residual, y por la misma razón, las refinerías han comenzado a integrar procesos de gasificación de petróleo pesado y asfaltenos para producir gas de síntesis [3]. El interés de acoplar el proceso de oxidación parcial con catálisis nace dado el fuerte vínculo que poseen los catalizadores con la industria petroquímica, siendo esenciales en muchos procesos de refinación de crudo. Por lo

tanto, el acoplar y describir estos procesos posee tanto un interés científico como industrial.

Este trabajo se desarrolla en el marco del proyecto FONDECYT n° 1121188 “*Hydrogen and syngas production by partial oxidation of heavy fue oil*” y evalúa la utilización de un catalizador de cracking catalítico en el proceso de oxidación parcial de petróleo pesado en un medio poroso inerte para la producción de hidrógeno y gas de síntesis mediante una simulación computacional, que permita describir el proceso utilizando modelos basados en equilibrios de conservación de masa y energía, así como también, un contraste de las simulaciones con resultados experimentales.

1.1. Gas de síntesis

El gas de síntesis consiste en una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono (H_2 y CO), que se usa para obtener variados productos combustibles y químicos. Del gas de síntesis producido, cerca del 53% se utiliza para sintetizar amoníaco y el 23% para procesos de refinado de hidrocarburos [4]. En Figura 1 se muestra la distribución del mercado mundial de gas de síntesis, donde además se observa que la demanda restante corresponde a la síntesis de metanol y la producción de hidrocarburos líquidos a partir de gases mediante el proceso Fischer Tropsch.

Otras aplicaciones para el gas de síntesis son la producción de alcoholes y la síntesis de químicos como formaldehído, ácido acético, tolueno, isobutanol, etanol, etileno, entre otros. Es importante mencionar también que una parte del gas de síntesis producido se utiliza para la producción de electricidad mediante la gasificación integrada en ciclo combinado (IGCC) [5] o directamente de la gasificación de hidrocarburos sólidos para alimentar motores de combustión interna.

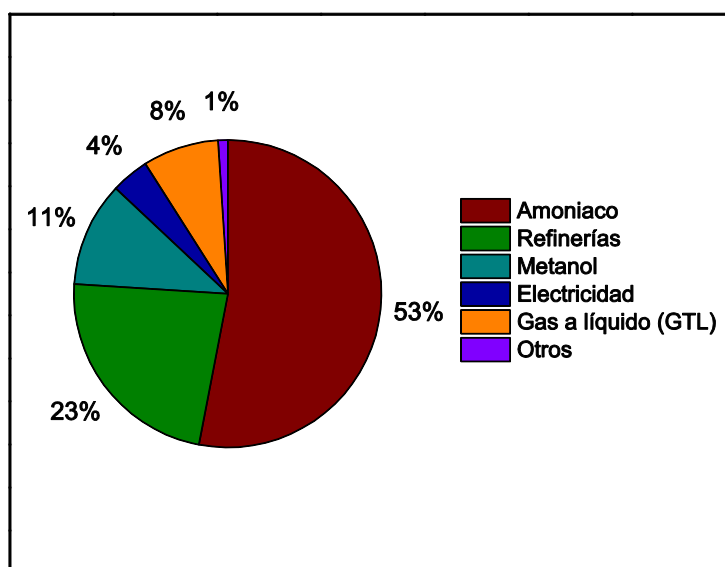


Figura 1: Mercado mundial presente del gas de síntesis. [4]

El uso del hidrógeno (del gas de síntesis) en las refinerías se concentra en los procesos de hidrocracking e hidrotratamiento, que se desarrollan en la mayoría de las refinerías de petróleo. El hidrocracking es una de las etapas principales para la producción de combustibles livianos a partir de hidrocarburos pesados. Por otra parte los hidrotratamientos como a hidrodesulfurización se han hecho cada vez más importantes dadas las restricciones ambientales que rigen sobre los hidrocarburos procesados [6].

1.1.1. Hidrógeno

La comunidad científica ha reconocido al hidrógeno como el energético del futuro [1]. Esto dado su vasta versatilidad tanto como agente químico y como combustible limpio de altísimo valor energético comparado con otros hidrocarburos (Tabla 1), propiedades excepcionales que lo perfilan como una opción para reemplazar a los combustibles fósiles a largo plazo [2].

Tabla 1: Contenido energético de distintos combustibles. Adaptada de Dutta S. [2]

Combustible	Cont. energético [MJ/kg]
Hidrógeno	120
Gas Natural Licuado	54,4
Propano	49,6
Kerosene	46,8
Gasolina	46,4
Diésel	45,6
Etanol	29,6
Metanol	18,7
Coque	27
Madera (seca)	16,2
Bagazo	9,6

También dentro de sus propiedades importantes, no sólo destaca su alto contenido energético, sino que además su combustión con aire no genera dióxido de carbono, sólo vapor de agua y óxidos de nitrógeno.

El hidrógeno es el elemento más abundante en el universo, sin embargo no se encuentra tal cual en la naturaleza, por lo que debe producirse. Hoy en día, este energético secundario se produce de varias formas y fuentes; desde gas natural u otros hidrocarburos más pesados o de fuentes renovables como la biomasa. A nivel mundial, se producen cerca de 55 millones de toneladas métricas de hidrógeno y cuya demanda aumenta un 5% anualmente [7]. No obstante, se debe tener en cuenta que para que el hidrógeno sea un energético importante, se deben afrontar ciertas barreras que impiden la masificación de tecnología que utilice hidrógeno como fuente energética; algunas de estas barreras serían la producción, almacenamiento, distribución, seguridad y percepción pública del hidrógeno [8].

Por otra parte, el hidrógeno producido debe almacenarse de alguna forma para su uso, sin embargo, su baja densidad y lo pequeño de sus moléculas hace de esta tarea un reto a la técnica. Además, la transición al hidrógeno como combustible requiere de una extensa infraestructura de distribución, tal como lo tienen hoy el petróleo y la

gasolina, o también una producción in-situ en las estaciones de suministro. Por ahora, el hidrógeno se transporta mediante gasoductos o camiones, lo que implica altos costos de inversión u operación.

La manipulación del hidrógeno puede ser peligrosa debido a su alta inflamabilidad, sin embargo, siguiendo procedimientos de seguridad, el hidrógeno es tan seguro como cualquier otro combustible. Otro aspecto importante es la aceptación del hidrógeno por la sociedad, ya que se le asocia a desastres históricos importantes como el desastre del Zeppelin Hindenburg en 1937 o al transbordador espacial Challenger en 1986, por lo que una adecuada comunicación y educación son importantes para fomentar el uso del hidrógeno como el combustible del futuro.

En el último tiempo la técnica se ha enfocado en el desarrollo de tecnologías económicamente viables para la producción y almacenamiento de hidrógeno, principalmente por la posibilidad de utilizarlo como principal reactivo en las celdas de combustible, impulsada fuertemente por la industria automotriz, produciendo vehículos comerciales energizados con hidrógeno en empresas relevantes como Toyota, Nissan, General Motors, BMW, entre otras [9] (Figura 2).

En el caso automotriz se hace énfasis en la seguridad de los vehículos, ya que el almacenamiento de hidrógeno se realiza a presiones de 35 y 70 [MPa], razón por la que los tanques de almacenamiento se manufacturan a partir de múltiples capas de fibra de carbono. Paralelamente, BMW y Mazda (por nombrar algunos) han desarrollado vehículos como el Hydrogen 7 [10] y el RX-8 HRE [11] respectivamente, que utilizan directamente el hidrógeno como combustible en un motor de combustión interna, disminuyendo drásticamente las emisiones respecto al uso de gasolina o diésel, sólo emitiendo vapor de agua y óxidos de nitrógeno [12].



Figura 2: Vehículo B-Class F-CELL de Mercedes-Benz en el Mercedes-Benz Museum – Stuttgart, Alemania.

1.1.2. Monóxido de carbono

El monóxido de carbono forma parte del gas de síntesis y es parte importante de los procesos que producen gas natural sintético y de la reacción Water-gas Shift, donde el monóxido de carbono reacciona con vapor de agua para producir hidrógeno y dióxido de carbono (ecuación 1.1) apoyados usualmente por un catalizador de hierro y cobre [13].



Es parte importante de la producción de metanol, mediante la hidrogenación de monóxido de carbono. Así como también el metanol reacciona con monóxido de carbono en presencia de un catalizador de rodio y yoduro de hidrógeno para producir ácido acético en el proceso Monsanto. Además, otros usos se le asocian a campos de medicina, industria alimentaria en la coloración de la carne y como medio activo para láseres de alta potencia. Igualmente, posee valor energético al ser un producto intermedio de la combustión.

1.2. Petróleo

El petróleo es una mezcla heterogénea de cientos de compuestos hidrocarburos que varían desde pequeños como metano hasta largos compuestos que contienen más de 300 átomos de carbono [14].

La mayoría de estos compuestos hidrocarburos pertenecen corresponden a cicloalcanos, parafinas y a hidrocarburos aromáticos.

Además, no todos los compuestos en el petróleo son hidrocarburos, sino que también presenta impurezas, nitrógeno, metales y pequeñas cantidades de azufre.

Normalmente se encuentra en formaciones geológicas bajo la superficie de la tierra y se ha obtenido tradicionalmente a través de pozos verticales que se taladran desde la superficie hasta las reservas. Después de la perforación inicial, el petróleo fluye hacia la superficie bajo su propia presión. Esta fluencia propia del pozo luego debe ser soportada mediante el bombeo de líquidos o compresión de gases para mantener la presión de la reserva [15].

Una de las formas de caracterizar el petróleo y sus derivados es mediante la Gravedad API, que es una expresión de la densidad de un petróleo. La gravedad API se refiere a la densidad a 60 [°F] (15,6 [°C]) y su relación con la gravedad específica está dada por la expresión:

$$API^{\circ} = \frac{141,5}{grav. esp.} - 131,5 \quad (1.2)$$

1.2.1. Petróleo Pesado

El petróleo pesado (“*Heavy Fuel Oil*”) es un producto que proviene de los residuos de la destilación del petróleo crudo, siendo las últimas fracciones de la torre de destilación.

La norma ASTM D396 - 13c [16] clasifica a los Fuel Oil mediante grados enumerados de 1 al 6 y además los divide en dos clases: destilados y residuales. Los destilados consisten en la parte superior de las fracciones destiladas, mientras que los residuales son los del fondo o mezclas del fondo con destilados. De esta forma la norma incluye a los grados No. 1 y No. 2 como destilados y de los grados No. 4 a No. 6 como residuales, aunque algunos destilados pesados pueden venderse como grado No. 4.

Los grados No. 1 S5000 y No. 1 S500 son destilados medios destinados a su uso en quemadores de tipo vaporizador en el que el combustible se vaporiza en contacto con una superficie caliente o por radiación. Por esto es necesaria una alta volatilidad para asegurar que ocurra la vaporización. Los grados No. 2 S5000 y No. 2 S500 son destilados medios más pesados que los grado No.1. Son destinados para usarse en quemadores con inyección atomizada donde el combustible ingresa al quemador mediante spray en forma de pequeñas gotas. Su uso se enfoca en quemadores domésticos y con capacidad industrial mediana. El grado No. 4 (liviano) es una mezcla pesada de destilado y residual que busca lograr especificaciones de viscosidad. Su uso se destina para quemadores que no requieran destilados de mayor costo y en equipos que utilizan atomizado a viscosidades mayores. Su rango de viscosidad permite que sea bombeado y atomizado a temperaturas relativamente bajas. Por otra parte el grado No. 4 es una mezcla de destilado y residual, sin embargo también puede ser sólo residual, siempre que cumple con las especificaciones de viscosidad requeridas por la norma.

El grado No. 5 (liviano) es un combustible residual de viscosidad intermedia para quemadores capaces de manejar combustibles de mayor viscosidad que el grado No. 4 sin precalentamiento. El grado No. 5 (pesado) es un combustible más viscoso que el No. 5 (liviano), del que puede necesitarse precalentamiento para su combustión.

El grado No. 6, al que también se le denomina Bunker C, es un combustible de alta viscosidad usado mayormente para climatización comercial e industrial. Requiere

precalentamiento para su bombeo y calentamiento adicional en el quemador para la atomización.

1.3. Producción de Gas de Síntesis

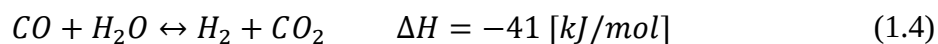
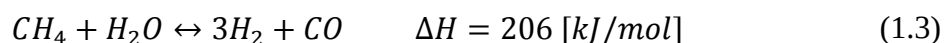
Actualmente existen diferentes métodos y tecnologías para producir gas de síntesis, unos cuantos de ellos con una comprobada madurez en el uso industrial y otros, aún en etapa de desarrollo e investigación. En Tabla 2 se muestra un resumen comparativo de las tecnologías para producir hidrógeno, su eficiencia y grado de madurez. Los procesos más importantes se describen a continuación.

Tabla 2: Resumen comparativo de las tecnologías de producción de hidrógeno. [17]

Tecnología	Materia prima	Eficiencia	Madurez
Reformado con vapor	Hidrocarburos	70-85%	Comercial
Oxidación parcial	Hidrocarburos	60-75%	Comercial
Reformado auto-térmico	Hidrocarburos	60-75%	Corto plazo
Reformado con plasma	Hidrocarburos	9-85%	Largo plazo
Gasificación de biomasa	Biomasa	35-50%	Comercial
Reformado en fase acuosa	Carbohidratos	35-55%	Corto plazo
Electrólisis	Agua + electricidad	50-70%	Comercial
Fotólisis	Agua + luz solar	0,5%	Largo plazo
Hidrólisis termoquímica	Agua + calor	Sin datos	Largo plazo

1.3.1. Reformado de metano con vapor

Este es el proceso más extendido para la producción de gas de síntesis. Se produce sobre un catalizador y su reacción se muestra en ecuaciones 1.3 y 1.4.

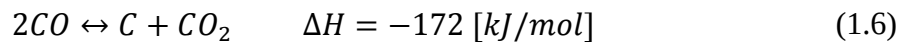
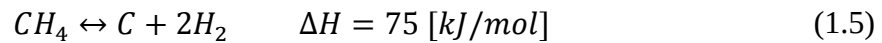


La primera aplicación industrial del reformado de metano con vapor data de 1930 y es una tecnología madura que se ha utilizado de forma efectiva durante décadas para producir gas de síntesis e hidrógeno [18].

La reacción principalmente libera el hidrógeno del hidrocarburo y oxida el carbono parcialmente en presencia de vapor a elevadas temperaturas (800-1000 [°C]) y presiones (14-20 [atm]) [19].

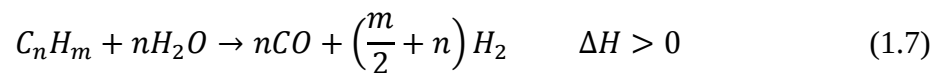
Los catalizadores que se utilizan para esta reacción a nivel industrial son basados en níquel. Sin embargo, los metales nobles (como la plata o el rodio) muestran una mayor actividad sobre la reacción pero por razones económicas se opta por el níquel [20].

Esta reacción, al cambiar la estructura del hidrocarburo, genera deposición de coque y material carbonoso sobre el catalizador. Esta formación de coque se debe principalmente a las condiciones térmicas de la reacción, ya que permiten cracking térmico del metano (ecuación 1.5) y la reacción de Boudouard (ecuación 1.6).



Dado que la reacción de reformado (ecuación 1.3) es endotérmica, se necesita alta energía para que se produzcan conversiones óptimas del metano. Esta energía normalmente es aportada por la combustión de una parte de la alimentación de metano al proceso.

El reformado también se puede realizar con otros hidrocarburos, mediante la reacción de ecuación 1.7 para procesar nafta, gas licuado de petróleo, entre otros.



1.3.2. Oxidación parcial

La oxidación parcial (POX) es un proceso de combustión de hidrocarburos a altas temperaturas. Consiste en la combustión incompleta del hidrocarburo en presencia de oxígeno como reactivo limitante para producir compuestos intermedios a la combustión completa, como se muestra en ecuación 1.8.



Esta presencia de oxígeno debe ser en menor cantidad a la que indica la estequiometría, por lo que se obtiene hidrógeno y monóxido de carbono. Dado que la reacción es exotérmica, se libera energía, lo cual es una desventaja ya que reduce de esta forma la energía contenida en los productos. En el caso de la gasolina, esta liberación de energía alcanza un 17% de la energía del combustible (Poder Calorífico Inferior), obteniendo gases producto a temperaturas cercanas a 870 [°C] [21], [22]. Por otra parte, es un sistema de diseño sencillo que elimina la necesidad de vapor o suministro externo de calor (requerido para el reformado con vapor), además, posee bajas emisiones de hollín (depende del combustible), lo que permite el uso de combustibles líquidos como la nafta o petróleos pesados, mientras que el reformado con vapor se limita a nafta e hidrocarburos livianos [1].

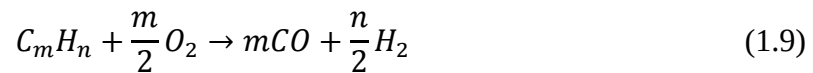
Dentro de los procesos de oxidación parcial se encuentra la oxidación parcial en medios porosos, que se detalla en el capítulo 1.3.6.

1.3.3. Oxidación Parcial Catalítica

Al igual que el proceso de oxidación parcial, en la oxidación parcial catalítica (CPOX) se oxida un hidrocarburo en con déficit de aire respecto a la estequiometría, produciendo una combustión incompleta. Sin embargo, esto se realiza en presencia de un catalizador directamente en la zona de reacción. Es un proceso atractivo ya que es

más rápido que el reformado con vapor (aprox. dos órdenes de magnitud más rápido) [23], además evita el uso de vapor sobrecalentado.

La producción de gas de síntesis se realiza siguiendo un camino indirecto, esto significa que en la zona cercana a la superficie del catalizador se promueve la combustión completa hasta que el oxidante se consume, para que luego ocurra un reformado del combustible y los productos de la oxidación en el lecho catalítico. La reacción de combustión catalítica es exotérmica y provee de calor a las reacciones de reformado endotérmico en una zona libre de oxígeno, resultando en la producción de gas de síntesis [24]–[26]. La oxidación parcial catalítica de hidrocarburos se puede describir de manera idealizada mediante la ecuación 1.9.



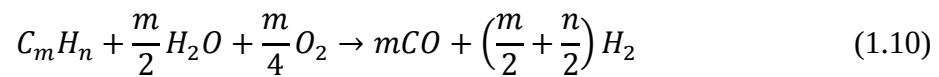
El proceso se ha estudiado intensamente para metano sobre catalizadores del grupo de metales nobles (como el paladio, plata, oro, platino, etc) para producir gas de síntesis. Un caso particular es sobre rodio, donde no se observa formación de coque en la superficie del catalizador [27], [28].

En el caso de hidrocarburos más pesados, se ha investigado en los últimos años el proceso con tiempos de reacción muy cortos (~milisegundos) en metales nobles soportados en cerámicas porosas y a temperaturas de reacción altas (850-1000 [°C]) [23]. En estos casos, la ecuación 1.9 no da cuenta de lo complejo del proceso ni del número de reacciones catalíticas heterogéneas sobre el catalizador, además, el mecanismo de las reacciones de oxidación parcial catalítica aún no se ha podido establecer, sin embargo se especula que es similar al proceso con metano [23]. Se ha logrado con éxito la oxidación parcial catalítica de petróleo diésel, decano y hexadecano [29] y mezclas de hidrocarburos como n-octano+i-octano, n-decano+n-hexadecano y n-decano+naftalina [30] sobre catalizador de rodio, alcanzando temperaturas del orden de los 1200 [°C] y altas selectividades a la producción de gas de síntesis.

Los problemas comunes de este proceso son la formación de coque sobre la superficie del catalizador y el posible envenenamiento del mismo con compuestos que contienen azufre como el ácido sulfhídrico (H_2S), afectando el rendimiento del catalizador.

1.3.4. Reformado auto-térmico

El reformado auto-térmico agrega vapor a la oxidación parcial u oxidación parcial catalítica. El mecanismo de reacción puede expresarse como en ecuación 1.10.



Consiste en una zona donde la POX o CPOX se utiliza para generar el calor necesario para que ocurran las reacciones de reformado en una zona posterior. El reformado auto-térmico es relativamente compacto, de baja inversión y con potencial para economías de escala [31]. Por otra parte, posee una ventaja significativa respecto al reformado con vapor, esto es que se puede iniciar y acabar rápidamente, permitiendo que se produzcan mayores cantidades de hidrógeno que con POX solamente.

1.3.5. Energía Solar

El calor generado por un concentrador solar se puede utilizar para producir reacciones que transformen el dióxido de carbono en monóxido de carbono o producir hidrógeno, mediante proceso termoquímicos [32].

Mediante concentradores solares se puede obtener hidrógeno a partir de la termólisis solar de agua y gas de síntesis a partir de combustibles fósiles mediante cracking solar, gasificación solar y reformado solar [33].

La termólisis solar de agua es la disociación del agua en hidrógeno y oxígeno y se describe por la ecuación 1.11.

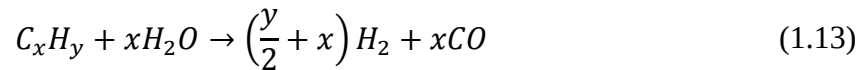


Si bien la reacción, es sencilla, para que ocurra se necesitan temperaturas sobre 2500 [K], que se obtiene mediante la concentración de la radiación solar en un reactor.

El cracking solar es la descomposición térmica de gas natural, petróleo u otros hidrocarburos y puede representarse mediante la ecuación 1.12.



Además, el reformado solar con vapor de gas natural, petróleo u otros hidrocarburos y la gasificación solar con vapor pueden representarse por la reacción simplificada de ecuación 1.13.



Estas tecnologías se encuentran en su mayoría en desarrollo y evaluación. Recientemente, en el Pacific Northwest National Laboratory se han desarrollado prototipos de concentradores solares para el reformado de metano (Figura 3) que eficientemente han transformado energía solar en energía química, produciendo gas de síntesis [34].



Figura 3: Prototipo de concentrador solar para reformado de metano. [34]

Si bien el uso de la energía solar no produce cambios ni avances en las tecnologías - desde el punto de vista de los procesos termoquímicos-, si demuestra la capacidad de estas tecnologías de acoplarse con las energías renovables y de presentar alternativas a los procesos convencionales para producir gas de síntesis.

1.3.6. Combustión en Medios Porosos

La combustión en medios porosos o también llamada Combustión Filtrada, es un proceso termoquímico que se ha desarrollado en los últimos años fundamentalmente para obtener un proceso de combustión eficiente y que ha demostrado ser una opción viable para afrontar los problemas de demanda energética limpia [35].

El medio poroso se define como un medio que consta de sólidos y los espacios intersticiales (poros) conectados entre los sólidos.

Sus principales diferencias con la combustión de llama libre son:

- Una gran área superficial, proporcionada por el medio sólido, que permite una intensa transferencia de calor entre el combustible y el sólido.
- La dispersión de los reactivos en el medio aumenta la difusión y la transferencia de calor entre las fases.

Estas diferencias permiten estabilidad en un gran rango de velocidad de filtración (u_f) y relación de equivalencia (ϕ) [36], [37], además de una gran densidad energética por su estructura compacta [38].

Asimismo, la tecnología presenta ventajas considerables en comparación a la combustión de llama libre, entre las cuales se puede mencionar un mayor rango de operación variando la relación de equivalencia y bajas emisiones de óxidos de nitrógeno y monóxido de carbono [39]–[41] en condiciones de mezclas pobres.

Los diseños de reactores se basan en sistemas transientes y estacionarios [42]. Los estacionarios se utilizan ampliamente en quemadores radiativos y calentadores de

superficie dada la alta emisividad radiativa del sólido; en este caso la zona de combustión se estabiliza mediante condiciones impuestas y no hay propagación del frente de combustión. En los sistemas transientes, se utiliza la teoría del “exceso de entalpía”, donde una reacción no estacionaria tiene la libertad de propagarse como una onda de combustión debido a flujos de energía. La idea del exceso de entalpía nace teniendo en cuenta que la temperatura de combustión en un sistema puede ser mayor que la temperatura adiabática teórica si los productos de la reacción precalientan a los reactantes [43].

Se conocen distintas formas de combustión en medios porosos, las que dependen de la naturaleza del medio y del fluido que se filtra (combustible, oxidante o material inerte) o si hay cambios de fase en la zona de combustión. Una clasificación típica es de acuerdo al tipo de reacción química en la zona de combustión, siendo homogénea cuando la reacción entre el combustible y el oxidante es en la misma fase y heterogénea cuando están en fases distintas.



Figura 4: *Horno de fundición que utiliza combustión en medios porosos como fuente de energía. [44]*

En cuanto a las características del medio, se puede dar cuenta de la existencia de medios porosos inertes (MPI), con un medio sólido que no reacciona directamente en la química del proceso, y donde pueden ocurrir tanto reacciones homogéneas como heterogéneas. En el caso de que el medio poroso cuente con la presencia de un

catalizador, a este medio se le puede denominar medio poroso catalítico, donde el catalizador (níquel sobre alúmina por ejemplo) interactúa e influye sobre los reactantes de las reacciones de combustión [45], [46]. Por otra parte se tienen también los medios porosos híbridos, donde se mezcla la matriz del sólido inerte con combustibles sólidos como biomasa o carbón, que se gasifican en presencia de mezclas pobres de combustibles gaseosos, aire o vapor de agua [47]–[52].

1.3.6.1. Combustión en medios porosos inertes.

En un medio poroso inerte (MPI), el medio poroso consta de un material que es inerte a las reacciones que ocurren a su alrededor, normalmente se utiliza carburo de silicio, alúmina, zirconia y carburo de silicio reforzado con fibra de carbono [53], [54].

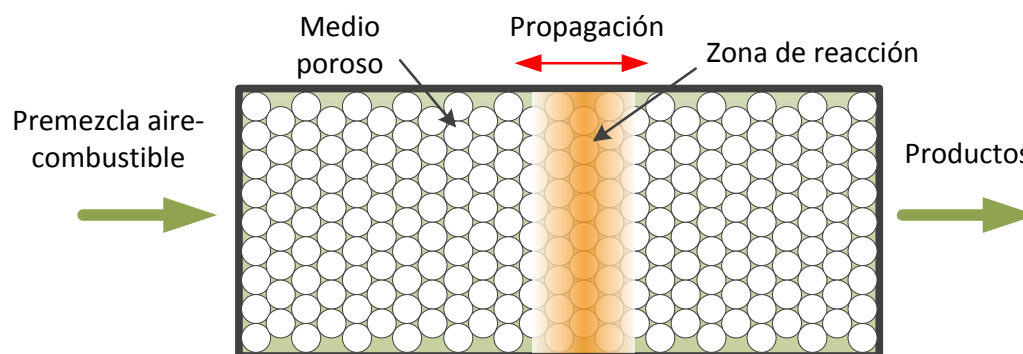


Figura 5: Esquema de la reacción de combustión flujo abajo en un medio poroso inerte.

En Figura 5 se muestra un esquema básico del proceso de combustión en MPI, donde ingresa la mezcla de aire y combustible al reactor a través de la matriz de material poroso inerte, se calienta por convección a través de los huecos intersticiales de la matriz, por radiación emitida desde la zona de reacción flujo arriba y por conducción a través de la matriz sólida. El flujo aire-combustible precalentado pasa a través de la zona de reacción donde la mezcla se ve sometida a la fluido-mecánica y condiciones térmicas locales, por lo que ocurre la reacción y se libera la energía química del combustible. Los productos fluyen a través de los huecos hasta la salida del reactor,

calentando convectivamente el material inerte a su paso y desplazando la zona de reacción flujo abajo por efecto del exceso de entalpía.

La velocidad del frente de combustión (v) se define como la velocidad promedio a la que la zona de combustión (alta temperatura) se desplaza a través del reactor. La Figura 6 presenta fotografías que ilustran las llamas en un reactor de MPI.

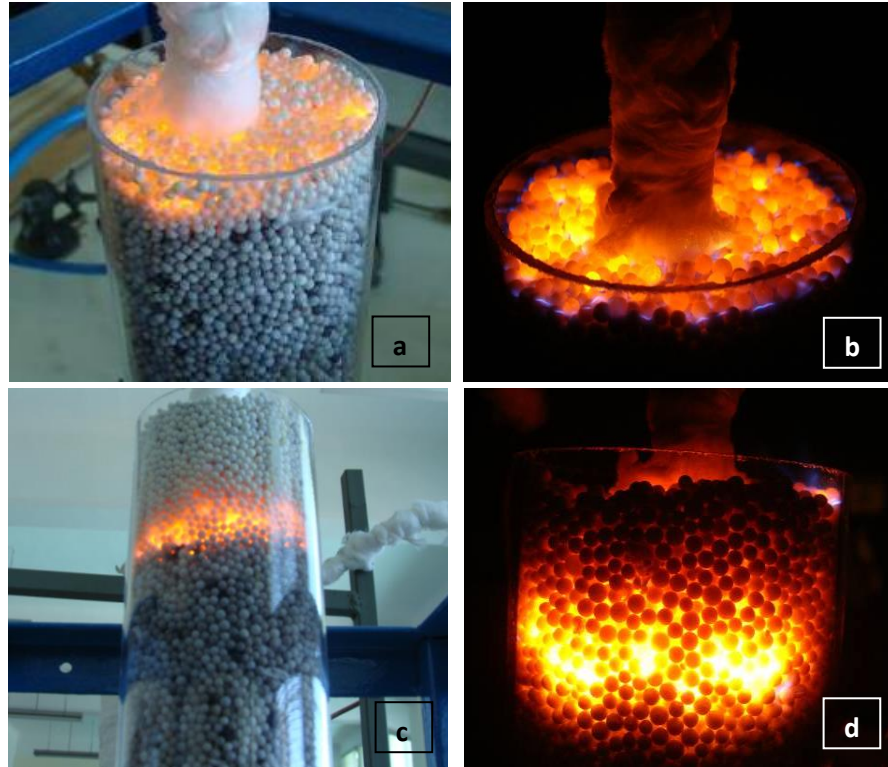


Figura 6: Fotografías de la combustión de gases premezclados (metano y aire) a través de un reactor de medio poroso inerte; en un extremo del reactor con luz natural (a), en un extremo del reactor a oscuras (b), desplazándose a través del reactor con luz natural (c) y desplazándose a través del reactor a oscuras (d). [55]

Como particularidad del proceso, gracias a una intensa transferencia de calor entre la fase gaseosa y el medio poroso inerte (fase sólida), se observan regímenes de temperatura en los reactores que difieren significativamente de las temperaturas adiabáticas, y dependen de los mecanismos de reacción y de transferencia de calor. Además, se pueden tener diferencias significativas entre las temperaturas de la fase sólida y la fase gaseosa respecto a la posición, lo que permite el desplazamiento de la

zona de reacción. También se ha documentado que los reactores de MPI son capaces de quemar mezclas excesivamente ricas en combustible [56]–[60]. A partir de esto se ha observado que para combustión rica y ultra-rica de gases en un medio poroso inerte se desarrollan temperaturas súper-adiabáticas, lo que promueve fuertemente e intensifica una oxidación parcial del combustible y un craqueo térmico [57].

Respecto a la combustión de líquidos en medios porosos, este proceso presenta ventajas sobre la combustión convencional de llama libre por spray [61], [62], entre las que se pueden nombrar una mejor evaporación de las gotas, menor emisión de contaminantes, alta intensidad de la combustión y tamaño reducido.

Dentro de la investigación realizada respecto a la combustión de líquidos en medios porosos, se pueden nombrar los siguientes trabajos:

- Kaplan y Hall [63] describen la combustión de heptano sobre medios porosos compuestos por zirconia estabilizada con magnesio, carburo de silicio y zirconia estabilizada por itrio, lográndose una combustión completamente estable para $0,57 < \phi < 0,67$, alcanzando temperaturas entre 1170 y 1370 [°C] y bajas emisiones de CO y NO_x (3-7 [ppm] y 15-20 [ppm], respectivamente).
- Dixon et al. [64], [65] estudiaron de manera numérica y experimental la combustión rica de n-heptano con $1,4 < \phi < 3,8$. Obtienen experimentalmente que la conversión a hidrógeno y monóxido de carbono aumenta al aumentar ϕ , alcanzando un máximo de 77 y 90% respectivamente. Numéricamente, el estudio se aborda mediante el uso del programa PREMIX modificado para la combustión en medios porosos con el modelo para gases de Henneke y Ellzey [66] y el mecanismo cinético de Chaos et al. [67]; en este caso, los resultados numéricos siguen la tendencia experimental pero con diferencias significativas en la magnitud de los valores.

- Durst et al. [68] describe el uso de n-heptano atomizado en el aire para varios parámetros que estabilicen la combustión dentro de una mezcla de cerámicas porosas.
- Howell et al. [69], [70] obtuvo los efectos del medio poroso sobre las velocidades de reacción, límites de inflamabilidad y estabilización de la llama para heptano sobre un medio poroso.
- La combustión estable de keroseno en un medio poroso fue presentada por Jugjai et al. [61] para $0,37 < \phi < 0,55$. Se observó una completa evaporación del combustible pre-calentado a 250 [°C], debido a la intensa radiación térmica de la combustión, así como también bajas emisiones de NO_x y temperaturas superiores a los 1100 [°C].
- Kayal y Chakravarty [71] estudiaron numéricamente la combustión de keroseno presentando un análisis de los efectos del coeficiente de absorción, emisividad del medio y la posición del frente de combustión sobre la eficiencia energética obtenida.
- Vijaykant y Agrawal [72] estudiaron el efecto de la distancia del inyector con el medio poroso para la combustión de keroseno, describiendo los regímenes y condiciones de operación con distintas configuraciones.
- La oxidación parcial de petróleo diésel en un medio poroso fue estudiada numérica y experimentalmente por Al-Hamamre et al. [73] sobre una espuma porosa de zirconia. La simulación se desarrolló utilizando el mecanismo de Curran et al. [74] para n-heptano como sustituto en un paquete de simulación CHEMKIN. Experimentalmente, la oxidación parcial estable se obtuvo bajo $0,4 < \lambda < 0,45$ ($\lambda = 1/\phi$). En los resultados, se alcanzaron temperaturas mayores a los 1100 [K] y se encontraron rendimientos de H₂ y CO mayores que en el caso de llama libre gracias al intenso calentamiento del medio poroso.
- Carmona [75] presenta la combustión de diésel sobre un medio poroso compuesto por esferas de alúmina, donde la velocidad del frente de combustión y la presencia de hidrógeno aumenta al aumentar ϕ .

- Cisternas [76] alcanzó temperaturas cercanas a los 1250 [°C] en la combustión de diésel sobre un medio poroso.
- Garrido [77] determinó que agregando vapor de agua a la mezcla aire-combustible para la filtración de diésel, es posible obtener temperaturas más altas que sin vapor, disminuyendo además la velocidad del frente de combustión.
- Cisternas [76] reporta la formación de un frente de combustión estable con $\phi = 1.3$ y $u_f=19,2$ [cm/s] para petróleo pesado, produciendo un 9,98% de H₂ y un 15,85% de CO en los productos. El proceso fue modelado en Infante et al. [78], [79], utilizando el modelo para combustión de gases en medio poroso presentado por Toledo [80] y el mecanismo de combustión de petróleo crudo de Çinar et al. [81], [82] que considera la formación de material carbonoso. Sus resultados permiten describir el perfil térmico del proceso, pero no de manera satisfactoria la formación de especies de la reacción.
- Ángel [83] reporta la combustión experimental de petróleo pesado en un medio poroso con la presencia de un catalizador de cracking catalítico en lecho fluidizado, obteniendo 2,4% de H₂ y 1% de CO con $\phi = 2.2$ y $u_f=12,4$ [cm/s], así como también, que se tiene una mayor producción de gas de síntesis que sin el uso de catalizador.

Es importante mencionar que los trabajos de Carmona [75], Cisternas [76], Garrido [77], Infante [79] y Ángel [83] se han llevado a cabo en el Departamento de Ingeniería Mecánica de la Universidad Técnica Federico Santa María.

Se identifican una serie de modelos matemáticos que describen el proceso para gases, siempre basados en equilibrios de conservación de especies y energía. De esta forma, la elección de un modelo depende de lo que se busque estudiar, por lo mismo, existen modelos unidimensionales, bidimensionales y tridimensionales -que incluso permiten el estudio de la turbulencia mediante el modelo $(k - \varepsilon)$ - detallados en el trabajo de Ziabasharhagh y Mohammadi [39].

La revisión bibliográfica permite identificar que respecto a la modelación, la combustión de líquidos en medio poroso inerte se realiza utilizando modelos unidimensionales no estacionarios, donde es frecuente basarse en la continuidad y equilibrios de energía para fases gaseosa y sólida; sin embargo, algunos casos como el de Kayal y Chakravarty [71], se considera la fase líquida. Además, en relación a la química de la combustión, es común el uso de especies sustitutas de los combustibles dado que en la práctica, los combustibles líquidos son una mezcla compleja de especies, por lo que se busca representarlas en la simulación mediante un hidrocarburo que presente características similares a la mezcla.

1.4. Cracking Catalítico Fluidizado y Zeolita

El Cracking Catalítico es un proceso ampliamente usado en la industria química y petroquímica para convertir fracciones pesadas de petróleo en hidrocarburos livianos, conversión provocada por la presencia de un catalizador en determinadas condiciones térmicas [84].

El Cracking Catalítico Fluidizado (FCC – “*Fluid Catalytic Cracking*”) es clave en las refinerías. Consiste en tres pasos: reacción, separación del producto y regeneración. En este proceso, el gas oil que proviene de las torres de destilación se convierte en productos más livianos. Uno de sus productos principales y más deseados es la nafta, que es el mayor componente del pool de la gasolina [85]. Las condiciones de operación comprenden temperaturas cercanas a los 750-800 [K] y a presiones cercanas a atmosférica.

Hoy en día se tienen más de 400 unidades de FCC operando en el mundo [86]. Por lo general utilizan catalizadores que contienen una zeolita ácida, una matriz de alúmina activa, una matriz inerte de kaolin y un aglomerante que permiten el desarrollo del gran número de reacciones que se producen en el proceso FCC. Además, es posible incluir aditivos al catalizador con el propósito de modificar los rendimientos del

proceso y/o reducir la emisión de contaminantes [87], [88]. Los más comunes dentro de los aditivos son los promotores de la combustión [89], mejoradores de rendimiento de octano y olefinas livianas [87], [90]–[92], reductores de SO_x y NO_x [93], [94] y trampas de metales [95].

El FCC, al involucrar la catálisis heterogénea, presenta desactivación del catalizador [22]. Una parte significativa de la alimentación de hidrocarburos del proceso (usualmente -6% [23]) se convierte en coque que se mantiene retenida en la estructura del catalizador. El coque desactiva rápidamente al catalizador. Por esta razón, las unidades de FCC se diseñan de tal forma que permitan una continua recirculación entre el reactor y el regenerador, donde el coque se remueve mediante combustión a altas temperaturas (950-1050 [K]). La principal ventaja de este sistema es que trabaja en equilibrio térmico, es decir, que el calor liberado durante la combustión del coque se utiliza para calentar el flujo gaseoso en el regenerador, para vaporizar y calentar la alimentación y para calentar el flujo de catalizador, permitiendo obtener la energía suficiente para que se produzcan las reacciones de cracking, que son endotérmicas.

Para compensar la pérdida de actividad del catalizador, se agrega al proceso catalizador fresco periódicamente. Como resultado de esta adición, se tiene en el proceso el llamado catalizador de equilibrio (e-cat), que es una mezcla heterogénea de partículas con alta actividad y partículas con grados distintos de desactivación, cuyo rendimiento se analiza periódicamente.

La tecnología del proceso FCC, se viene desarrollando desde antes de 1942, año en que comenzó a operar la primera planta. Esta era la llamada “Model I” de Standard Oil Development Co., hoy en día ExxonMobil. Esta unidad consistía en un flujo de catalizador a través del reactor y luego por el regenerador y posteriormente por ciclones. En 1951, M.W. Kellogg introdujo la unidad de “Orthoflow”, compuesta por un regenerador y un reactor con un stripper interno. En este modelo el catalizador circulaba a través de tubos verticales rectos y una línea de elevación. La unidad de cracking de elevación fue propuesta por Shell en 1957 y junto a la introducción de la

zeolita de alta actividad en los 1960s al proceso, establecieron lo que serían a futuro las nuevas unidades FCC.

Las mejoras en los catalizadores mediante aditivos (promotores de combustión), permitieron la reducción en la deposición de coque en el catalizador, obteniendo un catalizador regenerado con menos del 0,1% (masa) de coque. El proceso “Orthoflow F” de Kellogg aparece en 1973, con dos etapas de regeneración. Durante los 1980s, la creciente necesidad de procesar hidrocarburos más pesados trajo nuevos desarrollos a las unidades FCC. En 1981 Total Petroleum USA desarrolló una unidad para FCC de sus residuos (R2R unit) y los desarrollos posteriores se centraron en las conversiones de los residuos a productos livianos. En la actualidad, la mayoría de las unidades industriales han sido diseñadas o modificadas por seis desarrolladores: UOP (Universal Oil Products), Kellogg Brown & Root, ExxonMobil, The Shaw Group Inc., CB&I Lummus y Shell [85].

Además de los avances en la tecnología hacia el proceso de hidrocarburos más pesados, también se han implementado avances para satisfacer la demanda de propileno. En este caso se utilizan dos reactores, donde la nafta producida en el primero es enviada al segundo para continuar el cracking.

El éxito de la tecnología para el tratamiento de hidrocarburos se basa en la presencia de cavidades en el catalizador, cuyas dimensiones son comparables con las de las moléculas en reacción (Figura 7), lo que permite una alta selectividad del catalizador. [96], [97].

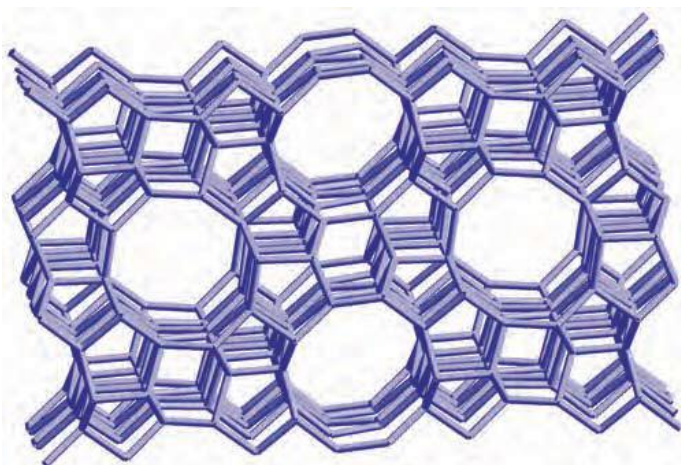


Figura 7: Parte de la estructura de una aluminosilicato – zeolita sintética ZSM-5.
[92]

Además de la deposición de coque en la superficie del catalizador, otros factores que afectan el rendimiento de éste son la temperatura y la presencia de metales pesados, que provocan desactivación y envenenamiento irrecuperable, respectivamente. La desactivación está altamente ligada a la cantidad de sitios ácidos de Brønsted, la que disminuye drásticamente a partir de la denominada Temperatura Crítica. El estudio de Gusev et al. [98] muestra que para zeolitas ZSM-5 se ha determinado que la cantidad de sitios ácidos disminuye un 90% (respecto a la inicial) cuando la temperatura de trabajo supera los 815 [°C], mientras que los sitios ácidos de Lewis disminuyeron un 80%. Sin embargo, se determina que el área superficial prácticamente no cambia, es decir, que la alta temperatura de trabajo no afecta la morfología de las partículas de catalizador. Por otra parte, el envenenamiento del catalizador está relacionado con la presencia de impurezas en la alimentación que interfieren con su funcionamiento; dentro de estas se puede nombrar compuestos de vanadio, cobre, níquel y azufre [99], [100]. Otro parámetro importante es la relación catalizador/combustible (cat/oil), que relaciona el flujo másico de catalizador con el flujo másico de combustible y que está ligado tanto a la conversión catalítica sobre el combustible como con la facilidad del catalizador a ser desactivado por formación de material carbonoso en su superficie.

La alta actividad catalítica de las zeolitas proviene de la acidez Brønsted en los sitios aluminio, ya que son estos los que generan las cargas negativas que deben ser compensadas por los cationes; por lo que se puede controlar la acidez mediante la relación Si:Al. El cracking catalítico ocurre en la superficie de las partículas del catalizador a través de intermediarios de carga positiva. Estos intermediarios son los carbocationes y pueden ser ion carbenio (CR_3^+) o ion carbonio (CR_4H^+) –R representa a un grupo alquilo o un átomo de hidrógeno- [85], [101]. El ion carbenio es una especie tri-coordenada con tres enlaces, mientras que el ion carbonio es una especie penta-coordenada con cinco enlaces. Estos carbocationes se pueden formar tanto con sitios ácidos de Brønsted o de Lewis en el catalizador. La reacción primaria del cracking catalítico es la escisión β que ocurre mediante un quiebre del enlace β carbono-carbono con el carbono que posea la carga positiva (Figura 8), obteniendo por lo tanto una olefina y un carbocatión. El carbocatión obtenido está libre para reaccionar con otra parafina y continuar realizando una escisión β . A medida que la reacción procede, se producen olefinas y parafinas más pequeñas que el hidrocarburo original alimentado al proceso. La reacción termina cuando el carbocatión cede el protón al catalizador y se convierte en una olefina o el carbocatión capta un ion hidruro de un donador, que resulta en coque, y se convierte en una parafina [102]. Además, se tienen reacciones secundarias como la isomerización, alquilación, y condensación, que ocurren en las condiciones de operación del cracking catalítico [103].

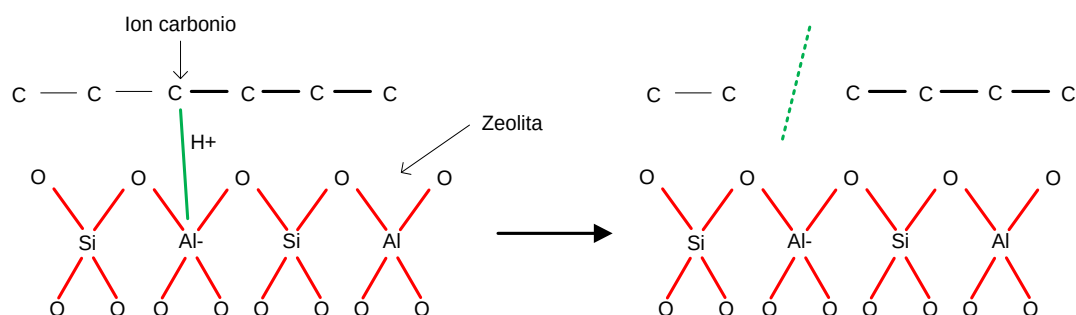


Figura 8: Representación esquemática del proceso de cracking catalítico de zeolita sobre una cadena de carbono genérica.

1.5. Objetivos e Hipótesis

1.5.1. Objetivo General

El objetivo general de este trabajo es el estudio teórico mediante la modelación del proceso de oxidación parcial de petróleo pesado en un medio poroso con un proceso de cracking catalítico para la obtención de gas de síntesis.

1.5.2. Objetivos específicos.

Los objetivos específicos son los siguientes:

- Modelar y simular el fenómeno mediante el desarrollo y aplicación de leyes y equilibrios físico-químicos.
- Estudiar teóricamente el proceso de oxidación parcial para diferentes relaciones de equivalencia y variación de parámetros de combustión.
- Estudiar la generación de gas de síntesis.
- Contraste y análisis de resultados numéricos y experimentales.

1.5.3. Hipótesis y originalidad del trabajo.

Este trabajo propone como hipótesis que se puede acoplar el proceso de oxidación parcial de petróleo pesado en un medio poroso inerte con cracking catalítico.

La etapa de cracking catalítico acondicionaría el combustible para evitar mayores formaciones de material carbonoso sobre el medio poroso inerte e incentivaría la combustión de hidrocarburos más livianos que el petróleo pesado, bajo la observación de que se pueden obtener conversiones más altas a la producción de H_2 y CO utilizando hidrocarburos más livianos, en base al trabajo de Toledo et al. [60].

De esta forma, se busca proponer un proceso que permita transformar un combustible proveniente de residuos de la refinación del petróleo y que requiere recursos externos para su oxidación parcial a gas de síntesis en un medio poroso.

CAPÍTULO 2

Modelación

Este capítulo desarrolla y detalla el enfoque de modelación seguido en este trabajo, así como las consideraciones físicas, la discretización asociada y el método numérico de solución empleado.

2.1. Situación física y consideraciones

Este trabajo considera la modelación de dos procesos y la influencia que tienen uno sobre otro: combustión y cracking catalítico.

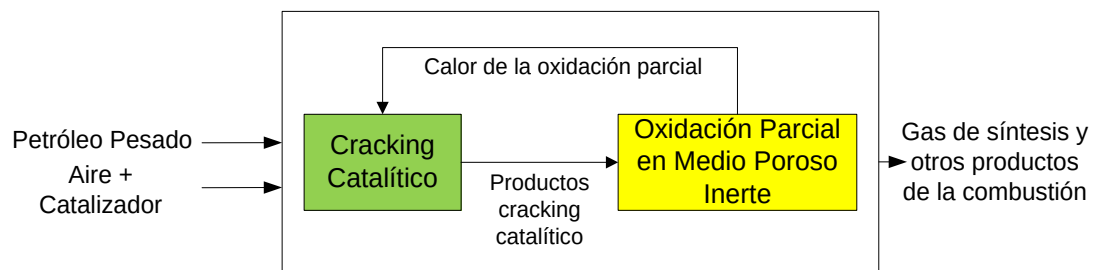


Figura 9: Esquema del proceso.

El esquema de Figura 9, muestra que al sistema ingresa combustible, aire y catalizador y salen los productos de combustión, mientras que en el sistema se produce la oxidación parcial de los reactivos, que apoya térmicamente el proceso de cracking catalítico a partir de la transferencia de calor aguas arriba.

En Figura 10 se muestra la situación física a modelar, en donde al medio poroso ingresa una mezcla homogénea de combustible (considerado en estado gaseoso) y aire. El medio poroso se compone por esferas de óxido de aluminio (III) –alúmina– con diámetro $d_p = 6$ [mm], que forman un medio con una porosidad cercana al 44% ($\varepsilon = 0,44$). El catalizador ingresa fluidizado como parte del aire, por lo que no se considerará físicamente, sino que sólo se dará cuenta de los efectos de su presencia. La densidad de la alúmina se considera como $\rho_s = 3960$ [kg/m³].

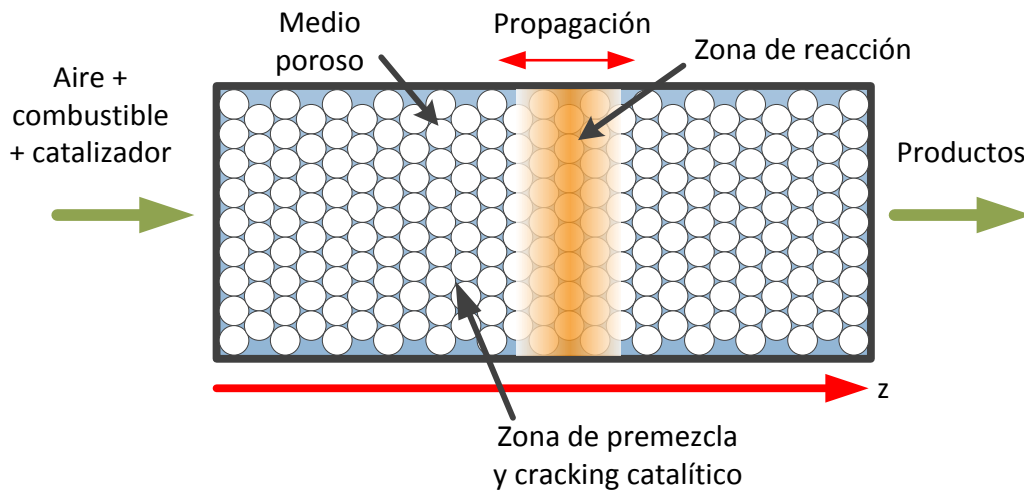


Figura 10: Situación física.

2.1.1. Antecedentes experimentales

El desarrollo experimental de Ángel [83] se considera para un contraste experimental de los resultados de este trabajo; corresponde a un cilindro de acero inoxidable de largo 0,65 [m] y diámetro 210 [mm], en cuyo interior se encuentra el medio poroso (Figura 11) a 12 [cm] del tope superior del reactor. El sistema se calienta mediante la combustión filtrada de mezclas de aire y LPG (gas licuado de petróleo), previo a la

inyección de petróleo pesado, para asegurar la evaporación de éste. Además, el reactor está cubierto con aislación térmica cerámica para evitar pérdidas con el ambiente. El combustible ingresa a 120 [°C] por una tobera y es atomizado en una zona que se encuentra sometida a las condiciones fluido-dinámicas de flujos con sentido rotacional del aire que ingresa (a 120 [°C]) por los costados. Las condiciones utilizadas son $\phi = 2,2$ y $u_f = 12,4$ [cm/s] (8,56 [lpm] -8,56 dm³/min- de Fuel Oil N°6) y un flujo de 0.001 [lpm] (1 cm³/min) de catalizador transportado neumáticamente a través de la alimentación de aire.

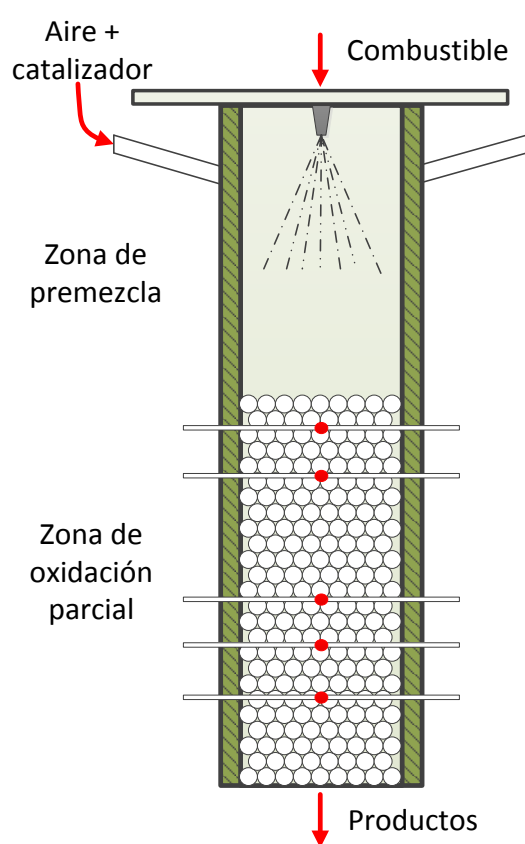


Figura 11: Esquema de reactor experimental (izquierda) y fotografía del montaje experimental (derecha) [79].

2.1.2. Catalizador

El catalizador considerado es un catalizador de equilibrio GENESIS LX-230 de W.R. Grace & Co., utilizado industrialmente en el proceso de cracking catalítico fluidizado (UOP-FCC) de ENAP Refinería Aconcagua. En la actualidad, la clase de catalizadores comerciales GENESIS es utilizada por el 20% de las plantas FCC en el mundo [104]. En su estructura posee zeolita ZSM-5 y está compuesto mayormente por óxido de aluminio (Al_2O_3), óxido de silicio (SiO_2) y óxido de renio (III) (Re_2O_3) [105]. En la Refinería Aconcagua, la planta de cracking catalítico recibe una parte del gas oil para transformarlo en el pool de gasolina base para la preparación de gasolina de 93 octanos y otros gases livianos como LPG, propileno, diésel y fuel oil.

Las condiciones de operación del catalizador en ENAP Refinería Aconcagua son acorde a los de un proceso FCC, por lo que se utiliza el catalizador en formato de tipo polvo granulado para facilitar la fluidización y tener una gran área superficial de reacción. Además se trabaja con una temperatura de 537 [°C] y con 2,5 [s] de tiempo de residencia (τ) en el reactor. Por otra parte, la relación de masa entre el catalizador y el combustible (cat/oil) es 6 [$\text{kg}_{\text{cat}}/\text{kg}_{\text{oil}}$]. Desde este punto de vista, los resultados de Ángel [83] se consideran como preliminares y el contraste es sólo de referencia, ya que no se mantiene la relación cat/oil del proceso original.

2.2. Modelo matemático de las ondas de combustión en un medio poroso inerte con cracking catalítico en lecho fluidizado

El modelo matemático utilizado en este trabajo para describir el fenómeno de combustión en medios porosos inertes con cracking catalítico fluidizado se basa en el modelo propuesto por Toledo y Bubnovich [80], [106] y considera equilibrios de energía y masa, considerando la transferencia de calor por radiación, convección, conducción, así como también la energía liberada por la reacción química, las pérdidas del reactor y la energía de la reacción de cracking. Este modelo está

diseñado para la combustión de gases premezclados en medio poroso, por lo que se utiliza como supuesto que la mezcla de aire con combustible líquido atomizado es una premezcla en completo estado gaseoso al momento de entrar en contacto con el medio poroso, vale decir, no hay cambio de fase en el proceso modelado para el combustible.

2.2.1. Modelo para medio poroso inerte

El modelo matemático presentado por Toledo y Bubnovich [80], [106] para la combustión de gases premezclados en un medio poroso inerte consiste en las siguientes ecuaciones:

- Ecuación de continuidad:

$$\frac{\partial}{\partial z}(\rho_g \cdot u_g) = 0 \quad (2.1)$$

- Ecuación para la conservación de masa del combustible:

$$\frac{\partial \bar{w}}{\partial t} + u_g \cdot \frac{\partial \bar{w}}{\partial z} = \frac{1}{\rho_g} \cdot \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\lambda_g}{C_{pg}} \frac{\partial \bar{w}}{\partial z} \right) - K \cdot \bar{w} \cdot e^{-E_a/RT_g} \quad (2.2)$$

Donde, de izquierda a derecha, el primer y segundo término describen la advección, el tercero la difusión térmica y de masa y el cuarto el consumo de combustible.

- Conservación de energía de la fase gaseosa:

$$\rho_g \cdot C_{pg} \cdot \left(\frac{\partial T_g}{\partial t} + u_g \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_g \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) - \frac{a}{\varepsilon} \cdot (T_g - T_s) + \Delta h_c \cdot K \cdot \bar{w} \cdot w_0 \cdot \rho_g \cdot e^{-E_a/RT} \quad (2.3)$$

En esta ecuación, de izquierda a derecha, el primer y segundo término describen la advección de la temperatura, el tercero la difusión térmica, el cuarto es la

transferencia de calor entre la fase sólida y la fase gaseosa y el quinto corresponde a la energía liberada por la reacción de combustión.

- Conservación de energía de la fase sólida:

$$(1 - \varepsilon) \cdot \rho_s \cdot C_{ps} \frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_{ef} \frac{\partial T_s}{\partial z} \right) + a \cdot (T_g - T_s) - \beta_v \cdot (T_s - T_0) \quad (2.4)$$

Para este caso, de izquierda a derecha, el primer término es el transiente de la temperatura del sólido, el segundo la difusión térmica, el cuarto es la transferencia de calor entre la fase sólida y la fase gaseosa y el quinto corresponde a la energía transferida por el sistema a causa de la convección y la radiación térmica.

Las condiciones de contorno son:

$$t = 0: \quad T_g = T_s = T_0, w = w_0 \quad (2.5a)$$

$$z = 0: \quad T_g = T_s = T_0, u_g = u_0, w = w_0 \quad (2.5b)$$

$$z = l: \quad \frac{\partial T_g}{\partial z} = \frac{\partial T_s}{\partial z} = \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \quad (2.5c)$$

Donde ρ_g es la densidad de la fase gaseosa, u_g es la velocidad de la fase gaseosa, $\bar{w}$ es la fracción másica de combustible relativa a la inicial, λ_g es la conductividad térmica de la fase gaseosa, C_{pg} es el calor específico de la fase gaseosa, K es el factor de frecuencia del combustible en la fase gaseosa, T_g es la temperatura de la fase gaseosa, E_a es la energía de activación, a es el coeficiente intersticial de intercambio de calor, Δh_c es el calor de combustión, w_0 es la fracción másica inicial de combustible, C_{ps} es el calor específico de la fase sólida, λ_{ef} es la conductividad térmica efectiva de la fase sólida, T_s es la temperatura de la fase sólida, β_v es el coeficiente de transferencia de calor y pérdidas y u_0 es la velocidad de filtración inicial que se tiene como parámetro de entrada. La forma de obtener estos parámetros se detalla en el capítulo 2.2.3.

2.2.2. Modelo para medio poroso inerte con cracking catalítico

Para implementar los efectos del cracking catalítico en el modelo anterior, se realizan las modificaciones que se describen a continuación.

En la ecuación de conservación de masa del combustible, se modifican los términos sumidero para el consumo de combustible, realizando una ponderación entre el consumo del combustible base y lo producido y consumido a partir del cracking catalítico –relacionado con la conversión del cracking catalítico X_c –, mediante la expresión 2.6, quedando ecuación 2.2 en ecuación 2.7, representando la conservación de masa del combustible.

$$(1 - X_c) \cdot K \cdot \bar{w} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_g}} + X_c \cdot \sum y_{cc,j} \cdot K_j \cdot e^{-E_{a,j}/RT_g} \quad (2.6)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{w}}{\partial t} + u_g \frac{\partial \bar{w}}{\partial z} = & \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\lambda_g}{C_{pg}} \frac{\partial \bar{w}}{\partial z} \right) - (1 - X_c) \cdot K \cdot \bar{w} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_g}} \\ & - X_c \cdot \bar{w} \cdot \sum y_{cc,j} \cdot K_j \cdot e^{-E_{a,j}/RT_g} \end{aligned} \quad (2.7)$$

En el caso de la conservación de energía, es posible suponer equilibrio térmico entre la fase sólida y la fase gaseosa [107], por lo tanto se pueden sumar ecuación 2.3 y ecuación 2.4, así como también se iguala $T_g = T_s = T$. Además, se intervienen los términos fuente y sumidero de energía mediante: expresión 2.8, que representa la energía liberada por los combustibles ponderados por el efecto del cracking catalítico y ecuación 2.9, que representa la energía consumida por el catalizador para efectuar el cracking catalítico. Por otra parte, en el caso del término $\beta_v \cdot (T - T_0)$, proveniente de la ecuación de la conservación de energía del sólido, realizar el supuesto de equilibrio térmico entre fases implica que este término también representa el aporte a la transferencia de calor y pérdidas con el ambiente de la fase gaseosa, que no se considera originalmente en el modelo de Toledo y Bubnovich [106].

$$\begin{aligned}
& (1 - X_c) \cdot \Delta h_c \cdot K \cdot \bar{w} \cdot w_0 \cdot \rho_g \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \\
& + X_c \cdot \bar{w} \cdot w_0 \cdot \rho_g \cdot \sum x_{cc,j} \cdot \Delta h_{c,j} \cdot K_j \cdot e^{-\frac{E_{a,j}}{RT}}
\end{aligned} \tag{2.8}$$

$$\Delta h_{cc} \cdot K_c \cdot \bar{w} \cdot w_0 \cdot \rho_g \cdot e^{-\frac{E_{ac}}{RT}} \tag{2.9}$$

De esta forma, la ecuación de conservación de energía queda:

$$\begin{aligned}
& \rho_g \cdot C_{pg} \left(\frac{\partial T}{\partial t} + u_g \frac{\partial T}{\partial z} \right) + (1 - \varepsilon) \cdot \rho_s \cdot C_{ps} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_g \frac{\partial T}{\partial z} \right) \\
& + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_{ef} \frac{\partial T}{\partial z} \right) - \beta_v \cdot (T - T_0) + (1 - X_c) \cdot \Delta h_c \cdot K \cdot \bar{w} \cdot w_0 \cdot \rho_g \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \\
& + X_c \cdot \bar{w} \cdot w_0 \cdot \rho_g \cdot \sum x_{cc,j} \cdot \Delta h_{c,j} \cdot K_j \cdot e^{-\frac{E_{a,j}}{RT}} + \Delta h_{cc} \cdot K_c \cdot \bar{w} \cdot w_0 \cdot \rho_g \cdot e^{-\frac{E_{ac}}{RT}}
\end{aligned} \tag{2.10}$$

Por lo tanto, el modelo propuesto para describir las ondas de combustión en un medio poroso inerte con cracking catalítico en lecho fluidizado es:

- Ecuación de continuidad:

$$\frac{\partial}{\partial z} (\rho_g \cdot u_g) = 0 \tag{2.1}$$

- Ecuación para la conservación de masa del combustible:

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial \bar{w}}{\partial t} + u_g \frac{\partial \bar{w}}{\partial z} = \frac{1}{\rho_g} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\lambda_g}{C_{pg}} \frac{\partial \bar{w}}{\partial z} \right) - (1 - X_c) \cdot K \cdot \bar{w} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \\
& - X_c \cdot \bar{w} \cdot \sum y_{cc,j} \cdot K_j \cdot e^{-E_{a,j}/RT}
\end{aligned} \tag{2.7}$$

- Ecuación para la conservación de energía:

$$\rho_g \cdot C_{pg} \left(\frac{\partial T}{\partial t} + u_g \frac{\partial T}{\partial z} \right) + (1 - \varepsilon) \cdot \rho_s \cdot C_{ps} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_g \frac{\partial T}{\partial z} \right) \tag{2.10}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_{ef} \frac{\partial T}{\partial z} \right) - \beta_v \cdot (T - T_0) + (1 - X_c) \cdot \Delta h_c \cdot K \cdot \bar{w} \cdot w_0 \cdot \rho_g \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \\
& + X_c \cdot \bar{w} \cdot w_0 \cdot \rho_g \cdot \sum x_{cc,j} \cdot \Delta h_{c,j} \cdot K_j \cdot e^{-\frac{E_{a,j}}{RT}} + \Delta h_{cc} \cdot K_c \cdot \bar{w} \cdot w_0 \cdot \rho_g \cdot e^{-\frac{E_{ac}}{RT}}
\end{aligned}$$

Con condiciones de contorno:

$$t = 0: \quad T = T_0 = 300 \text{ K}, w = w_0 \quad (2.11a)$$

$$z = 0: \quad T = T_0, u_g = u_0, w = w_0 \quad (2.11b)$$

$$z = l: \quad \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \quad (2.11c)$$

2.2.3. Consideraciones físicas

Para la modelación se tienen las consideraciones físicas que se describen a continuación.

La conductividad térmica (λ_s) y el calor específico de la alúmina se describen mediante ecuación 2.12 y 2.13, respectivamente [80].

$$\lambda_s = -0.21844539 + 0.00174653 \cdot T + 8.2266 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 \quad (2.12)$$

$$C_{ps} = 29.567 + 2.61177 \cdot T - 0.00171 \cdot T^2 + 3.382 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 \quad (2.13)$$

Sin embargo, dada la geometría del medio poroso, se tiene que considerar el coeficiente de conductividad térmica efectivo mediante ecuación 2.14.

$$\lambda_{ef} = (1 - \varepsilon) \cdot \lambda_s + \frac{32 \cdot \sigma \cdot d_p \cdot \varepsilon \cdot T^3}{9 \cdot (1 - \varepsilon)} \quad (2.14)$$

Además, se deben considerar las pérdidas térmicas del sistema con el ambiente, lo que describe la transferencia de calor con el exterior, considerando convección y radiación térmica a través del coeficiente de pérdidas térmicas y transferencia de

calor por convección y radiación de ecuación 2.15 que aplica para un elemento diferencial [80].

$$\begin{aligned}\beta_v &= \frac{4}{D} \cdot \left(h + \varepsilon' \cdot \varepsilon'' \cdot \sigma \cdot \frac{T^4 - T_0^4}{T - T_0} \right) \\ &= \frac{4}{D} \cdot [h + \varepsilon' \cdot \varepsilon'' \cdot \sigma \cdot (T^2 - T_0^2) \cdot (T + T_0)]\end{aligned}\quad (2.15)$$

Donde se considera $\varepsilon' = 0,45$ (emisividad), $\varepsilon'' = 0,38$ (transmisividad), $h = 10$ [W/m²K] [80] (coeficiente de convección) y $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8}$ [W/m²K⁴] (constante de Boltzmann).

La densidad de la mezcla aire-combustible se calcula considerando el gas como un gas ideal, de esta forma, 1 [mol] de mezcla aire combustible ocupa un volumen de 22,4 [l]. Entonces, la densidad de la mezcla gaseosa varía en función de la temperatura según ecuación 2.16. Mientras que la velocidad de filtración se corrige mediante ecuación 2.17.

$$\rho_g = \frac{273,16}{22,4 \cdot T} \cdot \sum^{reactivos} pm_i \cdot y_i \quad (2.16)$$

$$u_f = \frac{u_0 \cdot \rho_0}{\rho_g} \quad (2.17)$$

Respecto al combustible, el calor específico del petróleo pesado se describe en base a las correlaciones de Watson y Nelson [79], [108] en ecuación 2.18.

$$C_{pg} = \frac{1000 \cdot (524,885 + 1,1486354 \cdot T)}{pm_{oil}} \quad (2.18)$$

La conductividad térmica se describe en base a las correlaciones de Cragoe [109] según ecuación 2.19, mientras que la viscosidad se considera constante con valor $6,2 \cdot 10^{-10}$ [kg/ms], valor representativo del petróleo a 1000 K [81].

$$\lambda_g = (0,0711864 - 3.844 \cdot 10^{-5} \cdot (T + 273,16)) \cdot \frac{5}{3} \quad (2.19)$$

Por último, para considerar la difusividad de especies, se asume que el número de Lewis es igual a la unidad (ecuación 2.20), igualando la difusividad térmica con la difusividad másica, como parte del modelo.

$$Le = \frac{\lambda_g}{\rho_g \cdot C_{pg}} = 1 \quad (2.20)$$

2.2.4. Cracking catalítico

Para describir el efecto del catalizador, se considera el reactor como un reactor de flujo de pistón, tal que en este tipo de reactores la composición del reactivo sólo varía aguas abajo. Figura 12 muestra un esquema de la idealización del reactor de flujo de pistón donde se realiza un balance de materia en un elemento diferencial - ecuación 2.21 [110]-; así como también un gráfico de la conversión a través de la distancia recorrida por los reactantes a través del reactor; este gráfico no es directamente aplicable al caso, ya que este muestra la formación y no el consumo del reactivo A.

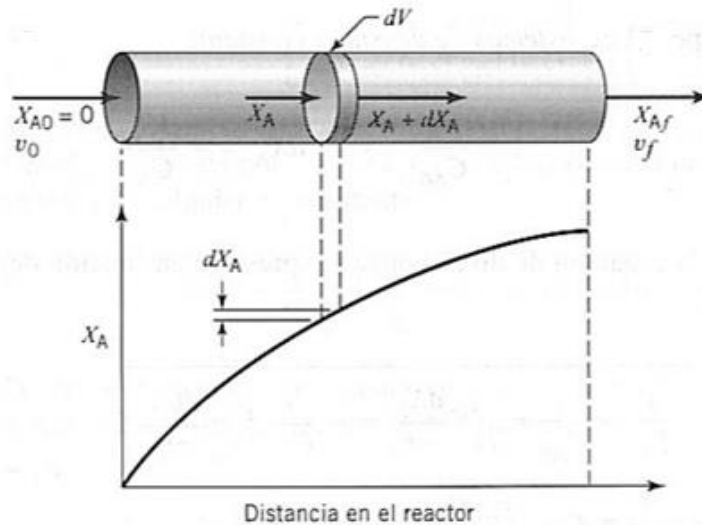


Figura 12: Esquema de balance de masa de reactor tipo flujo de pistón. Modificado de [110].

$$\tau = \int_{X_{Ai}}^{X_{Af}} \frac{dx_c}{-r_A} \quad (2.21)$$

En el sistema físico de Figura 10 se tiene que el tiempo de residencia del catalizador hasta una posición z es:

$$\tau = \frac{z}{u_f} \quad (2.22)$$

Bajo el supuesto de que la relación de la cinética de reacción de cracking catalítico con la temperatura se describe mediante la Ley de Arrhenius, la velocidad de reacción se escribe en ecuación 2.23 [111]; con signo negativo por la conversión (consumo) del reactivo.

$$r_A = -K_c \exp\left(-\frac{E_{ac}}{RT}\right) \quad (2.23)$$

De esta forma, la ecuación 2.21 queda:

$$\frac{z}{u_f} = \int_{X_{Ai}}^{X_{Af}} \frac{dX_c}{K_c \exp\left(-\frac{E_{ac}}{RT}\right)} \quad (2.24)$$

A partir de la ecuación 2.24 se puede obtener la conversión realizada por el proceso de cracking catalítico hasta una posición determinada.

Dado que no se dispone de los datos experimentales que corresponden a la cinética de la reacción sobre el catalizador GENESIS LX-230, se utilizan los valores como referencia usados en el trabajo de Lee y Groves [112], esto es energía de activación $E_{ac}=101,5$ [kJ/mol], factor de frecuencia $K_c = 9,6 \cdot 10^5$ [1/s] y entalpía de la reacción $\Delta h_{cc} = 506$ [kJ/kg], que corresponden a la reacción de cracking catalítico de gas oil sobre un catalizador comercial estándar con un tamaño de partícula promedio de 68 [μm] [113]. Por otra parte, no se considera desactivación por envenenamiento ni formación de coque, además, no se tienen datos de la temperatura crítica del catalizador, por lo tanto se toma como supuesto que el catalizador se

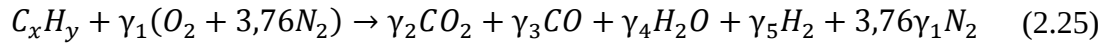
desactiva al alcanzar los 1000 [K] ($T \geq 1000$), en base a lo expuesto en el capítulo 1.4.

Utilizando los parámetros cinéticos de Lee y Groves [112], con un tiempo de residencia de 2,5 [s] y 537 [°C] –expuesto en sección 2.1.2- en ecuación 2.24, se obtiene una conversión de 69%, similar al 74% reportado a ENAP Refinería Aconcagua con el catalizador GENESIS LX-230 [114], lo que permite validar el uso de esta cinética de reacción.

2.2.5. Cinética de combustión

Como el modelo propuesto sólo obtiene el consumo de combustible $\bar{w}$ respecto a la concentración inicial en cada elemento diferencial, la formación y consumo de especies se determina mediante el equilibrio de la ecuación química global. Para esto, se considera el equilibrio Water-gas, que permite dar cuenta de la producción de hidrógeno y monóxido de carbono en la oxidación parcial.

Si se asume que no hay disociación de las especies, la combustión de un hidrocarburo con aire en condiciones de mezcla rica ($\phi > 1$) se puede representar como:



En este caso, como el coeficiente γ_1 relaciona la cantidad de materia de oxígeno con la del combustible, este se relaciona con ϕ mediante:

$$\gamma_1 = \frac{x + y/4}{\phi} \quad (2.26)$$

Para obtener el resto de los coeficientes, se puede considerar la constante de equilibrio K_p [115].

$$K_p = \frac{(P_{CO_2}/P^0) \cdot (P_{H_2}/P^0)}{(P_{CO}/P^0) \cdot (P_{H_2O}/P^0)} = \frac{\gamma_2 \cdot \gamma_5}{\gamma_3 \cdot \gamma_4} \quad (2.27)$$

De esta forma, del balance de masa de la ecuación 2.25, se tiene:

$$\gamma_3 = x - \gamma_2 \quad (2.28a)$$

$$\gamma_4 = 2\gamma_1 - \gamma_2 - x \quad (2.28b)$$

$$\gamma_5 = -2\gamma_1 + \gamma_2 + x + y/2 \quad (2.28c)$$

Substituyendo las ecuaciones 2.28a,b,c en ecuación 2.27, se obtiene una ecuación cuadrática para γ_2 , cuya solución es:

$$\begin{aligned} \gamma_2 &= \frac{2 \cdot \gamma_1 \cdot (K_p - 1) + x + \frac{y}{2}}{2 \cdot (K_p - 1)} \pm \frac{1}{2 \cdot (K_p - 1)} \\ &\cdot \sqrt{\left(2 \cdot \gamma_1 \cdot (K_p - 1) + x + \frac{y}{2}\right)^2 - 4 \cdot K_p \cdot (K_p - 1) \cdot (2 \cdot \gamma_1 \cdot x - x^2)} \end{aligned} \quad (2.29)$$

Donde sólo se utiliza la raíz con componente negativa ya que sólo ese valor entrega resultados tal que $\gamma_2 > 0$ [115].

Por lo tanto, para los productos de la oxidación parcial del hidrocarburo se tiene:

$$x_{CO_2} = \frac{\gamma_2}{x + \frac{y}{2} + 3,76\gamma_1} \quad (2.30a)$$

$$x_{CO} = \frac{x - \gamma_2}{x + \frac{y}{2} + 3,76\gamma_1} \quad (2.30b)$$

$$x_{H_2O} = \frac{2\gamma_1 - \gamma_2 - x}{x + \frac{y}{2} + 3,76\gamma_1} \quad (2.30c)$$

$$x_{H_2} = \frac{-2\gamma_1 + \gamma_2 + x + \frac{y}{2}}{x + \frac{y}{2} + 3,76\gamma_1} \quad (2.30d)$$

$$x_{N_2} = \frac{3,76\gamma_1}{x + \frac{y}{2} + 3,76\gamma_1} \quad (2.30e)$$

Además, se escoge el valor K_p para 1000 [K], es decir $K_p=1,443$ [115] como valor representativo del equilibrio.

Por otra parte, se puede suponer que el catalizador posee un rendimiento similar al del proceso FCC. De esta forma, teniendo en cuenta los análisis de la eficacia del catalizador [114], se puede considerar que este divide el petróleo con una conversión total a un 65,65% en “Light Naphtha” y un 31,13% a LPG, entre otros hidrocarburos de menor presencia.

Las especies formadas de la evaporación de cada gota de petróleo pesado se pueden representar por n-dodecano ($C_{12}H_{26}$) [116], [117], ya que tiene una masa molecular similar a las fracciones más livianas de petróleo pesado, por lo que se utilizará como combustible base en la simulación, como sustituto de petróleo pesado. Para incluir la presencia de “Light Naphtha”, la revisión bibliográfica indica que esta se puede representar por un sustituto compuesto por n-heptano (65%), metil-ciclohexano (25%) y tolueno (10%) [118]. Además, el LPG se representa como una mezcla de 50% propano y 50% butano. Estos productos del cracking catalítico se consideran siempre y cuando la relación cat/oil se mantenga en 6 [kg_{cat}/kg_{oil}].

Para la simulación del comportamiento de la combustión de las especies mencionadas, se dispone de una vasta cantidad de mecanismos cinéticos que para mayor detalle, incluyen cientos de especies y miles de reacciones [119]–[124], muchos de ellos diseñados para su uso en formato CHEMKIN y para simular sustitutos de mezclas complejas de combustibles. Sin embargo, por la naturaleza del modelo matemático desarrollado, se escoge utilizar expresiones globales que describan de manera general el comportamiento cinético de las reacciones de combustión [125].

Las expresiones cinéticas globales de combustión utilizadas se muestran en Tabla 3 [115], [117], [126], para la forma de ecuación 2.31, sin embargo, como no fue posible hallar datos de la cinética global de combustión de metil-ciclohexano, sólo se consideran las demás especies.

$$r_x = K \cdot [\text{combustible}]^m \cdot [O_2]^n \cdot e^{-E_a/RT} \quad (2.31)$$

De esta forma, la concentración de cada especie se calcula en función del equilibrio Water-gas ponderado por el consumo de combustible $\bar{w}$.

Tabla 3: *Parámetros de cinética global de combustión de los hidrocarburos considerados.*

Especie	Calor de Combustión [J/mol]	Factor de frecuencia [1-n-m/s]	Energía de activación [J/mol]	m	n
n-Dodecano (n-C ₁₂ H ₂₆)	7.50E+06	2.00E+09	165000	0	0
n-Heptano (n-C ₇ H ₁₆)	4.47E+06	5.10E+11	125525	0.25	1.5
Tolueno (C ₇ H ₈)	3.73E+06	1.60E+11	125525	-0.1	1.85
Propano (C ₃ H ₈)	2.04E+06	8.60E+11	125525	0.1	1.65
Butano (C ₄ H ₁₀)	2.66E+06	7.40E+11	125525	0.15	1.6

2.2.6. Balance de masa del combustible en cracking catalítico

Dado que el combustible inicial se divide en otras especies más livianas por efecto del cracking, las fracciones volumétricas se deben ajustar tal que los productos del cracking catalítico mantengan la masa inicial de combustible. De esta forma, de acuerdo a la composición descrita en la sección 2.2.5, se puede calcular un factor de corrección de la cantidad de materia η para que se cumpla el balance de masa de hidrógeno en ecuación 2.32 (para cada X_c), aplicando el mismo factor en el balance de masa del carbono (ecuación 2.33).

$$\begin{aligned}
26 &= 26 \cdot (1 - X_c) \\
&+ \eta \cdot X_c \cdot \left[\frac{65,65}{65,65 + 31,13} \cdot \left(16 \cdot \frac{65}{75} + 8 \cdot \frac{10}{75} \right) + \frac{31,13}{65,65 + 31,13} \right. \\
&\quad \left. \cdot \left(8 \cdot \frac{50}{100} + 10 \cdot \frac{50}{100} \right) \right]
\end{aligned} \tag{2.32}$$

Al resolver ecuación 2.32, se tiene que $\eta = \frac{754884}{378163} [\text{mol}_{\text{producto}}/\text{mol}_{\text{n-dodecano}}]$

Sin embargo, al utilizar η en el balance de masa del carbono, ecuación 2.33 no se cumple, sino que se tiene una variación representada en Figura 13 (gráfica de función 2.34), donde la variación máxima no supera el 3%, por lo que se desprecia la existencia de esta variación, considerando el factor η .

$$\begin{aligned}
12 &= 12 \cdot (1 - X_c) \\
&+ \eta \cdot X_c \cdot \left[\frac{65,65}{65,65 + 31,13} \cdot \left(7 \cdot \frac{65}{75} + 7 \cdot \frac{10}{75} \right) + \frac{31,13}{65,65 + 31,13} \right. \\
&\quad \left. \cdot \left(3 \cdot \frac{50}{100} + 4 \cdot \frac{50}{100} \right) \right]
\end{aligned} \tag{2.33}$$

$$\begin{aligned}
C(X_c) &= 12 \cdot (1 - X_c) \\
&+ \frac{754884}{378163} \cdot X_c \cdot \left[\frac{65,65}{96,78} \cdot \left(7 \cdot \frac{65}{75} + 7 \cdot \frac{10}{75} \right) + \frac{31,13}{96,78} \cdot \left(3 \cdot \frac{50}{100} + 4 \cdot \frac{50}{100} \right) \right]
\end{aligned} \tag{2.34}$$

Por lo tanto, se tiene que por cada $(1 - X_c)$ mol de $\text{n-C}_{12}\text{H}_{26}$ hay $\eta \cdot X_c \cdot 0,588$ mol de $\text{n-C}_7\text{H}_{16}$, $\eta \cdot X_c \cdot 0,090$ mol de $\text{n-C}_7\text{H}_8$, $\eta \cdot X_c \cdot 0,161$ mol de C_4H_{10} y $\eta \cdot X_c \cdot 0,161$ mol de C_3H_8 , producto del cracking catalítico.

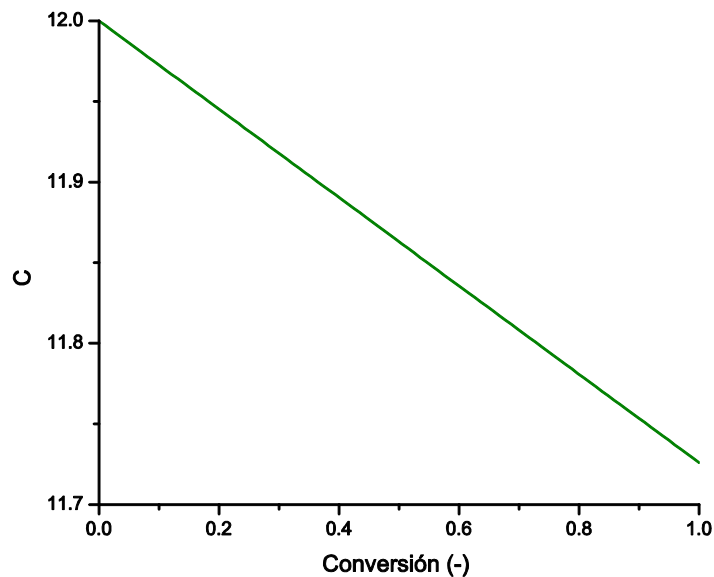


Figura 13: Variación del balance de masa de carbono utilizado en función de la conversión del cracking catalítico.

2.3. Estrategia de solución y discretización

La solución del modelo se aborda mediante el desarrollo de un programa (código disponible en Anexo A) escrito en lenguaje FORTRAN 90, compilado utilizando G95 para Windows. El programa resuelve el modelo utilizando el algoritmo TDMA (“*Tridiagonal matrix algorithm*” o algoritmo de la matriz tri-diagonal), también conocido como Algoritmo de Thomas, que es especialmente estable cuando la matriz es diagonal dominante o es definida positiva [127]. El sistema de ecuaciones diferenciales del modelo se linealiza mediante diferencias finitas para generar una matriz diagonal dominante con el dominio, y se soluciona algebraicamente con TDMA, teniendo en cuenta las consideraciones del capítulo 2.2.

2.3.1. Método numérico de solución

El algoritmo TDMA es una forma simplificada de eliminación Gaussiana se utiliza para solucionar un sistema de ecuaciones lineales de la forma de ecuación 2.35, que forma el problema matricial diagonal dominante de ecuación 2.36.

$$A_i \cdot f_{i-1}^{n+1} - C_i \cdot f_i^{n+1} + B_i \cdot f_{i+1}^{n+1} = -F_i, \quad i = 1, k \quad (2.35)$$

Para $i = 1, i = k$ se consideran las condiciones de contorno.

$$\begin{bmatrix} -C_1 & B_1 & & & & 0 \\ A_2 & -C_2 & B_2 & & & \\ & A_3 & -C_3 & \ddots & & \\ & & \ddots & \ddots & B_{k-2} & \\ & & & A_{k-1} & -C_{k-1} & B_{k-1} \\ 0 & & & A_k & -C_k & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} f_1 \\ f_2 \\ f_3 \\ \vdots \\ f_{k-1} \\ f_k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -F_1 \\ -F_2 \\ -F_3 \\ \vdots \\ -F_{k-1} \\ -F_k \end{bmatrix} \quad (2.36)$$

La solución del sistema se obtiene teniendo en cuenta que hay una relación entre los nodos vecinos de la malla en un instante de tiempo, de la siguiente forma:

$$f_{i-1}^{n+1} = \alpha_i \cdot f_i^{n+1} + \beta_i, \quad (2.37a)$$

$$f_i^{n+1} = \alpha_{i+1} \cdot f_{i+1}^{n+1} + \beta_{i+1}, \quad (2.37b)$$

Reemplazando (ec. 2.37a) en (ec. 2.35),

$$A_i \cdot (\alpha_i \cdot f_i^{n+1} + \beta_i) - C_i \cdot f_i^{n+1} + B_i \cdot f_{i+1}^{n+1} = -F_i, \quad i = 2, \dots, k-1 \quad (2.38)$$

Factorizando se obtiene:

$$f_i^{n+1} = \frac{B_i}{C_i - A_i \cdot \alpha_i} \cdot f_{i+1}^{n+1} + \frac{F_i + A_i \cdot \beta_i}{C_i - A_i \cdot \alpha_i} \quad (2.39)$$

Reemplazando (ec. 2.39) en (ec. 2.37b) se tiene que:

$$\alpha_{i+1} = \frac{B_i}{C_i - A_i \cdot \alpha_i} \quad (2.40a)$$

$$\beta_{i+1} = \frac{F_i + A_i \cdot \beta_i}{C_i - A_i \cdot \alpha_i} \quad (2.40b)$$

Además, para asegurar la convergencia del algoritmo a una solución, se debe cumplir que la matriz sea diagonal dominante, esto es:

$$C_i > A_i + B_i, \quad \forall i \quad (2.41)$$

2.3.2. Discretización

La discretización de las ecuaciones diferenciales del sistema se realiza mediante diferencias finitas con un esquema implícito y con tamaño de diferencia finita fijo.

2.3.2.1. Ecuación de conservación de masa del combustible

La discretización de la ecuación de conservación de masa del combustible (ecuación 2.7) queda de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} & \frac{\bar{w}_i^{n+1} - \bar{w}_i^n}{\Delta t} + u_i^n \frac{\bar{w}_i^{n+1} - \bar{w}_{i-1}^{n+1}}{\Delta z} = \frac{1}{2 \cdot \rho_i^n \cdot (\Delta z)^2} \\ & \cdot \left[\left(\frac{\lambda_{g_{i+1}}^n}{C_{pg_{i+1}}^n} + \frac{\lambda_{g_i}^n}{C_{pg_i}^n} \right) (\bar{w}_{i+1}^{n+1} - \bar{w}_i^{n+1}) - \left(\frac{\lambda_{g_i}^n}{C_{pg_i}^n} + \frac{\lambda_{g_{i-1}}^n}{C_{pg_{i-1}}^n} \right) (\bar{w}_i^{n+1} - \bar{w}_{i-1}^{n+1}) \right] \\ & - (1 - X_c) \cdot K \cdot \bar{w}_i^{n+1} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} - X_c \cdot \bar{w}_i^{n+1} \cdot \sum x_{cc,j} \cdot K_j \cdot e^{-E_{a,j}/RT} \end{aligned} \quad (2.42)$$

Se considera un esquema implícito desplazado para el término de convección, para cumplir con la condición de ecuación 2.41.

La ecuación 2.42 se puede reordenar factorizando:

$$\begin{aligned}
& \bar{w}_{i-1}^{n+1} \left[\left(\frac{\lambda_{g_i}^n}{C_{pg_i}^n} + \frac{\lambda_{g_{i-1}}^n}{C_{pg_{i-1}}^n} \right) \frac{1}{2 \cdot \rho_i^n \cdot (\Delta z)^2} + \frac{u_i^n}{\Delta z} \right] \\
& - \bar{w}_i^{n+1} \left[\frac{1}{\Delta t} + \frac{u_i^n}{\Delta z} + \left(\frac{\lambda_{g_{i+1}}^n}{C_{pg_{i+1}}^n} + \frac{\lambda_{g_i}^n}{C_{pg_i}^n} \right) \frac{1}{2 \cdot \rho_i^n \cdot (\Delta z)^2} \right. \\
& + \left(\frac{\lambda_{g_i}^n}{C_{pg_i}^n} + \frac{\lambda_{g_{i-1}}^n}{C_{pg_{i-1}}^n} \right) \frac{1}{2 \cdot \rho_i^n \cdot (\Delta z)^2} + (1 - X_c) \cdot K \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} + X_c \quad (2.43) \\
& \cdot \sum y_{cc,j} \cdot K_j \cdot e^{-\frac{E_{a,j}}{RT}} \left. \right] \\
& + \bar{w}_{i+1}^{n+1} \left(\frac{\lambda_{g_{i+1}}^n}{C_{pg_{i+1}}^n} + \frac{\lambda_{g_i}^n}{C_{pg_i}^n} \right) \frac{1}{2 \cdot \rho_i^n \cdot (\Delta z)^2} = - \frac{\bar{w}_i^n}{\Delta t}
\end{aligned}$$

Agrupando para TDMA:

$$A_i = \left[\left(\frac{\lambda_{g_i}^n}{C_{pg_i}^n} + \frac{\lambda_{g_{i-1}}^n}{C_{pg_{i-1}}^n} \right) \cdot \frac{1}{2 \cdot \rho_i^n \cdot (\Delta z)^2} + \frac{u_i^n}{\Delta z} \right] \quad (2.44a)$$

$$B_i = \left(\frac{\lambda_{g_{i+1}}^n}{C_{pg_{i+1}}^n} + \frac{\lambda_{g_i}^n}{C_{pg_i}^n} \right) \cdot \frac{1}{2 \cdot \rho_i^n \cdot (\Delta z)^2} \quad (2.44b)$$

$$C_i = A_i + B_i + \frac{1}{\Delta t} + (1 - X_c) \cdot K \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} + X_c \cdot \sum y_{cc,j} \cdot K_j \cdot e^{-E_{a,j}/RT} \quad (2.44c)$$

$$F_i = \frac{\bar{w}_i^n}{\Delta t} \quad (2.44d)$$

En este caso las condiciones de contorno imponen que:

$$w_1 = w_0 \quad (2.45)$$

Reemplazado ecuación 2.45 en ecuación 2.36a se tiene que:

$$\alpha_2 = 0 \quad (2.46a)$$

$$\beta_2 = w_0 \quad (2.46b)$$

La ecuación 2.38a y ecuación 2.38b permiten obtener todos los valores de α_i y β_i .

Además, al discretizar ecuación 2.11c (discretizada por ser condición de Newmann) se tiene:

$$w_k = w_{k-1} \quad (2.47)$$

Reemplazando ecuación 2.18 en ecuación 2.37a:

$$w_k^{n+1} = \frac{\beta_k}{1 - \alpha_k} \quad (2.48)$$

2.3.2.2. Ecuación de conservación de energía

La ecuación de conservación de energía (ecuación 2.10) queda discretizada de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} & \rho_{g,i}^n \cdot C_{pg,i}^n \left(\frac{T_i^{n+1} - T_i^n}{\Delta t} + u_i^n \frac{T_i^{n+1} - T_{i-1}^{n+1}}{\Delta z} \right) \\ & + \rho_{s,i}^n \cdot C_{ps,i}^n (1 - \varepsilon) \left(\frac{T_i^{n+1} - T_i^n}{\Delta t} \right) \\ & = \frac{1}{2(\Delta z)^2} [(\lambda_{g,i+1}^n + \lambda_{g,i}^n + \lambda_{ef,i+1}^n + \lambda_{ef,i}^n)(T_{i+1}^{n+1} - T_i^{n+1}) \\ & \quad - (\lambda_{g,i}^n + \lambda_{g,i-1}^n + \lambda_{ef,i}^n + \lambda_{ef,i-1}^n)(T_i^{n+1} - T_{i-1}^{n+1})] \\ & - \beta_{v,i}^n (T_i^{n+1} - T_0) + (1 - X_c) \cdot \Delta h_c \cdot K \cdot \bar{w}_i^{n+1} \cdot w_0 \cdot \rho_{g,i}^n \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_i^n}} \\ & + X_c \cdot \bar{w}_i^{n+1} \cdot w_0 \cdot \rho_{g,i}^n \cdot \sum y_{cc,j} \cdot \Delta h_{c,j} \cdot K_j \cdot e^{-\frac{E_{a,j}}{RT_i^n}} \\ & - \Delta h_{cc} \cdot K_c \cdot \bar{w}_i^{n+1} \cdot w_0 \cdot \rho_{g,i}^n \cdot e^{-\frac{E_{ac}}{RT_i^n}} \end{aligned} \quad (2.49)$$

Agrupando ecuación 2.49 para TDMA:

$$A_i = \frac{\rho_{g,i}^n \cdot C_{pg,i}^n \cdot u_i^n}{\Delta z} + \frac{\lambda_{g,i}^n + \lambda_{g,i-1}^n + \lambda_{ef,i}^n + \lambda_{ef,i-1}^n}{2(\Delta z)^2} \quad (2.50a)$$

$$B_i = \frac{\lambda_{g,i+1}^n + \lambda_{g,i}^n + \lambda_{ef,i+1}^n + \lambda_{ef,i}^n}{2(\Delta z)^2} \quad (2.50b)$$

$$C_i = A_i + B_i + \frac{\rho_{g,i}^n \cdot C_{pg,i}^n + \rho_{s,i}^n \cdot C_{ps,i}^n (1 - \varepsilon)}{\Delta t} + \beta_{v,i}^n \quad (2.50c)$$

$$\begin{aligned} F_i = & \frac{T_i^n \cdot \rho_{g,i}^n \cdot C_{pg,i}^n}{\Delta t} + \frac{T_i^n \cdot \rho_{s,i}^n \cdot C_{ps,i}^n (1 - \varepsilon)}{\Delta t} + T_0 \cdot \beta_{v,i}^n \\ & + (1 - X_c) \cdot \Delta h_c \cdot K \cdot \bar{w}_i^{n+1} \cdot w_0 \cdot \rho_{g,i}^n \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_i^n}} \\ & + X_c \cdot \bar{w}_i^{n+1} \cdot w_0 \cdot \rho_{g,i}^n \cdot \sum y_{cc,j} \cdot \Delta h_{c,j} \cdot K_j \cdot e^{-\frac{E_{a,j}}{RT_i^n}} \\ & - \Delta h_{cc} \cdot K_c \cdot \bar{w}_i^{n+1} \cdot w_0 \cdot \rho_{g,i}^n \cdot e^{-\frac{E_{ac}}{RT_i^n}} \end{aligned} \quad (2.50d)$$

Utilizando las condiciones de contorno al igual que en la sección 2.3.2.1 se tiene:

$$T_k^{n+1} = \frac{\beta_k}{1 - \alpha_k} \quad (2.51)$$

Para la solución de esta ecuación, se deben acoplar la ecuación de estado del gas para la corrección de la densidad (de ecuación 2.16) y la continuidad (ecuación 2.1 y de ecuación 2.17), esto discretizado es:

$$\rho_i^{n+1} = \frac{\rho_0 \cdot T_0}{T_i^{n+1}} \quad (2.52)$$

$$u_i^{n+1} = \frac{\rho_0 \cdot u_0}{\rho_i^{n+1}} \quad (2.53)$$

2.3.2.3. Cracking catalítico

La solución de la ecuación 2.24 para obtener la conversión en una posición determinada se realiza mediante la suma de la conversión diferencial obtenida hasta ese punto en función de la posición y velocidad de filtración.

Además, asumiendo que la conversión se comporta de manera lineal para la diferencia finita, la conversión hasta una posición determinada es:

$$X_{c,i} = \sum_0^{z(i)} \frac{\Delta z \cdot A_c \cdot e^{-\frac{E_c}{R \cdot T_i^n}}}{u_i^n} \quad (2.54)$$

La desactivación del catalizador cuando $T > 1000$ [K] se aplica mediante la imposición de que el i -ésimo término sea cero, vale decir:

$$\frac{\Delta z \cdot A_c \cdot e^{-\frac{E_c}{R \cdot T_i^n}}}{u_i^n} = 0 \quad \text{si} \quad T_i^n > 1000 \text{ [K]} \quad (2.55)$$

2.4. Temperatura de Ignición

La ignición de la combustión se induce mediante la imposición de una temperatura en el dominio al inicio de la simulación ($t = 0$), esto implica que en una zona del dominio (Figura 14) equivalente a un octavo ($1/8$) del dominio se utilice una función escalón para describir un salto de temperatura. Esta se deja como constante en 1000 [K], mientras que el resto del dominio se mantiene en 300 [K].

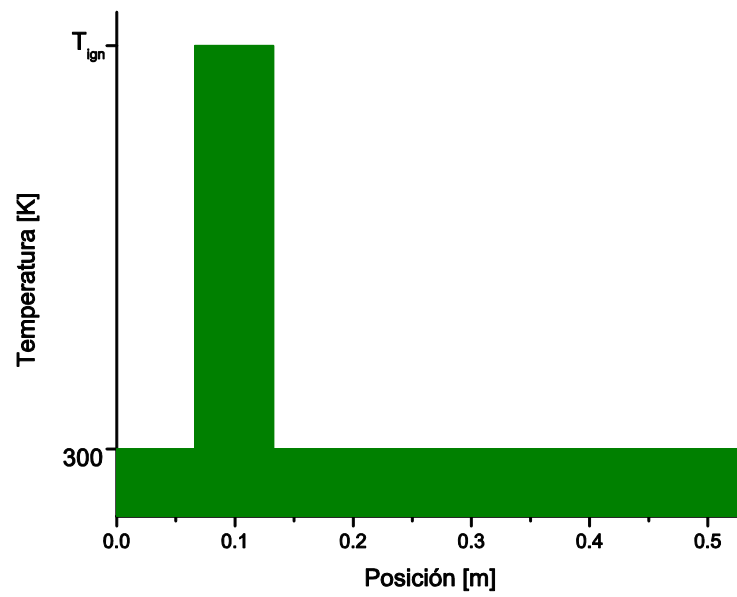


Figura 14: Perfil de temperatura inicial del dominio.

CAPÍTULO 3

Resultados y Análisis

Este capítulo presenta los resultados obtenidos a partir de las simulaciones realizadas con el programa desarrollado utilizando los parámetros descritos en el capítulo 2. Así como también el procedimiento de ajuste de la cantidad de diferencias finitas a utilizar para discretizar el dominio y el paso de tiempo adecuado para lograr resultados coherentes. Además, se muestra el contraste de los resultados de simulación con resultados experimentales preliminares y los efectos de la variación de los parámetros de combustión relevantes del proceso. El rango para el cual el algoritmo funciona fluctúa entre $1 \leq \emptyset \leq 3$, dado que entre estos valores, se cumple que $\gamma_2 > 0$ en ecuación 2.29. Esto se comprueba ya que al utilizar valores fuera de este rango, los resultados muestran que algún $x_i < 0$, lo cual no tiene sentido físico.

3.1. Determinación del paso de tiempo y cantidad de diferencias finitas

Para determinar paso de tiempo óptimo, se fija una cantidad de seiscientas diferencias finitas, para luego variar el paso de tiempo entre 0,001, 0,01, 0,1 y 1 [s]. Además, se simula hasta tres minutos y se considera $\emptyset = 2$. Los resultados de la variación del paso del tiempo –que se muestran en Figura 15- indican que no se tienen diferencias

significativas al variar el paso de tiempo, por lo que se escoge utilizar un paso de 0,01 [s].

Por otra parte, para determinar la cantidad óptima de diferencias finita para discretizar el dominio, se realizan simulaciones variando la cantidad de diferencias finitas (y por lo tanto su tamaño y cantidad de nodos totales) considerando un tiempo de simulación de 3 minutos y $\phi = 2$.

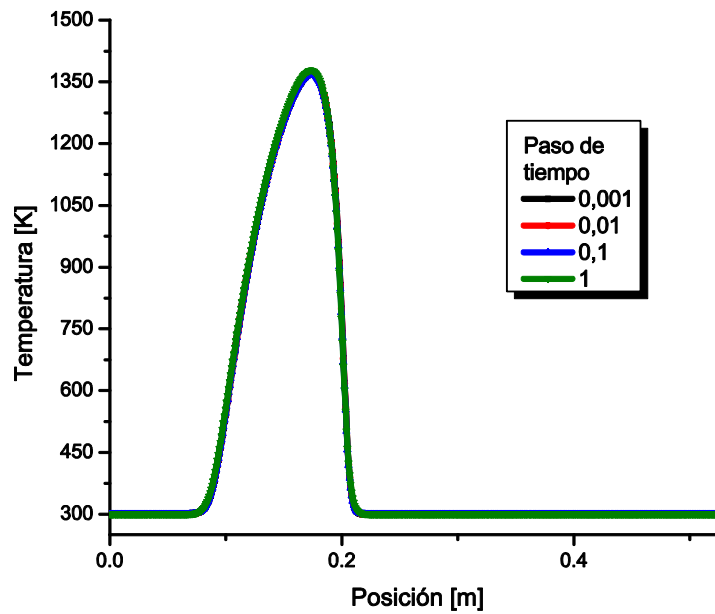


Figura 15: Perfil de temperatura de combustión para distintos pasos de tiempo en la simulación, con $\phi = 2$, $u_f = 12,4$ [cm/s] y 3 minutos de simulación.

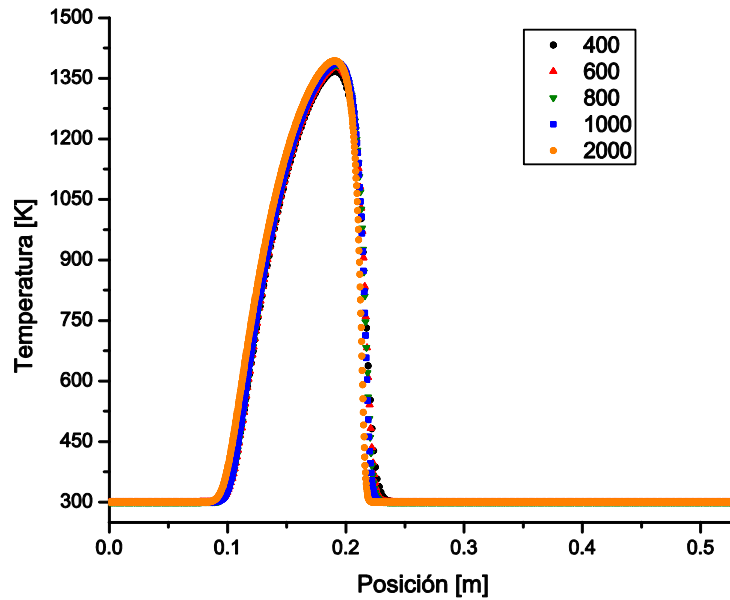


Figura 16: Perfil de temperatura de combustión para distinta cantidad de diferencias finitas en la discretización del dominio para $\Phi = 2$, $u_f = 12,4$ [cm/s] y 3 minutos de simulación.

Los resultados se muestran en Figura 16, donde se observa que no se tienen mayores diferencias en la temperatura al variar la cantidad de diferencias finitas, sin embargo, para la descripción de fenómenos que son afectados por la temperatura se pueden tener problemas en la zona donde el gradiente de temperatura es muy alto utilizando una baja cantidad de diferencias finitas, como en el caso de la conversión del cracking catalítico. En Figura 17 se observa el comportamiento del cracking catalítico para $\Phi = 2$ al variar la cantidad de diferencias finitas; se observa una disminución de la conversión máxima alcanzada al aumentar la cantidad de diferencias finitas y esto se atribuye a que con mayor cantidad de diferencias finitas se tiene un mayor detalle de lo que ocurre en función de la temperatura. Además, se tienen leves diferencias en la zona donde la cantidad de diferencias finitas es mayor a mil. Por esta razón, se considera utilizar dos mil diferencias finitas para la discretización.

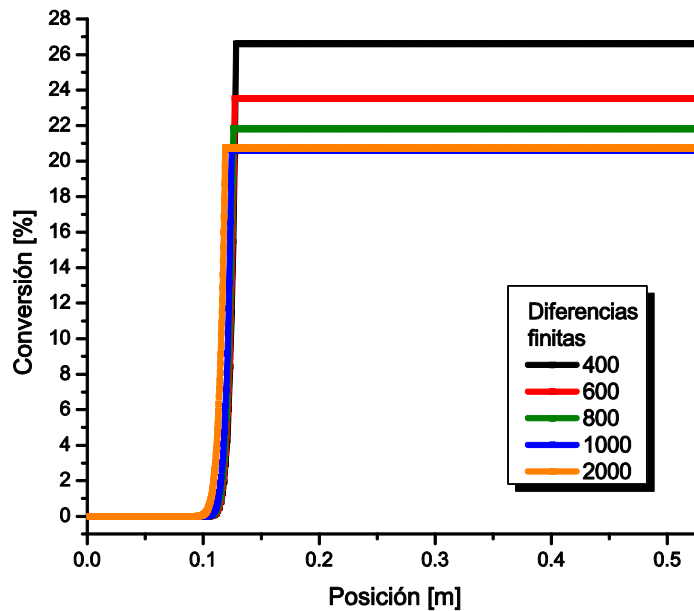


Figura 17: Conversión del cracking catalítico a través de la posición en función de la variación de la cantidad de diferencias finitas para $\Phi = 2$, $u_f = 12,4$ [cm/s] y 3 minutos de simulación.

3.2. Contraste experimental

El contraste experimental consiste en la comparación de los resultados obtenidos por las simulaciones con el experimento llevado a cabo por Ángel [83] para Fuel Oil N°6, $\Phi = 2,2$, $u_f = 12,4$ [cm/s]. En el trabajo de Ángel [83] se obtuvo la temperatura a través de cinco termocuplas tipo S localizadas a través del medio poroso como muestra Figura 11, de esta forma, se tienen datos de temperatura localizada en la posición en función del tiempo. Las termocuplas se ubican dentro de una varilla cerámica inserta en el medio poroso, por lo que se estima que la medición de temperatura corresponde a una cercana a la de la fase sólida. Para la comparación, se considera el tiempo donde la termocupla 1 alcanza la máxima temperatura, mientras que, utilizando los datos de las demás termocuplas, se realiza un ajuste polinomial para obtener la tendencia del perfil de temperatura medido experimentalmente. Por otra parte, la caracterización de los productos de combustión se obtuvo mediante cromatografía gaseosa. Particularmente, se debe mencionar, que este contraste es sólo

de referencia, ya que los resultados de Ángel [83] son preliminares al no utilizar una cantidad significativa de catalizador.

3.2.1. Perfil de temperatura de combustión

Los resultados de temperatura de combustión para la simulación y el experimento se muestran en Figura 18.

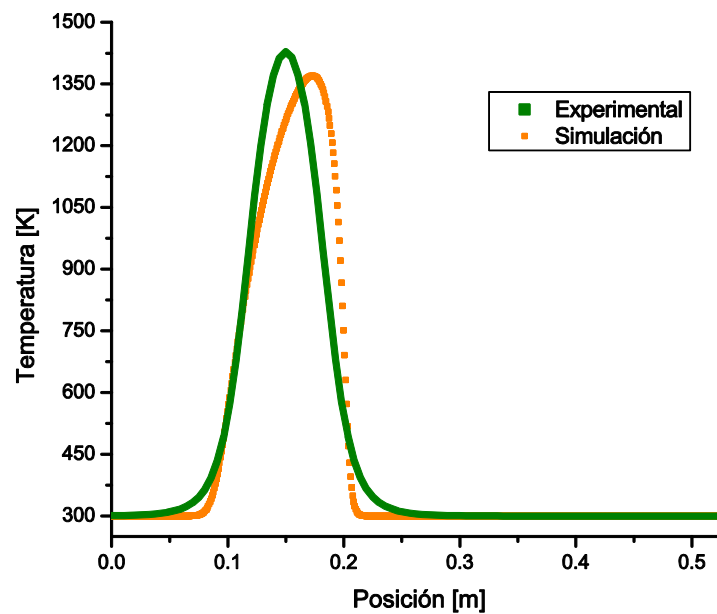


Figura 18: Perfil de temperatura experimental y simulado para $\phi = 2,2$, $u_f = 12,4$ [cm/s] y 3 minutos de simulación.

A partir de los resultados expuestos en Figura 18, se desprende que el perfil térmico simulado es similar al experimental. El máximo experimental logrado es 1427,8 [K] mientras que en la simulación se obtuvo un máximo de 1370,2 [K], diferencia de 57,6 [K] que equivale a un 4% de error relativo. Respecto al tamaño (ancho) del frente de combustión, este se puede contrastar comparando a temperaturas fijas determinadas, como se muestra en Tabla 4, como comparación de la similitud de las curvas. En este caso, la diferencia entre el ancho del frente de combustión no supera el 15%, lo que permite inferir que la modelación de los mecanismos de transferencia de calor en el

medio poroso posee coherencia con el resultado experimental a pesar de ser un contraste de referencia. El perfil térmico simulado presenta un comportamiento similar al reportado en otras investigaciones numéricas y experimentales, como lo descrito por Toledo [80] y Ziabasharhagh y Mohammadi [39] para metano, así como también se identifica como un perfil de temperatura típico de la tecnología.

Tabla 4: Comparación del ancho del frente de combustión para distintas temperaturas entre resultado experimental y simulación.

Temperatura [K]	Ancho experimental [m]	Ancho simulación [m]	Error absoluto [%]
1000	0.069	0.06	15.0
900	0.079	0.07	12.9
600	0.099	0.091	8.8
400	0.114	0.126	9.5

3.2.2. Productos de combustión

Los resultados de productos de combustión para la simulación y el experimento se muestran en Figura 19.

De los resultados expuestos en Figura 19, se observan diferencias significativas entre el experimento y la simulación. La simulación sobre-estima los valores calculados para la producción de hidrógeno y monóxido de carbono en un orden de magnitud, mientras que sub-estima la producción de dióxido de carbono. Para H_2 se obtuvo 19,2% mientras que experimentalmente se tiene 2,5%. El CO estimado es 16,5 mientras que el experimental es 1,1%. En el caso del CO_2 , experimentalmente se midió un 14,7%, mientras que se predice 4,7% en la simulación. Estas discrepancias se atribuyen a las diferencias entre las condiciones de lo simulado y lo experimentado, comentadas anteriormente.

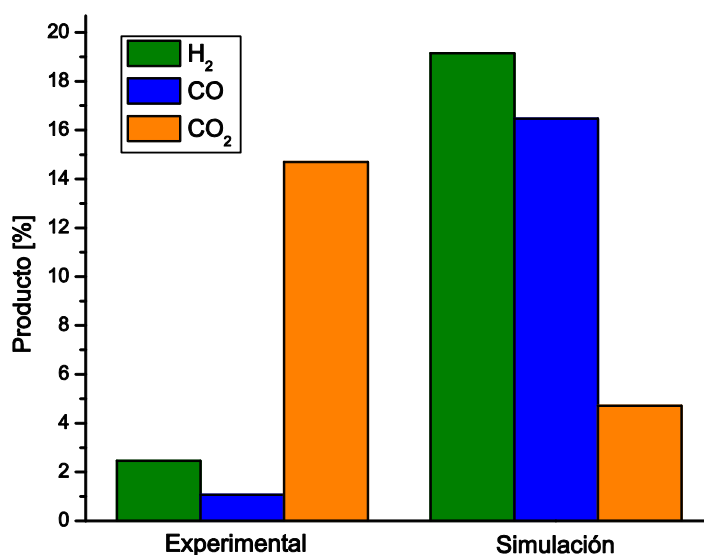


Figura 19: Productos de combustión para la simulación y el experimento para $\phi = 2,2$, $u_f = 12,4$ [cm/s].

3.3. Resultados de simulación

A partir de la simulación, se pueden obtener la temperatura máxima, productos, consumo de combustible y conversión del catalizador para distintas relaciones de equivalencia y velocidad de filtración; estos se exponen a continuación.

3.3.1. Temperatura de Combustión

Para observar la influencia que tiene la relación de equivalencia sobre la temperatura de combustión, se varía la relación de equivalencia considerando $u_f = 12,4$ [cm/s] y 3 minutos de simulación. Los resultados se muestran en Figura 20.

En estos resultados, se nota una tendencia leve al aumento de la temperatura de combustión al aumentar la relación de equivalencia en el rango estudiado. Este comportamiento es similar a lo observado con otros combustibles y se atribuye a la mayor liberación de energía en la reacción al tener mayor proporción de combustible disponible. Además, este resultado es similar tanto en forma como en magnitud con

los descrito numérica y experimentalmente por Toledo et al. [60] para metano, etano y propano.

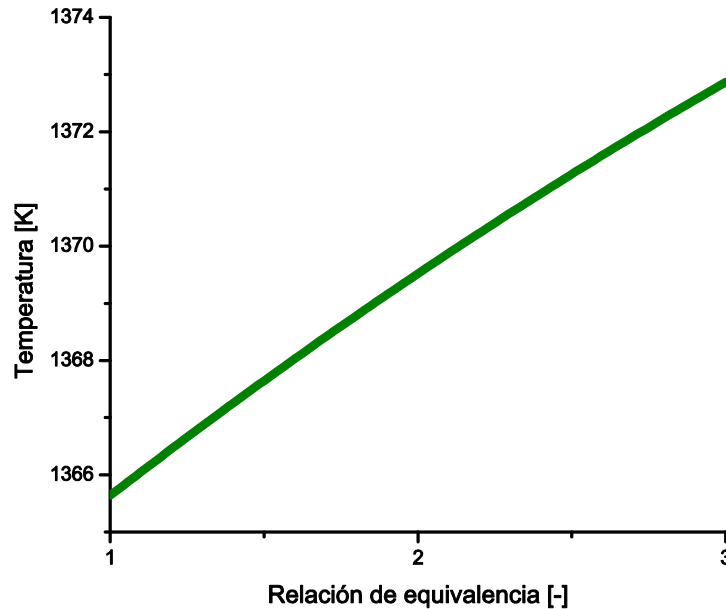


Figura 20: Máxima temperatura de combustión en función de la relación de equivalencia con $u_f = 12,4$ [cm/s] y 3 minutos de simulación.

3.3.2. Cracking Catalítico

A partir de las simulaciones se puede identificar que la conversión del cracking catalítico se desarrolla mayormente en la zona de mayor gradiente de temperatura, como se muestra en Figura 21, donde se observa que la conversión aumenta significativamente con el aumento de temperatura hasta la posición donde se alcanza la temperatura crítica de desactivación del catalizador. Además, se observa que la conversión prácticamente no se ve afectada por temperaturas menores a 500 [K].

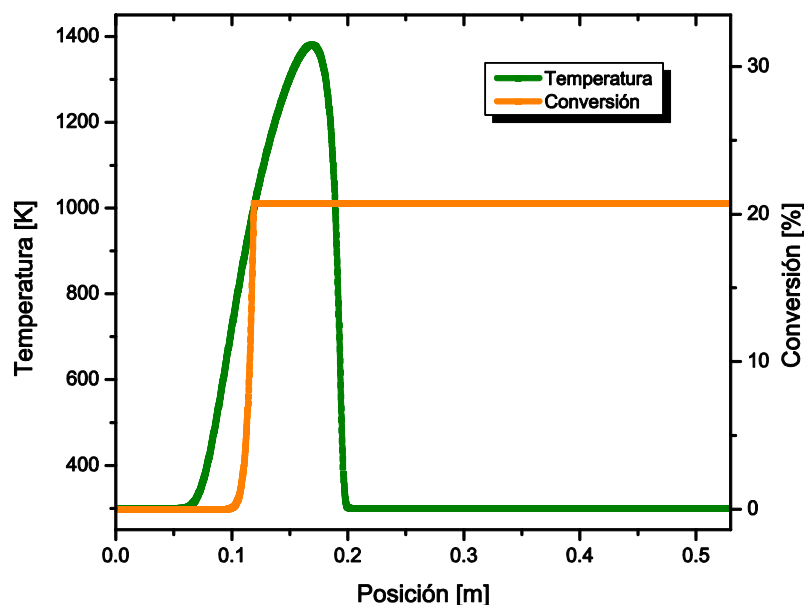


Figura 21: Perfil de temperatura y conversión del cracking catalítico a través de la posición con $\Phi = 2$, $u_f = 12,4$ [cm/s] y 3 minutos de simulación.

Para evaluar la conversión obtenida por el cracking catalítico, en Figura 22 se muestra la conversión máxima obtenida en función de la relación de equivalencia, conseguida mediante la variación de la relación de equivalencia con $u_f = 12,4$ [cm/s] y 3 minutos de simulación.

En este resultado se observa una leve disminución de la conversión del cracking catalítico cuando se aumenta la relación de equivalencia, obteniendo una conversión del 22,0% ($\Phi = 1$), disminuyendo hasta 20,2% ($\Phi = 3$), valores no cercanos a la conversión del 74% reportados por el proceso FCC en ENAP Refinería Aconcagua.

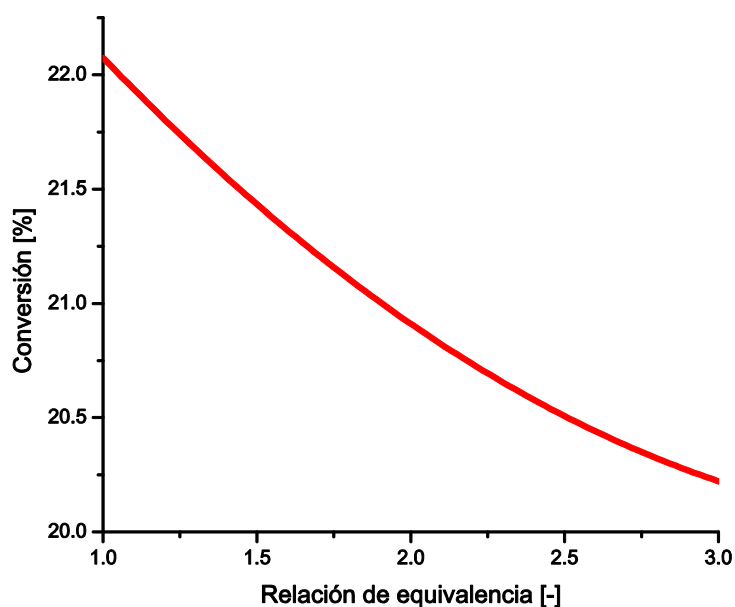


Figura 22: Conversión máxima del cracking catalítico en función de la relación de equivalencia con $u_f = 12,4$ [cm/s] y 3 minutos de simulación.

Esta disminución en la conversión puede atribuirse a un conjunto de factores, tales como la magnitud del gradiente de temperatura en la zona de oxidación y el tiempo de residencia del catalizador antes de desactivarse. El gradiente de temperatura máximo se obtiene como el cociente entre 500 K y la porción del dominio en que la temperatura sube de 500 K a 1000 K y se muestra en función de la relación de equivalencia en Figura 23. En este caso, mientras aumenta la relación de equivalencia, aumenta el gradiente de temperatura, lo que además se puede asociar a que un gradiente de temperatura más alto implica un menor tiempo de residencia del catalizador en una zona donde se promueve térmicamente la actividad catalítica antes de la desactivación por temperatura, vale decir, a mayor relación de equivalencia, se llega más rápido a la temperatura crítica de desactivación del catalizador.

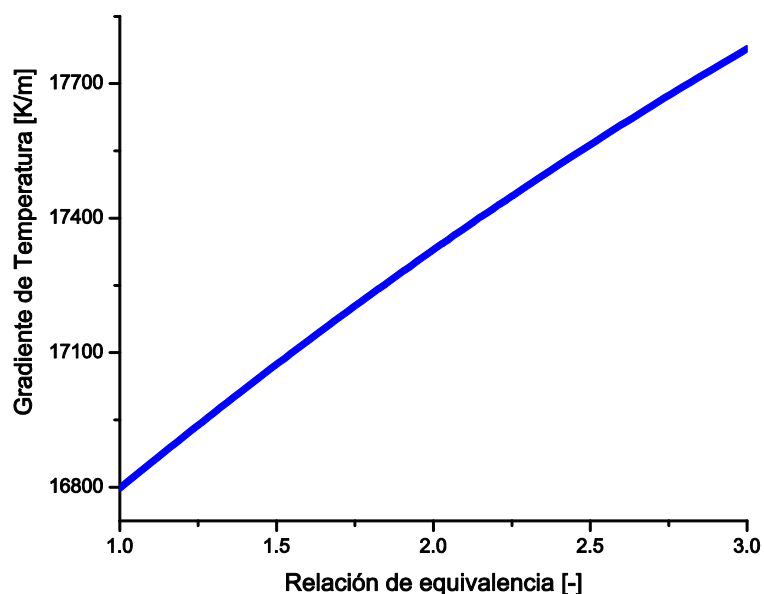


Figura 23: Gradiente de temperatura máximo en función de la relación de equivalencia con $u_f = 12,4$ [cm/s].

Por otra parte, en Figura 24 se muestra el comportamiento de la conversión, el consumo de $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ y los productos del cracking catalítico en función de la posición para $\phi = 2$. En este caso, la presencia de $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ disminuye a través del dominio a causa de su consumo en la oxidación parcial y de la conversión a otros hidrocarburos gracias al cracking catalítico. A su vez, la conversión aumenta drásticamente hasta llegar a un máximo debido a la desactivación por la temperatura.

Además, se muestra que el comportamiento de los productos del cracking catalítico está fuertemente influido por el consumo de $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ y la conversión. Es decir, en la primera sección del dominio, cuando disminuye la cantidad de $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ y a la vez aumenta la conversión, aumenta la presencia de productos del cracking catalítico, hasta llegar a un máximo, para luego consumirse a causa de la oxidación parcial. Puede notarse además un punto de inflexión en las curvas que describen la presencia de productos del cracking catalítico exactamente en la posición donde se desactiva el catalizador, lo que indica que de ahí en adelante, el comportamiento de la curva sólo se ve afectado por la reacción de oxidación parcial.

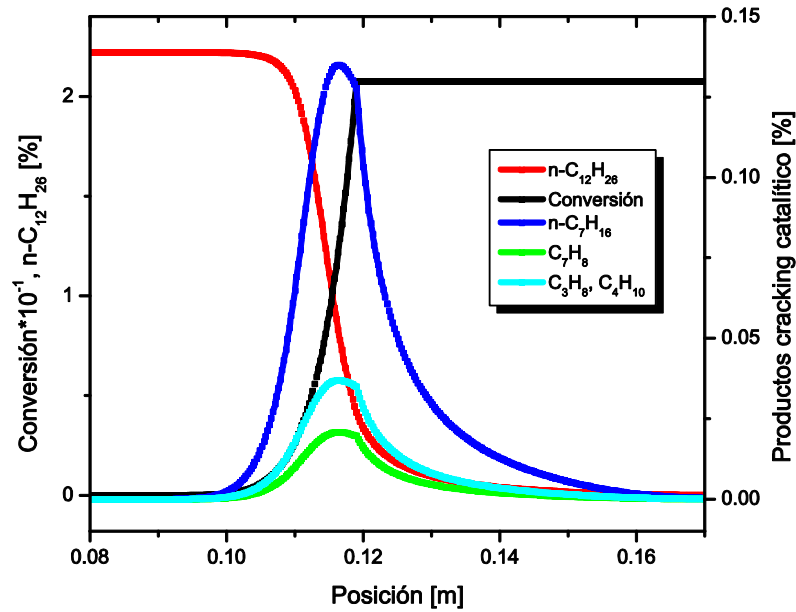


Figura 24: Productos y conversión del cracking catalítico y consumo de $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ a través de la posición para $\phi = 2$, $u_f = 12,4$ [cm/s] y 3 minutos de simulación.

3.3.3. Productos de Combustión

A partir de la modelación, se pueden identificar cinco productos: N_2 , CO_2 , CO , H_2O y H_2 . En Figura 25 y 26 se tiene el perfil de especies a través del dominio para $\phi = 1$ y $\phi = 3$, respectivamente. Para $\phi = 1$ se tiene una condición estequiométrica, por lo que no se espera producción de H_2 ni CO , sino que sólo H_2O y CO_2 , lo que se cumple a través del dominio. Por otra parte, para $\phi = 3$, las condiciones de mezcla rica en combustible producen altas concentraciones de H_2 y CO , lo que implica bajas o nulas concentraciones de H_2O y CO_2 . En ambos casos es posible notar como a medida que se consume el combustible y el oxidante, aparecen los productos de combustión.

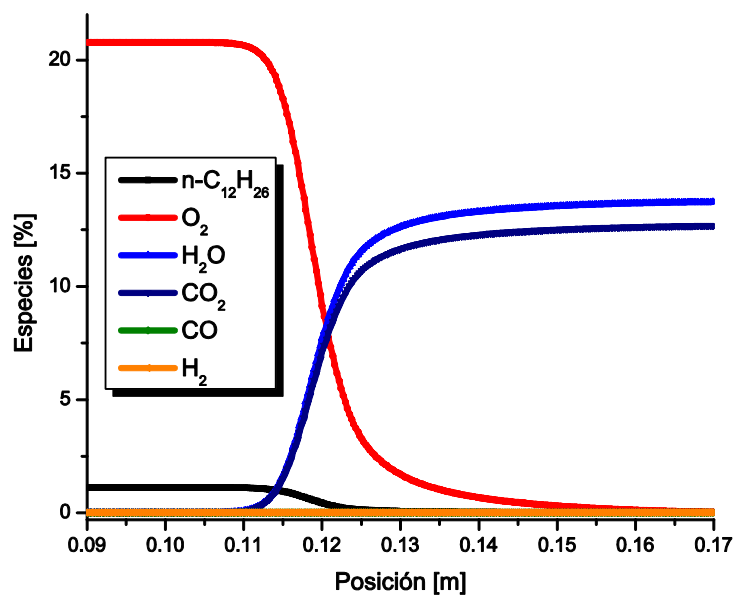


Figura 25: Concentración de especies a través de la posición para $\phi = 1$ y 3 minutos de simulación.

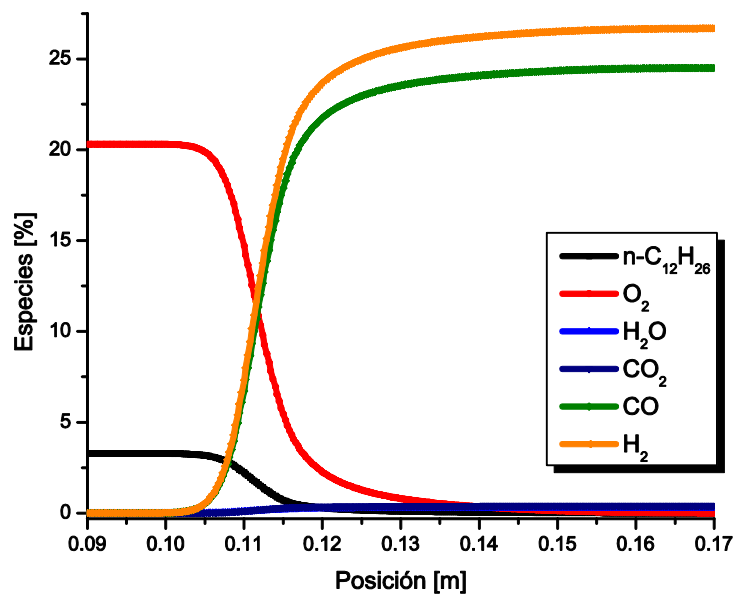


Figura 26: Concentración de especies a través de la posición para $\phi = 3$ y 3 minutos de simulación.

El comportamiento de los productos al variar la relación de equivalencia se muestra en Figura 27. Tanto el agua como el dióxido de carbono presentan una disminución frente a un aumento de la relación de equivalencia, mientras que el hidrógeno y el monóxido de carbono aumentan respecto al aumento de la relación de equivalencia. Este comportamiento es el esperado para condiciones ricas de combustión, tal que al tener oxígeno como reactivo limitante, cada vez se hace más difícil obtener productos de combustión completa y se promueve la formación de productos intermedios.

La disminución de la presencia volumétrica de nitrógeno se debe al aumento de especies más livianas en la mezcla total de gases de escape.

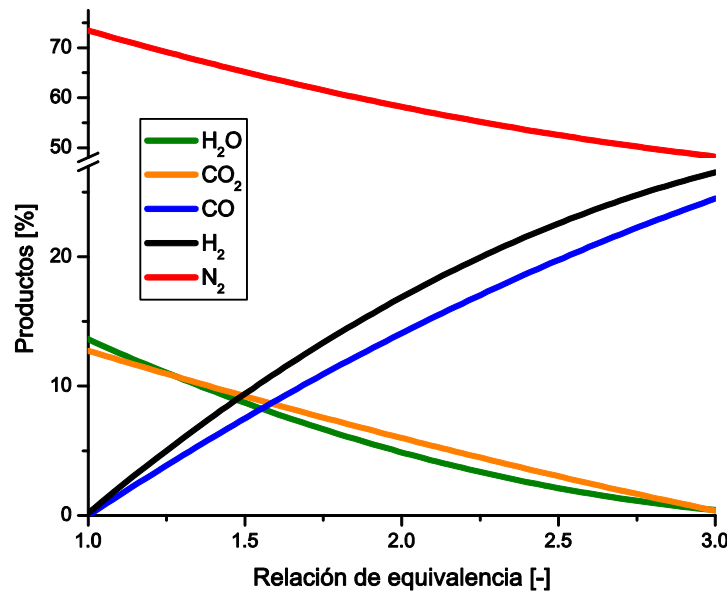


Figura 27: Productos de combustión en función de la relación de equivalencia.

Los valores obtenidos para H₂ y CO aumentan desde 0 para $\phi = 1$ hasta 26,6% y 24,5%, respectivamente, para $\phi = 3$. Mientras que H₂O y CO₂ disminuyen desde 13,7% y 12,7% ($\phi = 1$) a 0,3% y 0,4% ($\phi = 3$) respectivamente. Vale mencionar que estos productos sólo están sujetos al consumo de combustible ($\bar{w}$), el equilibrio Water-gas y la fracción másica de entrada de cada especie, por lo que no dan cuenta

de los efectos de conversión que conlleva la presencia de hidrocarburos más livianos en los reactantes por efectos del cracking catalítico.

3.3.4. Variación de velocidad de filtración

Para evaluar el efecto de la variación de la velocidad de filtración sobre la temperatura, se realizaron simulaciones considerando $\phi = 2$ y 3 minutos de simulación, variando la velocidad de filtración desde 15 a 40 [cm/s]. El resultado de esta variación se muestra en Figura 28.

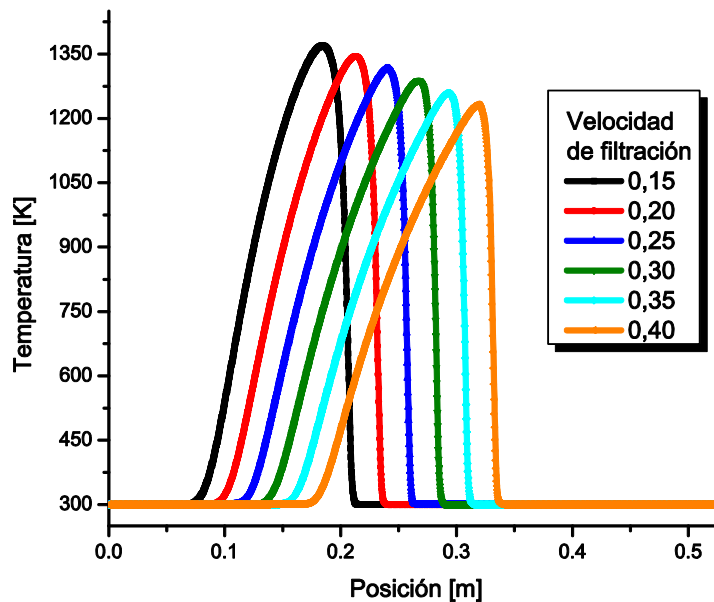


Figura 28: Efecto de la variación de la velocidad de filtración sobre el perfil de temperatura con $\phi = 2$ y 3 minutos de simulación.

La variación de la velocidad de filtración genera un cambio de la posición del frente de combustión; al aumentar la velocidad de filtración, se puede decir que la velocidad del frente de combustión aumenta, al encontrar el frente de combustión en una posición aguas abajo respecto a una velocidad de filtración menor, simplemente por la difusión de los reactivos en el medio poroso. La disminución de temperatura al aumentar la velocidad de filtración puede atribuirse al menor tiempo de residencia del

combustible, lo que implica una menor liberación de energía; evidencia de esto puede verse en Figura 29, que muestra la presencia de combustible remanente ($\bar{w}$) sin reaccionar al final del dominio y como aumenta al incrementar la velocidad de filtración.

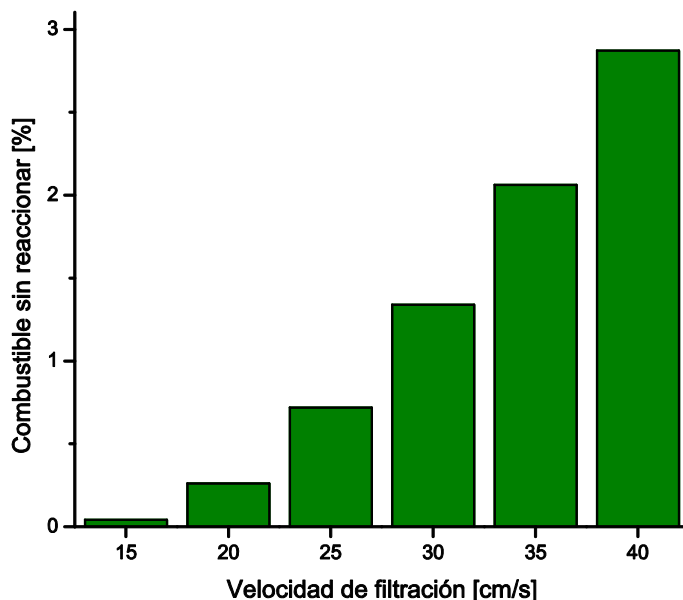


Figura 29: Combustible sin reaccionar respecto al inicial en el final del dominio ($z = l$), al variar la velocidad de filtración para $\Phi = 2$ y 3 minutos de simulación.

Respecto al cracking catalítico, el efecto de la velocidad de filtración sobre este se muestra en Figura 30. En este caso, la conversión máxima del cracking disminuye al aumentar la velocidad de filtración. Si bien, al aumentar la velocidad de filtración aumenta la cantidad de combustible disponible para la conversión en cracking catalítico –así como también debe aumentar el flujo de catalizador para mantener cat/oil-, también disminuye drásticamente el tiempo de residencia, lo que afecta la conversión directamente, siendo la principal causa de este comportamiento. Se puede prever un comportamiento asintótico a una conversión a medida que la velocidad de filtración aumenta.

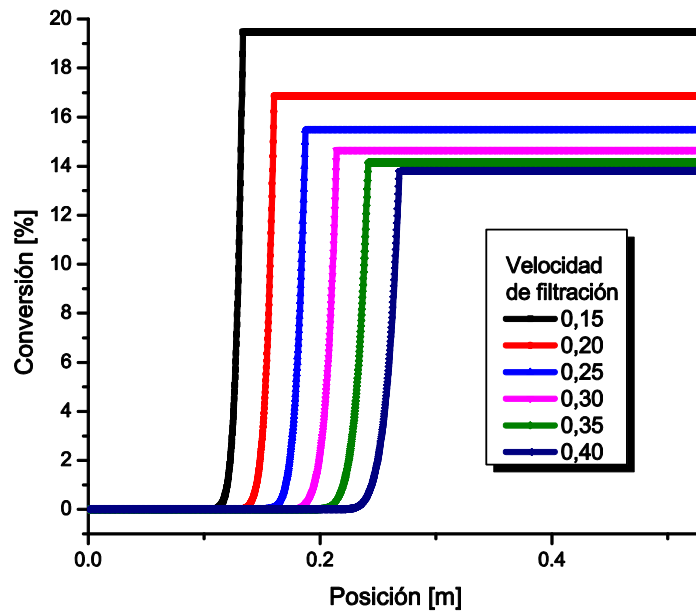


Figura 30: Efecto de la variación de la velocidad de filtración sobre la conversión del cracking catalítico a través de la posición del reactor con $\phi = 2$ y 3 minutos de simulación.

3.3.5. Variación del Coeficiente de pérdidas térmicas y transferencia de calor β_v .

Para evaluar el efecto que tiene la variación del coeficiente de pérdidas térmicas y de transferencia de calor en el perfil de temperatura, se utiliza un factor de variación sobre ecuación 2.15, que va desde 0.01 hasta 100. El valor 1 se considera como línea base. Los resultados se muestran en Figura 31.

En este caso, para factores menores que la línea base, β_v provoca un aumento en la temperatura de combustión. Se alcanzan 1428,2 [K] con factor 0,01, mientras que en la línea base se tienen 1370,2 [K]. Por otra parte, al disminuir β_v , la temperatura de combustión disminuye hasta 437,7 [K] con factor 100. Este comportamiento es coherente, ya que se espera que al aumentar β_v , se aumenta de manera drástica el coeficiente de transferencia de calor por convección y aún más las pérdidas por radiación hacia el ambiente. De esta forma, se puede determinar, tanto por la

comparación con el experimento en Figura 18 como por este análisis, que los coeficientes relacionados a la transferencia de calor utilizados en la modelación poseen coherencia con el proceso experimental.

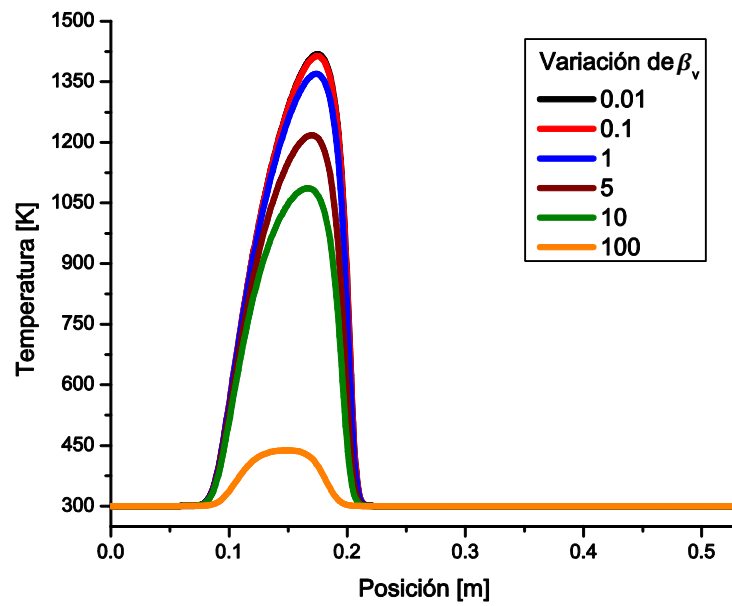


Figura 31: Efecto de la variación de β_v sobre el perfil de temperatura a través de la posición del reactor.

CAPÍTULO 4

Conclusiones

En este trabajo se estudió numéricamente la oxidación parcial de petróleo pesado en un medio poroso con la presencia de un catalizador de cracking catalítico fluidizado. Para esto se propone un nuevo modelo matemático, basado en un modelo de combustión en medios porosos inertes, que permita predecir el comportamiento térmico, la conversión del catalizador y los productos que se tienen del proceso. Los resultados de la simulación se contrastan con el resultado experimental preliminar de Ángel [83].

El programa desarrollado presenta un adecuado comportamiento para describir el perfil de temperaturas de combustión a través del reactor, en relación a los resultados de Ángel [83]. La temperatura de combustión simulada varía 57,6 [K] respecto a la medida experimentalmente (un 4% de error relativo), mientras que la producción de hidrógeno es sobre-estimada, obteniendo 19,2% contra los 2,5% experimental; para CO se obtuvo 16,5% contra 1,1% experimental y para CO₂, su presencia se subestima, comparando un 14,7% experimental frente a 4,7% de la simulación. Esta diferencia se atribuye a que en los experimentos son preliminares y la comparación es sólo de referencia. Sin embargo, desde el punto de vista térmico, el enfoque desarrollado permite describir coherentemente el comportamiento del proceso, obteniendo un perfil de temperaturas simulado similar al experimental de referencia.

Respecto a la variación de parámetros en la simulación, la variación de la relación de equivalencia en el rango $1 \leq \phi \leq 3$ con $u_f = 12,4$ [cm/s] muestra que al aumentar ϕ , la temperatura de combustión aumenta, en rango similares a los mostrados para otros trabajos de combustión en gases. Además se atribuye este comportamiento a la mayor presencia de combustible, lo que implica mayor energía disponible para ser liberada en la reacción. Por otra parte, el aumento de ϕ disminuye levemente la conversión del catalizador, lo que se atribuye a los gradientes térmicos en la zona de reacción, que no permiten un adecuado tiempo de residencia antes de la desactivación del catalizador por temperatura. Las conversiones máximas son altamente influenciadas por la temperatura crítica impuesta y por el consumo de combustible en la oxidación; los valores obtenidos varían desde un 22,0% ($\phi = 1$) a 20,2% ($\phi = 3$) –valores lejanos al 74% reportado para el proceso FCC–, por lo que la presencia de productos del cracking catalítico es del orden del 0,1-0,3% de la mezcla total de gases. Asimismo, se considera a partir de estos resultados, que el proceso bajo esta configuración no es capaz de aprovechar adecuadamente el potencial de conversión del catalizador antes de desactivarlo. A pesar de esto, se puede afirmar que se cumple la hipótesis al poder acoplar el proceso de oxidación parcial en medio poroso con el cracking catalítico fluidizado.

Los productos de combustión presentan un comportamiento esperado para un proceso de oxidación parcial, esto es, una disminución de la presencia de H_2O y CO_2 y un aumento de H_2 y CO al aumentar ϕ . Se obtuvo una predicción de 26,6% y 24,5% de H_2 y CO , respectivamente para $\phi = 3$.

Por otra parte, la variación de la velocidad de filtración muestra que al aumentar u_f , la temperatura de combustión disminuye, así como también cambia la posición del frente de combustión hacia una aguas abajo. Esto se atribuye a que la mayor velocidad de filtración produce un menor tiempo de residencia de los reactantes en la zona de reacción, pudiéndose ver esto en la presencia de combustible sin reaccionar al final del dominio. El aumento de u_f provoca también una disminución de la

conversión del cracking catalítico, disminuyendo desde 19,5% ($u_f=15$ [cm/s]) a 13,8% ($u_f=40$ [cm/s]); comportamiento atribuible al menor tiempo de residencia del catalizador en la zona que térmicamente favorece la conversión.

En cuanto a la optimización del proceso, tanto la producción de gas de síntesis como la temperatura de combustión más alta se optimizan utilizando la mayor relación de equivalencia en el rango estudiado. Además, para determinar el punto óptimo de operación para el catalizador, se considera que la relación de equivalencia produce un efecto leve (2% para el rango estudiado), por lo que este parámetro se debe priorizar para maximizar la producción de gas de síntesis; sin embargo, se debe tener en cuenta utilizar una baja velocidad de filtración para maximizar los tiempos de residencia y por consiguiente la conversión del cracking catalítico.

De esta forma, a partir de la simulación, se puede determinar que es posible acoplar el proceso de cracking catalítico con la oxidación parcial en un medio poroso inerte así como también que el enfoque seguido en este trabajo permite modelar satisfactoriamente el comportamiento térmico del proceso, así como también posibilita la descripción y optimización del proceso, obteniendo importante información para futuras aplicaciones de la tecnología.

Para investigaciones futuras se recomienda el uso de catalizadores de cracking catalítico que permitan una mayor flexibilidad para su uso en temperaturas altas, así como también, la incorporación de modelos matemáticos que describan el equilibrio de energía de la fase líquida del combustible. Además, se recomienda el uso de cinéticas que modelen el proceso químico de manera más detallada para dar cuenta de los efectos que produce la combustión de hidrocarburos más livianos y su conversión a hidrógeno y monóxido de carbono. Además, se deben contrastar los resultados obtenidos para el comportamiento del cracking catalítico con muestras y análisis experimentales consolidados para una correcta validación del modelo planteado.

Referencias

- [1] Y. Jamal and M. L. Wyszynski, “On-board generation of hydrogen-rich gaseous fuels – a review”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 19, no. 7, pp. 557–572, 1994.
- [2] S. Dutta, “A review on production, storage of hydrogen and its utilization as an energy resource”, *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, no. 4, pp.1148-1156, 2014.
- [3] R. Domenichini, M. Gallio, and A. Lazzaretto, “Combined production of hydrogen and power from heavy oil gasification: Pinch analysis, thermodynamic and economic evaluations”, *Energy*, vol. 35, pp. 2184–2193, 2010.
- [4] A. Van Der Drift, R. Van Ree, H. Boerrigter, and K. Hemmes, “Key intermediate for large scale production of green fuels and chemicals”, 2nd World Conf. Technol. Exhib. Biomass Energy, Ind. Clim. Prot., pp. 2155–2157, 2004.
- [5] F. Emun, M. Gasalla, T. Majozi, and D. Boer, “Integrated gasification combined cycle (IGCC) process simulation and optimization”, *Comput. Chem. Eng.*, no. 34, pp. 331–338, 2010.
- [6] I. E. Maxwell and J. E. Naber, “New and Improved catalytic processes for clean fuels”, *Catal. Letters*, vol. 12, no. 1–3, pp. 105–115, 1992.
- [7] V. Subramanian, A. Basile, T. Nejat Veziroglu, “Compendium of Hydrogen Energy: Hydrogen Production and Purification”, Woodhead Publishing, 2015.
- [8] B. Jonston, M. C. Mayo, and A. Khare, “Hydrogen: the energy source for the 21st century”, *Technovation*, no. 25, pp. 569–585, 2005.
- [9] C. E. Sandy Thomas, ““How green are electric vehicles?””, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 7, pp. 6053–6062, 2012.
- [10] Bayerische Motoren Werke AG, “BMW Clean Energy: Overview”, 2014. [Online]. Available: http://www.bmw.com/com/en/insights/technology/cleanenergy/phase_2/cleanenergy.html?language=1.
- [11] Mazda Motor Corporation, “Mazda: Hydrogen Vehicles / Environmental Technology”, 2014. [Online]. Available: <http://www.mazda.com/mazdaspirit/env/hre/>.

- [12] C. M. White, R. R. Steeper, and A. Lutz, “The hydrogen-fueled internal combustion engine: a technical review”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 31, pp. 1292–1305, 2006.
- [13] D. Newsome, “The Water-Gas Shift Reaction”, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, vol. 2, no. 21, pp. 275–318, 1980.
- [14] D. S. Jones and P. Pujadó, “Handbook of Petroleum Processing”, Springer Netherlands, 2006.
- [15] R. G. Miller and S. R. Sorrell, “The future of oil supply”, *Phil. Trans. R. Soc. A.*, vol. 372, 2014.
- [16] American Society for Testing and Materials, “ASTM Standard D396-13c - ‘Standard Specification for Fuel Oils’”, West Conshohocken, PA, 2013.
- [17] C. M. Kalamaras and A. M. Efstathiou, “Hydrogen production technologies: current state and future developments”, *Conference papers in Energy*, vol. 2013, 2013.
- [18] L. Barelli, G. Bidini, F. Gallorini, and S. Servilli, “Hydrogen production through sorption-enhanced steam methane reforming and membrane technology: A review”, *Energy*, vol. 33, pp. 554–570, 2008.
- [19] Q. Wang, “Handbook of Climate Change Mitigation”, Springer US, 2012.
- [20] J. R. Rostrup-Nielsen and J. Sehested, “Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂ reforming”, *Adv. Catal.*, vol. 47, pp. 65–139, 2002.
- [21] J. Houseman and G. E. Voecks, “Hydrogen engines based on liquid fuels, a review”, in *Hydrogen Energy Progress, Proceedings of 3rd World Hydrogen Energy Conference*, pp. 949–968, 1981.
- [22] A. Lutz, R. Bradshaw, L. Bromberg, and A. Rabinovich, “Thermodynamic analysis of hydrogen production by partial oxidation reforming”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 29, pp. 809–816, 2004.
- [23] R. Navarro, M. Álvarez-Galván, N. Mota, J. Villoria de la Mano, S. M. Al-Zahrani, and J. Fierro, “Catalysts for Hydrogen Production from Heavy Hydrocarbons”, *ChemCatChem*, vol. 3, pp. 440–457, 2011.
- [24] R. Schwiedernoch, S. Tischer, C. Correa, and O. Deutschmann, “Experimental and numerical study on the transient behavior of partial oxidation of methane in a catalytic monolith”, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 58, pp. 633–642, 2003.

- [25] C. Appel, J. Mantzaras, R. Schaeren, R. Bombach, A. Inauen, N. Tylli, T. Griffin, D. Winkler, and R. Carroni, “Partial catalytic oxidation of methane to synthesis gas over rhodium: in situ Raman experiments and detailed simulations”, *Proc. Combust. Inst.*, vol. 30, no. 2, pp. 2509–2517, 2005.
- [26] R. Schwiedernoch, S. Tischer, H. Volpp, and O. Deutschmann, “Towards a better understanding of transient processes in catalytic oxidation reactors”, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 147, pp. 511–516, 2004.
- [27] R. Horn, K. A. Williams, N. J. Degenstein, A. Bitsch-Larsen, D. Dalle Nogare, S. A. Tupy, and L. D. Schmidt, “Methane catalytic partial oxidation on autothermal Rh and Pt foam catalysts: Oxidation and reforming zones, transport effects, and approach to thermodynamic equilibrium”, *J. Catal.*, vol. 249, pp. 380–393, 2007.
- [28] A. Birtsch-Larsen, R. Horn, and L. D. Schmidt, “Catalytic partial oxidation of methane on rhodium and platinum: Spatial profiles at elevated pressure”, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 348, pp. 165–172, 2008.
- [29] J. Krummenacher, “Catalytic partial oxidation of higher hydrocarbons at millisecond contact times: decane, hexadecane, and diesel fuel”, *J. Catal.*, vol. 215, no. 2, pp. 332–343, 2003.
- [30] R. Subramanian, G. J. Panuccio, J. J. Krummenacher, I. C. Lee, and L. D. Schmidt, “Catalytic partial oxidation of higher hydrocarbons : reactivities and selectivities of mixtures”, vol. 59, pp. 5501–5507, 2004.
- [31] D. J. Wilhelm, D. R. Simbeck, A. D. Karp, and R. L. Dickenson, “Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook”, *Fuel Process. Technol.*, vol. 71, no. 1–3, pp. 139–148, 2001.
- [32] L. D’Alessio and M. Paolucci, “Energetic aspects of the syngas production by solar energy: Reforming of methane and carbon gasification”, *Sol. Wind Technol.*, vol. 6, no. 2, pp. 101–104, 1989.
- [33] A. Steinfeld, “Solar thermochemical production of hydrogen – a review”, *Sol. Energy*, vol. 73, pp. 603–615, 2005.
- [34] R. Wegeng, D. Palo, R. Dagle, P. Humble, J. Lizarazo-Adarme, S. Krishnan, S. Leith, C. Pestak, S. Qiu, B. Boler, J. Modrell, and G. McFadden, “Development and Demonstration of a Prototype Solar Methane Reforming System for Thermochemical Energy Storage – Including Preliminary Shakedown Testing Results”, in *9th Annual International Energy Conversion Engineering Conference*, 2011.

- [35] M. A. Mujeebu, M. Z. Abdullah, M. Z. A. Bakar, A. A. Mohamad, R. M. N. Muhad, and M. K. Abdullah, "Combustion in porous media and its applications – A comprehensive survey", *J. Environ. Manage.*, vol. 90, pp. 2287–2312, 2009.
- [36] M. A. Mujeebu, M. Z. Abdullah, M. Z. A. Bakar, A. A. Mohamad, and M. K. Abdullah, "Applications of porous media combustion technology – A review", *Appl. Energy*, vol. 86, no. 9, pp. 1365–1375, 2009.
- [37] K. Vafai, "Handbook of porous media", 2nd edition. CRC Press, 2005.
- [38] F. Durst, K. Pickenäcker, and D. Trimis, "Porenbrenner - kompakte, emissionsarme Brenner mit grossem Leistungsmodulationsbereich", *Gas- und Wasserfach. Gas - Erdgas*, vol. 138, no. 2, pp. 116–123, 1997.
- [39] M. Ziabasharhagh and A. Mohammadi, "Numerical Simulation of Combustion in Porous Media", in *Numerical Simulation - From Theory to Industry*, InTechOpen, 2012.
- [40] S. Ausmeier, F. Issendorff, M. Altendorfner, and A. Delgado, "NO_x-Reduktion in Kraftwerksgasturbinen mittels Porenbrennern", 41. Kraftwerkstechnisches Kolloquium 2009 Sichere und Nachhalt. Energieversorgung, Dresden, 2009.
- [41] M. Weclas, "Potential of Porous-Media Combustion Technology as Applied to Internal Combustion Engines", *J. Thermodyn.*, vol. 2010, 2010.
- [42] W. M. Mathis and J. L. Ellzey, "Flame stabilization, operating range, and emissions for a methane/air porous burner", *Combust. Sci. Technol.*, vol. 175, pp. 825–839, 2003.
- [43] F. J. Weinberg, "Combustion temperature - the future?", *Nature*, vol. 41, pp. 233–239, 1971.
- [44] Promeos GmbH, "promeos® – Die Quelle energieeffizienter Wärmebehandlung!", 2014. [Online]. Available: <http://www.promeos.com/>.
- [45] M. Maestri, A. Beretta, G. Groppi, E. Tronconi, and P. Forzatti, "Comparison among structured and packed-bed reactors for the catalytic partial oxidation of CH₄ at short contact times", *Catal. Today*, vol. 105, pp. 709–717, 2005.
- [46] S. Ali Shahamiri and I. Wierzbza, "Modeling the reactive processes within a catalytic porous medium", *Appl. Math. Model.*, vol. 35, pp. 1915–1925, 2011.

- [47] M. Toledo and C. Rosales, “Hybrid Filtration Combustion”, in *Hydrogen Energy – Challenges and Perspectives*, InTechOpen, 2012.
- [48] M. Toledo, K. Utria, F. González, J. Zúñiga, and A. Saveliev, “Hybrid filtration combustion of natural gas and coal”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 8, pp. 6942–6948, 2012.
- [49] S. Caro, D. Torres, and M. Toledo, “Syngas production from residual biomass of forestry and cereal plantations using hybrid filtration combustion”, *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 40, pp. 2568–2577, 2015.
- [50] E. A. Salgansky, V. M. Kislov, S. V. Glazov, A. F. Zholudev, and G. B. Manelis, “Filtration Combustion of a Carbon-Inert Material System in the Regime with Superadiabatic Heating”, *Combust. Explos. Shock Waves*, vol. 44, no. 3, pp. 273–280, 2008.
- [51] P. Gentillon and M. Toledo, “Hydrogen and syngas production from propane and polyethylene”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 22, pp. 9223–9228, 2013.
- [52] M. Toledo, E. Vergara, and A. V. Saveliev, “Syngas production in hybrid filtration combustion”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, pp. 3907–3912, 2011.
- [53] O. Pickernäcker, K. Pickernäcker, K. Wawrzinek, D. Trimis, W. E. C. Pritzkow, C. Müller, P. Goedtke, U. Papenburg, J. Adler, G. Standke, H. Heymer, W. Tauscher, F. Jansen, “Innovative ceramic materials for porous-medium burners II”, *International Ceramic Review*, vol. 48, no. 6, pp. 424–434, 1999.
- [54] V. Jovicic, C. Niehaus, A. Zbogar-Rasic, and A. Delgado, “Spektroskopische Untersuchung und Charakterisierung der Nah-Infrarot (NIR) Strahlung eines volumetrisches keramisches Porenbrenners”, *GALA Proc. der 22. GALA-Fachtagung “Lasermethoden der Strömungsmesstechnik”*, 2014.
- [55] S. Caro and M. Toledo, “Efectos del cracking catalítico en la producción de hidrógeno y gas de síntesis en un reactor poroso inerte”, *XI Congreso Iberoamericano de Ingeniería Mecánica*, Argentina, 2013.
- [56] M. K. Drayton, A. V Saveliev, L. A. Kennedy, A. A. Fridman, Y. D. Li, “Syngas production using superadiabatic combustion of ultra-rich methane-air mixtures”, *Symposium (International) on Combustion*, vol. 27, no. 1, pp. 1361–1367, 1998.

- [57] L. A. Kennedy, J. P. Bingue, A. V. Saveliev, A. A. Fridman, and S. I. Foutko, "Chemical structures of methane-air filtration combustion waves for fuel-lean and fuel-rich conditions", *Proc. Combust. Inst.*, vol. 28, no. 1, pp. 1431–1438, 2000.
- [58] J. P. Bingue, A. V. Saveliev, A. A. Fridman, and L. A. Kennedy, "Hydrogen production in ultra-rich filtration combustion of methane and hydrogen sulfide", *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 27, no. 6, pp. 643–649, 2002.
- [59] J. R. Howell, M. J. Hall, and J. L. Ellzey, "Combustion of hydrocarbon fuels within porous inert media", *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 22, no. 2, pp. 121–145, 1996.
- [60] M. Toledo, V. Bubnovich, A. Saveliev, and L. A. Kennedy, "Hydrogen production in ultrarich combustion of hydrocarbon fuels in porous media", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 4, pp. 1818–1827, 2009.
- [61] S. Jugjai, N. Wongpanit, T. Laoketkan, and S. Nokkaew, "The combustion of liquid fuels using a porous medium", *Exp. Therm. Fluid Sci.*, vol. 26, pp. 15–23, 2002.
- [62] M. A. Mujeebu, M. Z. Abdullah, M. Z. A. Bakar, A. A. Mohamad, and M. K. Abdullah, "A review of investigations on liquid fuel combustion in porous inert media", *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 35, pp. 216–230, 2009.
- [63] M. Kaplan and M. J. Hall, "The Combustion of Liquid Fuels within a Porous Media Radiant Burner", *Exp. Therm. Fluid Sci.*, vol. 11, pp. 12–20, 1995.
- [64] M. J. Dixon, I. Schoegl, C. B. Hull, and J. L. Ellzey, "Experimental and numerical conversion of liquid heptane to syngas through combustion in porous media", *Combust. Flame*, vol. 154, pp. 217–231, 2008.
- [65] C. B. Hull, "Numerical Simulation of Conversion of n-Heptane to Hydrogen in an Inert Porous Medium", *Tesis de Master*, The University of Texas at Austin, 2007.
- [66] M. R. Henneke and J. L. Ellzey, "Modeling of filtration combustion in a packed bed", *Combust. Flame*, vol. 117, no. 4, pp. 832–840, 1999.
- [67] M. Chaos, A. Kazakov, Z. Zhao, and F. L. Dryer, "A high-temperature chemical kinetic model for primary reference fuels", *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 39, no. 7, pp. 399–414, 2007.

- [68] F. Durst, M. Keppler, and M. Weclas, “Air-assisted nozzle applied to very compact, ultra-low emission porous medium oil-burner”, Proc. Third Work. Spray 97, Lampoldshausen, 1997.
- [69] J. R. Howell, M. J. Hall, and J. L. Ellzey, “Combustion of hydrocarbon fuels within porous inert media”, Prog. Energy and Combust. Sci., vol. 22, pp. 121–145, 1996.
- [70] S. Vijaykant and A. K. Agrawal, “Liquid fuel combustion within silicon-carbide coated carbon foam”, Exp. Thermal and Fluid Science, vol. 32, pp. 117–125, 2007.
- [71] C. J. Tseng and J. R. Howell, “Combustion of liquid fuels in porous radiant burner”, Combust. Sci. Technol., vol. 112, pp. 141–161, 1996.
- [72] T. K. Kayal and M. Chakravarty, “Combustion of liquid fuel inside inert porous media: an analytical approach”, Int. J. Heat Mass Transf., vol. 48, no. 2, pp. 331–339, 2005.
- [73] Z. Al-Hamamre, S. Deizinger, A. Mach, F. von Issendorff, and D. Trimis, “Thermal Partial Oxidation of Diesel in Porous Reactors for Synthesis Gas Production”, Clean Air, vol. 7, pp. 391–407, 2006.
- [74] H. Curran, P. Gaffuri, W. Pitz, and C. K. Westbrook, “A comprehensive modeling study of n-heptane oxidation”, Combust. Flame, vol. 114, pp. 149–177, 1998.
- [75] G. Carmona, “Estudio experimental de la producción de gas de síntesis mediante la oxidación parcial de petróleo diésel”, Memoria para el título de Ingeniero Civil Mecánico, Universidad Técnica Federico Santa María, 2011.
- [76] R. Cisternas, “Diseño e implementación de reactor poroso para la generación de syngas a partir de la oxidación parcial de petróleo pesado”, Memoria para el título de Ingeniero Mecánico Industrial, Universidad Técnica Federico Santa María, 2013.
- [77] J. Garrido, “Estudio Experimental del proceso de oxidación parcial de petróleo pesado con adición de vapor de agua”, Memoria para el título de Ingeniero Civil Mecánico, Universidad Técnica Federico Santa María, 2013.
- [78] M. Toledo, F. Infante, S. Caro, J. Gómez, and F. Gracia, “Producción de hidrogeno y gas de síntesis mediante la oxidación parcial de petróleo pesado en un reactor de medio poroso”, XIX Congreso Chileno de Ingeniería Química, 2014.

- [79] F. Infante, “Modelación numérica de la producción de hidrogeno y gas de síntesis mediante la oxidación parcial de petróleo pesado N°6”, Tesis de Magíster, Universidad Técnica Federico Santa María, 2015.
- [80] M. Toledo, “Estudio Teórico-Computacional de la Combustión Superadiabática en Medios Porosos Inertes”, Tesis de Doctorado, Universidad de Santiago de Chile, 2005.
- [81] M. Çinar, L. M. Castanier, and A. R. Kavscek, “Combustion kinetics of heavy oils in porous media”, *Energy & Fuels*, vol. 23, no. 8, pp. 4438–4450, 2011.
- [82] M. Çinar, “Kinetics of Crude-oil combustion in porous media interpreted using isoconversional methods”, Tesis de Doctorado, Stanford University, 2011.
- [83] S. Ángel, “Desarrollo experimental del proceso de oxidación parcial de petróleo pesado con y sin uso de cracking catalítico”, Memoria (en desarrollo a la fecha) para el título de Ingeniero Civil Mecánico, Universidad Técnica Federico Santa María, 2015.
- [84] A. Primo and H. Garcia, “Zeolite as catalysts in oil refining”, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 22, pp. 7548–7561, 2014.
- [85] R. Sadeghbeigi, “Fluid Catalytic Cracking Handbook”, 2nd edition. Houston, TX: Gulf Professional Publishing, 2000.
- [86] C. L. Hemler and L. Smith, “UOP Fluid Catalytic Cracking Process”, in *Handbook of Petroleum Refining Processes*, New York: McGraw Hill Professional Publishing, p. 848, 2004.
- [87] D. Wallenstein and R. H. Harding, “The Dependence of ZSM-5 Additive Performance on the Hydrogen-Transfer Activity of the REUSY Base Catalyst in Fluid Catalytic Cracking”, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 214, pp. 11–29, 2001.
- [88] W.-C. Cheng, G. Kim, a. W. Peters, X. Zhao, K. Rajagopalan, M. S. Ziebarth, and C. J. Pereira, “Environmental Fluid Catalytic Cracking Technology”, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, vol. 40, no. 1–2, pp. 39-79, 1998.
- [89] M. C. N. a. de Carvalho, E. Morgado, H. S. Cerqueira, N. S. de Resende, and M. Schmal, “Behavior of Fresh and Deactivated Combustion Promoter Additives”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, no. 12, pp. 3133–3136, 2004.

- [90] T. F. Degnan, G. K. Chitnis, and P. H. Schipper, "History of ZSM-5 fluid catalytic cracking additive development at Mobil", *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 35–36, pp. 245–252, 2000.
- [91] T. Blasco, A Corma, and J. Martineztriguero, "Hydrothermal stabilization of ZSM-5 catalytic-cracking additives by phosphorus addition", *J. Catal.*, vol. 237, no. 2, pp. 267–277, 2006.
- [92] G. Caeiro, P. Magnoux, J. M. Lopes, F. R. Ribeiro, S. M. C. Menezes, a. F. Costa, and H. S. Cerqueira, "Stabilization effect of phosphorus on steamed H-MFI zeolites", *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 314, no. 2, pp. 160–171, Nov. 2006.
- [93] D. M. Stockwell and C. P. Kelkar, "Reduction of additives NO_x emissions from FCCU regenerators with Additives", *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 149, pp. 177–188, 2004.
- [94] R. Roncolatto, M. J. Cardoso, Y. L. Lam, and M. Schmal, "FCC SO_x Additives Deactivation", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, pp. 2646–2650, 2006.
- [95] E. T. Habib Jr, X. Zhao, G. Yaluris, W. C. Cheng, L. T. Boock, and J. P. Gilson, "Advances in Fluid Catalytic Cracking", in *Zeolites for Cleaner Technologies*, Vol. 3 of Catalytic Science Series, London: Imperial College Press, pp. 105–130, 2002.
- [96] C. E. Housecroft, "Inorganic Chemistry", 2nd edition. Pearson, 2012.
- [97] M. Guisnet and N. S. Gnep, "Aromatization of short chain alkanes on zeolite catalysts", *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 89, no. 1, pp. 1–30, 1992.
- [98] A. Gusev, A. Psarras, M. Papapetrou, D. Iatridis, E. Heliopoulou, and A. A. Lappas, "Temperature effect on deactivation of ZSM-5 additives in FCC process", 10th Greek Congress of Chemical Engineering, 2015.
- [99] S. Bhatia, J. Beltramini, and D. D. Do, "Deactivation of Zeolite Catalysts", *Catal. Rev. Sci. Eng.*, vol. 31, no. 4, pp. 431–480, 1989.
- [100] H. S. Cerqueira, G. Caeiro, L. Costa, and F. Ramôa Ribeiro, "Deactivation of FCC catalysts", *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 292, no. 1–2, pp. 1–13, 2008.
- [101] J. Montgomery, "The Grace Davison Guide to Fluid Catalytic Cracking - Part One", Baltimore, MD.: W.R. Grace & Co, 1993.
- [102] C. H. Bartholomew and R. J. Farrauto, "Fundamentals of Industrial Catalytic Processes", 2nd edition. Hoboken, NJ: Wiley-AIChE, 2005.

- [103] U. A. Sedran, “Laboratory Testing of FCC Catalysts and Hydrogen Transfer Properties Evaluation”, *Catal. Rev.*, vol. 36, pp. 405–431, 1994.
- [104] R. K. Schiller, “Grace Davidson’s GENESIS Catalyst Systems Provide Refiners the Flexibility to Capture Economic Opportunities”, *Catalagram*, No. 107, W.R. Grace & Co., 2010.
- [105] R. K. Schiller, D. Farmer, and L. Langan, “The GENESIS Catalyst System”, *Catalagram*, No. 102, W.R. Grace & Co., 2007.
- [106] V. Bubnovich and M. Toledo, “Analytical modelling of filtration combustion in inert porous media”, *Applied Thermal Engineering*, vol. 27, pp. 1144–1149, 2007.
- [107] G. Brenner, K. Pickernäcker, O. Pickernäcker, D. Trimis, K. Wawrzinek, and T. Weber, “Numerical and experimental investigation of matrix-stabilized methane/air combustion in porous inert media”, *Combust. Flame*, vol. 123, no. 1–2, pp. 201–213, 2000.
- [108] K. M. Watson and E. F. Nelson, “Improved methods for approximating critical and thermal properties of petroleum fractions”, *Ind. Eng. Chem.*, vol. 25, no. 8, pp. 880–887, 1933.
- [109] C. S. Cragoe, “Thermal properties of petroleum products”, 1929.
- [110] O. Levenspiel, “Chemical Reaction Engineering”, 3rd edition, New York: John Wiley & Sons, 1999.
- [111] J. Warnatz, U. Maas, and R. W. Dibble, “Combustion”, 4th edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.
- [112] E. Lee and F. R. Groves, “Mathematical model of the fluidized bed catalytic cracking plant”, *Trans. Soc. Comp. Sim.*, vol. 2, pp. 219–236, 1985.
- [113] Y. T. Shah, G. P. Huling, J. A. Paraskos, and J. D. McKinney, “A Kinematic Model for an Adiabatic Transfer Line Catalytic Cracking Reactor”, *Ind. Eng. Chem Proc. Des. Dev.*, vol. 16, no. 1, pp. 89–94, 1977.
- [114] W.R. Grace & Co., “Análisis de performance e-cat Refinería Aconcagua - Diciembre 2013”, 2014.
- [115] S. R. Turns, “An Introduction to Combustion: Concepts and Applications”, 2nd edition, McGraw-Hill Higher Education, 2000.

- [116] L. Goldsworthy, “Computational Fluid Dynamics Modelling of Residual Fuel Oil Combustion in the Context of Marine Diesel Engines”, *Int. J. Engine Res.*, vol. 7, no. 2, pp. 181–99, 2006.
- [117] V. Garaniya, “Modelling of Heavy Fuel Oil Spray Combustion using Continuous Thermodynamics”, *Tesis de Doctorado*, University of Tasmania, 2009.
- [118] P. A. Glaude, R. Fournet, R. Bournaceur, and M. Moliere, “Adiabatic flame temperature from biofuels and fossil fuels and derived effect on NOx emissions”, *Fuel Process. Technol.*, vol. 91, pp. 229–235, 2010.
- [119] C. K. Westbrook, W. J. Pitz, H. O., H. J. Curran, and E. J. Silke, “A Detailed Chemical Kinetic Reaction Mechanism for n-Alkane Hydrocarbons from n-Octane to n-Hexadecane”, *Combust. Flame*, vol. 156, no. 1, pp. 181–199, 2009.
- [120] H. Wang, Y. Ra, M. Jia, and R. D. Reitz, “Development of a Reduced n-dodecane-PAH Mechanism and its Application for n-dodecane Soot Predictions”, *Fuel*, vol. 136, pp. 25–36, 2014.
- [121] Y. Pei, M. Mehl, W. Liu, T. Lu, W. J. Pitz, and S. Som, “A Multi-Component Blend as a Diesel Fuel Surrogate for Compression Ignition Engine Applications”, *J. Eng. Gas Turbines Power*, vol. GTP-15–105, 2015.
- [122] M. B. Luong, Z. Luo, T. F. Lu, S. H. Chung, and C. S. Yoo, “Direct numerical simulations of the ignition of lean primary reference fuel/air mixtures under HCCI condition”, *Combust. Flame*, vol. 160, no. 10, pp. 2038–2047, 2013.
- [123] X. Y. Zhou and J. C. F. Pereira, “Comparison of four combustion models for simulating the premixed combustion in inert porous media”, *Fire and Materials*, vol. 22, pp. 187–197, 1998.
- [124] Z. Luo, S. Som, S. M. Sarathy, M. Plomer, W. J. Pitz, D. E. Longman, and T. F. Lu, “Development and Validation of an n-Dodecane Skeletal Mechanism for Diesel Spray-Combustion Applications”, *Combust. Theory Model.*, vol. 18, no. 2, pp. 187–203, 2014.
- [125] T. Lu and C. K. Law, “Linear time reduction of large kinetic mechanisms with directed relation graph: n-Heptane and iso-octane”, *Combust. Flame*, vol. 14, pp. 24–36, 2006.

- [126] C. K. Westbrook and F. L. Dryer, “Simplified Reaction Mechanisms for the Oxidation of Hydrocarbon Fuels in Flames”, *Combust. Sci. Technol.*, vol. 27, pp. 31–43, 1981.
- [127] B. N. Datta, “Numerical Linear Algebra and Applications”, 2nd edition. SIAM, 2010.

ANEXO A

```
program tesisFO6cat                                !by Sebastián Caro
  implicit none
  integer, parameter:: np=4

  real (kind=np), allocatable, dimension(:)::P,Q,x,rog,rogs,wf,wfs,wox,woxs
  real (kind=np), allocatable, dimension(:)::ts,tss,tg,tgs,u,wco2,wh2o,wh2
  real (kind=np), allocatable, dimension(:)::wco,hc,condsef,rf,cpg,cps
  real (kind=np), allocatable, dimension(:)::amu,beta,ags,pmf,ak,ea,condsol
  real (kind=np), allocatable, dimension(:)::condg,rvt,yfco2,yfco,yfh2o,yfh2
  real (kind=np), allocatable, dimension(:)::yfn2,wn2,wo2,yfo2,yffs,xf,convcc
  real (kind=np), allocatable, dimension(:)::convx,yco2,yco,yh2,yn2,xo20,xn20
  real (kind=np), allocatable, dimension(:)::yfrcc,yc7h16rcc,yc7h8rcc,yn2rcc
  real (kind=np), allocatable, dimension(:)::yc4h10rcc,yo2rcc,xf0cc,xc4h100
  real (kind=np), allocatable, dimension(:)::xc3h80,xc7h80,xc7h160,pmoltcc
  real (kind=np), allocatable, dimension(:)::yc3h8rcc,yfc7h16,yfc7h8,yfc4h10
  real (kind=np), allocatable, dimension(:)::yfc3h8,yh2o,etha
  real (kind=np)::lt,dtu,trans,por,emi,dp,ros,roef,sigma,molt,phi,dx,dd,dt
  real (kind=np)::rog0,u0,tign,ho,wox0,wn0,wf0,ct,pr,re,supgs,hgs,ugm,rogm
  real kind=np)::cpgm,betam,vt,coq,tgm,xm,xsm,t0,rosef,condsefm,cpsm,a,b,c
  real (kind=np)::ufc,ufc2,pmco2,pmco,pmh2o,pmh2,pmo2,h,a1,a2,a4,dco2,dco,d
  real (kind=np): :dh2o,dh2,do2,mo21,mo22,mo24,mc11,mc23,mh2o1,mco22,mco2
  real (kind=np)::mh2o2,mco24,mco4,mh2o4,porcentaje,es,er,kp500,kp1000,nco2
  real (kind=np)::nco,nh2o,nh2,xr,x1,x2,li,ls,ak1,ea1,hc1,ak2,ea2,hc2,ak0,ea0
  real (kind=np)::hc0,ppp,qqq,rrr,aaa1,bbb1,ccc1,ddd1,eee1,pmf0,pmf1,pmf2,f0
  real (kind=np)::f1,f2,b1,c1,d1,e1,b2,c2,d2,e2,cc,hh,cc1,hh1,cc2,hh2,b3,c3, per
  real (kind=np)::d3,e3,vco2,vco,vh2o,vh2,co2,co,h2o,h2,pf,po2,xxf,yyf,kpe
  real (kind=np)::arx,brx,mo2,mh2o,mh2,mco,moltp,pmolt,pn2r,xxfcc,yyfcc
  real (kind=np)::pmoltp,pco2,pco,ph2o,ph2,pn2,raiz,pmn2,mn2,dn2,win2,deact
  real (kind=np)::xn2r,xf0,yf,yn2r,yo2,xh2o,xco2,xco,xh2,xn2,xo201,phicc
  real (kind=np)::xn201,m1,m3,m4,m5,n1,n3,n4,n5,ak3,ak4,ak5,ea3,ea4,ptreact
  real (kind=np)::ea5,hc3,hc4,hc5,pmc7h16,pmc7h8,pmc3h8,pmc4h10,akcc,eacc
  real (kind=np)::tgmax,xdeactr,crack,hfcc,tempmax
  integer::i,j,n,nt,nn,k,k1,ni,nf,iter,imax,xdeact,xtempmax
  k=2001                                !number of nodes
  allocate(P(k))
  allocate(Q(k))
  allocate(x(k))
  allocate(rog(k))
  allocate(rogs(k))
  allocate(wf(k))
  allocate(wfs(k))
  allocate(wox(k))
```

allocate(woxs(k))
allocate(ts(k))
allocate(tss(k))
allocate(tg(k))
allocate(tgs(k))
allocate(u(k))
allocate(wco2(k))
allocate(wh2o(k))
allocate(wh2(k))
allocate(wco(k))
allocate(condsef(k))
allocate(rf(k))
allocate(cps(k))
allocate(cpg(k))
allocate(amu(k))
allocate(beta(k))
allocate(ags(k))
allocate(condg(k))
allocate(pmf(k))
allocate(ak(k))
allocate(ea(k))
allocate(hc(k))
allocate(rvt(k))
allocate(yfco2(k))
allocate(yfco(k))
allocate(yfh2o(k))
allocate(yfh2(k))
allocate(condsol(k))
allocate(yfn2(k))
allocate(wn2(k))
allocate(wo2(k))
allocate(yfo2(k))
allocate(yffs(k))
allocate(convcc(k))
allocate(convx(k))
allocate(yco2(k))
allocate(yco(k))
allocate(yh2(k))
allocate(yn2(k))
allocate(xo20(k))
allocate(xn20(k))
allocate(yfrcc(k))
allocate(yc7h16rcc(k))
allocate(yc7h8rcc(k))
allocate(yn2rcc(k))

```

allocate(yc4h10rcc(k))
allocate(yo2rcc(k))
allocate(xf0cc(k))
allocate(xc4h100(k))
allocate(xc3h80(k))
allocate(xc7h80(k))
allocate(xc7h160(k))
allocate(pmoltcc(k))
allocate(yc3h8rcc(k))
allocate(yh2o(k))
allocate(yfc7h8(k))
allocate(yfc4h10(k))
allocate(yfc3h8(k))
allocate(yfc7h16(k))
allocate(etha(k))

```

```
open(unit=1,file='resultss.txt')
```

```

lt=0.53          !length of the reactor (m)
dtu=0.21         !diameter of the reactor (m)
trans=0.38       !alumina spheres transmisivity [-]
t0=300          !Initial temperature of the system [K]
por=0.44         !porosity [-]
emi=0.45        !alumina emissivity [-]
ros=3960.       !density of alumina [kg/m^3]
rosef=(1.-por)*ros !effective density of the alumina spheres [kg/m^3]
h=10.           !Convection heat transfer coefficient [W/m^2 K], quartz tube
sigma=5.67e-08  !Stefan-boltzmann constant [W/m^2 K^4]
u0=0.124        !filtration velocity [m/s]
dp=0.006        !alumina spheres diameter [m]
amu=0.001       !Fuel viscosity [kg/ms]

```

```
!molecular weights of species
```

```

pmco2=44.01     !CO2 molecular weight [g/mol]
pmco=28.011     !CO molecular weight [g/mol]
pmh2o=18.02     !H2O molecular weight [g/mol]
pmh2=2.0159     !H2 molecular weight [g/mol]
pmo2=31.999     !O2 molecular weight [g/mol]
pmn2=28.013     !N2 molecular weight [g/mol]
pmf0=170        !C12H26 molecular weight [g/mol] - FO6 Surrogate
pmc7h16=100     !C7H16 molecular weight [g/mol]
pmc7h8=92       !C7H8 molecular weight [g/mol]
pmc3h8=44       !C3H8 molecular weight [g/mol]
pmc4h10=58      !C4H10 molecular weight [g/mol]
pmf=pmf0

```

```

!density of gases
dco2=0.001842      !CO2 density @ standard conditions [g/cm^3]
dco=0.001145       !CO density @ standard conditions [g/cm^3]
dh2o=0.000596      !H2O density @ standard conditions [g/cm^3]
dh2=0.0000852      !H2 density @ standard conditions [g/cm^3]
do2=1.354           !O2 density @ standard conditions [kg/m^3]
dn2=1.251           !N2 density @ standard conditions [kg/m^3]

k1=k-1              !number of finite differences (-)
dx=lt/k1             !length of the finite differences (m)
    dt=0.01          !time step (s)
    x(1)=0.           !starting point of the domain
do i=2,k              !discretization of the domain
    x(i)=x(i-1)+dx
end do

write(*,*)'Equivalence ratio (range: [1,3]):'
!range for real values of the square root
read(*,*)phi
write(*,*)

xxf=12                !carbon/mole of fuel - for C12H26
yyf=26                !hydrogen/mole of fuel - for C12H26
kpe=1.443             !Turns - Kp @ 1000 K chosen as representative
arx=(xxf+yyf/4)/phi
mo2=arx               !'mole' O2 in the reactants
raiz=sqrt((2*arx*(kpe-1)+xxf+yyf/2)**2-4*kpe*(kpe-1)*&
    &(2*arx*xxf-xxf**2))
brx=(2*arx*(kpe-1)+xxf+yyf/2-raiz)/(2*kpe-2)
mco2=brx              !'mole' CO2 in the products
mco=xxf-brx           !'mole' CO in the products
mh2o=2*arx-brx-xxf     !'mole' H2O in the products
mh2=-2*arx+brx+xxf+yyf/2 !'mole' H2 in the products
mn2=3.76*arx           !'mole' N2 in the reactants/products

!initial value/mass fraction of fuel in the reactants
xo201=pmo2*arx/(pmf0*1.0+pmo2*arx+pmn2*arx*3.76)
!initial value/mass fraction of nitrogen in the reactants
xn201=pmn2*arx*3.76/(pmf0*1.0+pmo2*arx+pmn2*arx*3.76)
!initial value/mass fraction of oxygen in the reactants
xf0=1*pmf0/(pmf0*1.0+pmo2*arx+pmn2*arx*3.76)

!density - Ideal gas considering only gaseous phase of fuel at high temp. [kg/m3]
rog0=((pmf0*xf0+pmo2*xo201+pmn2*xn201)/22.4)*273.15/t0

```

```

pmolt=1+4.76*arx      !Initial total mole in the reactants
yf=1/pmolt            !Fuel molar fraction in the reactants [-]
yn2r=3.76*arx/pmolt   !N2 molar fraction in the reactants [-]
yo2=1*arx/pmolt       !O2 molar fraction in the reactants [-]

!n-C12H26 kinetic parameters (n-dodecane)
ak0=2.0e+09           !Frecuency factor [1/s]
ea0=1.65e+05          !Activation energy [J/mol] !1.9e+05
hc0=7.5e+06           !Combustion Heat [J/mol]

!Catalytic cracking kinetic parameters
akcc=9.6e+05          !Frecuency factor [1/s]
eacc=101500           !Activation energy [J/mol]
hfcc=506000*pmf0      !Heat of reaction [J/mol]

!n-C7H16 kinetic parameters (n-heptane)
ak1=5.1e+11           !Frecuency factor [1-m-n/s]
ea1=15098*8.314       !Activation energy [J/mol]
hc1=4465800           !Combustion Heat [J/mol]
m1=0.25               ![-]
n1=1.5                ![-]

!C7H8 kinetic parameters (toluene)
ak3=1.6e+11           !Frecuency factor [1-m-n/s]
ea3=15098*8.314       !Activation energy [J/mol]
hc3=3734188           !Combustion Heat [J/mol]
m3=-0.1               ![-]
n3=1.85               ![-]

!C3H8 kinetic parameters (propane)
ak4=8.6e+11           !Frecuency factor [1-m-n/s]
ea4=15098*8.314       !Activation energy [J/mol]
hc4=2044200           !Combustion Heat [J/mol]
m4=0.1               ![-]
n4=1.65               ![-]

!C4H10 kinetic parameters (butane)
ak5=7.4e+11           !Frecuency factor [1-m-n/s]
ea5=15098*8.314       !Activation energy [J/mol]
hc5=2659300           !Combustion Heat [J/mol]
m5=0.15              ![-]
n5=1.6                ![-]

do i=1,k !inital conditions
  rog(i)=rog0
  rogs(i)=rog0
  P(i)=0.
  Q(i)=0.
  beta(i)=100. !heat losses

```

```

        ts(i)=t0
        tss(i)=t0
        tg(i)=t0
        tgs(i)=t0
        ak(i)=ak0
        ea(i)=ea0
        hc(i)=hc0

!Alumina specific heat [J/kgK]
cps(i)=29.567+2.61177*ts(i)-0.00171*(ts(i)**2)+3.382e-07*(ts(i)**3)
!Thermal conductivity of alumina [J/mKs]
condsol(i)=(-0.21844539+0.00174653*ts(i)+8.2266e-8*ts(i)**2)
!effective thermal conductivity
condsef(i)=(1-por)*condsol(i)+32*por*sigma*dp*ts(i)**3/(9*(1.-por))
!Fuel oil specific heat [J/kgK]
cpg(i)=(524.882+1.1486354*(ts(i)-273.15))*(1000/pmf(i))
!Fuel oil thermal conductivity [J/mKs]
condg(i)=(0.071164-(0.00003844*(ts(i)-273.15)))*(10/6)

wf(i)=1.
wfs(i)=1.
wox(i)=xo201
woxs(i)=xo201
u(i)=u0
end do

ni=INT(k1/8)           !initial position for ignition zone
nf=INT(2*k1/8)         !final position for ignition zone
tign=1000              !Ignition temperature [K]
do i=ni,nf
        ts(i)=tign
end do
xm=x(ni)
nt=1

write(*,*)
write(*,*)"Time (min):"
read(*,*)per
nn=(per*60)/dt
ho=0
n=0

do while (n<nn)
        ho=ho+dt
        n=n+1

```

```

pmf=pmf0
ak=ak0
ea=ea0
hc=hc0

convcc=0
xdeactr=0
do i=k,1,-1
    If(ts(i)>1000)then          !deactivation of catalyst
        xdeact=i
    end if
end do

do i=1,k
    convx(i)=(dx*akcc*exp(-eacc/(8.314*ts(i))))/(u0)
    If (i>xdeact) then
        convx(i)=0
    end if
    convcc(i)=convcc(i-1)+convx(i)
    If(convcc(i)>1) then !convcc(i)>1 is nonsense
        convcc(i)=1
    end if
end do

do i=1,k
    xxf=12
    yyf=26
    xxfcc=12      !carbon/mole of fuel
    yyfcc=26      !hydrogen/mole of fuel
    phicc=phi
    etha(i)=754884.0/378163.0
    arx=(xxfcc+yyfcc/4)/phicc
    mo2=arx          !'mole' O2 in the reactants
    raiz=sqrt((2*arx*(kpe-1.0)+xxfcc+yyfcc/2.0)**2-4.0*kpe*(kpe&
    &-1.0)*(2.0*arx*xxfcc-xxfcc**2.0))
    brx=(2.0*arx*(kpe-1.0)+xxfcc+yyfcc/2.0-raiz)/(2.0*kpe-2.0)
    mco2=brx          !'mole' CO2 in the products
    mco=xxfcc-brx      !'mole' CO in the products
    mh2o=2*arx-brx-xxfcc !'mole' H2O in the products
    mh2=-2*arx+brx+xxfcc+yyfcc/2    !'mole' H2 in the products
    mn2=3.76*arx        !'mole' N2 in the reactants and products

    !molar fractions for the products
    moltp=mco2+mco+mh2o+mh2+mn2
    yco2(i)=mco2/moltp

```

```

yco(i)=mco/moltp
yh2o(i)=mh2o/moltp
yh2(i)=mh2/moltp
yn2(i)=mn2/moltp

```

```

!Mass fractions for the products
pmoltp=mco2*pmco2+mco*pmco+mh2o*pmh2o+mh2*pmh2+mn2*pmn2
xco2=mco2*pmco2/pmoltp
xco=mco*pmco/pmoltp
xh2o=mh2o*pmh2o/pmoltp
xh2=mh2*pmh2/pmoltp
xn2r=mn2*pmn2/pmoltp

```

```

ptreact=pmf0*(1-convcc(i))+etha(i)*(convcc(i)/9678.0)*(6565.0*(&
&65.0*pmc7h16+10.0*pmc7h8)/75.0+3113.0*0.5*(pmc3h8+pmc4h10))+&
&pmo2*arx+pmn2*arx*3.76
!initial value/mass fraction of oxygen in the reactants
xo20(i)=pmo2*arx/ptreact
!initial value/mass fraction of nitrogen in the reactants
xn20(i)=pmn2*arx*3.76/ptreact
!initial value/mass fraction of C12H26 in the reactants

```

```

xf0cc(i)=1*(1-convcc(i))/ptreact
xc7h160(i)=etha(i)*(convcc(i)/9678.0)*6565.0*65.0*pmc7h16/&
&(ptreact*75.0)
xc7h80(i)=etha(i)*(convcc(i)/9678.0)*6565.0*10.0*pmc7h16/&
&(ptreact*75.0)
xc3h80(i)=etha(i)*(convcc(i)/9678.0)*3113.0*0.5*pmc3h8/ptreact
xc4h100(i)=etha(i)*(convcc(i)/9678.0)*3113.0*0.5*pmc4h10/ptreact
pmoltcc(i)=(1.0-convcc(i))+&
&etha(i)*convcc(i)*6565.0*65.0/(9678.0*75.0)+&
&etha(i)*convcc(i)*6565.0*2.0/(9678.0*15.0)+&
&etha(i)*convcc(i)*3113.0*0.5/(9678.0)+&
&etha(i)*convcc(i)*3113.0*0.5/(9678.0)+&
&4.76*arx !Initial total mole in the reactants

```

```

!C12H26 molar fraction in the reactants as a function of conversion [-]
yfrcc(i)=(1.0-convcc(i))/pmoltcc(i)
!C7H16 molar fraction in the reactans as a function of conversion [-]
yc7h16rcc(i)=1*etha(i)*convcc(i)*6565.0*65.0/(9678.0*75.0*&
&pmoltcc(i))
!C7H8 molar fraction in the reactans as a function of conversion [-]
yc7h8rcc(i)=1*etha(i)*convcc(i)*6565.0*2.0/(9678.0*15.0*&
&pmoltcc(i))
!C3H8 molar fraction in the reactans as a function of conversion [-]
yc3h8rcc(i)=1*etha(i)*convcc(i)*3113.0*0.5/(9678.0*pmoltcc(i))

```

```

!C4H10 molar fraction in the reactans as a function of conversion [-]
yc4h10rcc(i)=1*etha(i)*convcc(i)*3113.0*0.5/(9678.0*pmoltcc(i))

!N2 molar fraction in the reactants [-]
yn2rcc(i)=3.76*arx/pmoltcc(i)
!O2 molar fraction in the reactants [-]
yo2rcc(i)=1.0*arx/pmoltcc(i)

rog(i)=((((pmf0*xf0cc(i)+pmo2*xo20(i)+pmn2*xn20(i))/22.4)&
&*(273.15))/ts(i))
end do

P(2)=0.
Q(2)=t0

do i=2,k1 ! TDMA for energy conservation equation
  ct=rosef*cps(i)
  dd=2*dx
  a=((condg(i)+condg(i-1))/dd)+(rog(i)*cpg(i)*u(i)/dx)+&
    &(condsef(i)+condsef(i-1))/(dx*dd)
  b=(condg(i+1)+condg(i))/(dd*dx)+(condsef(i+1)+condsef(i))/(dx*dd)
  c=(rog(i)*cpg(i)/dt)+ct/dt+beta(i)+a+b
  crack=0
  if(ts(i)<1000 .AND. i<xtempmax)then !deactivation of catalyst
    crack=xf0cc(i)*wfs(i)*rog(i)*hfcc*akcc*exp(-
    eacc/(8.314*ts(i)))
  end if
  d=ts(i)*rog(i)*cpg(i)/dt+(ts(i)/por)+(1-convcc(i))&
    &*hc(i)*ak(i)*xf0cc(i)*wfs(i)*rog(i)*(exp(-ea(i)/&
    &(8.314*ts(i))))+convcc(i)*xf0cc(i)*wfs(i)*rog(i)*((6565.0/&
    9678.0)*((65.0/75.0)*ak1*hc1*((xc7h160(i)*wfs(i))**m1)*((&
    &xo20(i)*wfs(i))**n1)*exp(ea1/(8.314*ts(i)))+(2.0/15.0)*ak3*&
    &hc3*((xc7h80(i)*wfs(i))**m3)*((xo20(i)*wfs(i))**n3)*exp(-ea3/&
    &(8.314*ts(i))))+(3113.0/9678.0)*(0.5*ak4*hc4*((xc3h80(i)*&
    &wfs(i))**m4)*((xo20(i)*wfs(i))**n4)*exp(-ea4/(8.314*ts(i)))&
    +0.5*ak5*hc5*((xc4h100(i)*wfs(i))**m5)*((xo20(i)*wfs(i))&
    &**n5)*exp(-ea5/(8.314*ts(i)))))+ct*ts(i)/dt+t0*beta(i)-crack
  P(i+1)=b/(c-a*P(i))
  Q(i+1)=(a*Q(i)+d)/(c-a*P(i))
end do

ts(k)=Q(k)/(1.-P(k))

do i=k1,1,-1
  ts(i)=P(i+1)*ts(i+1)+Q(i+1)

```

```

end do

do i=1,k
cps(i)=(29.567+2.61177*ts(i)-0.00171*ts(i)**2+3.382e-07*ts(i)**3)
condsol(i)=(-0.21844539+0.00174653*ts(i)+8.2266e-8*ts(i)**2)
condsef(i)=((1-por)*condsol(i)+32*por*sigma*dp*ts(i)**3/(&
&(9*(1.-por)))
beta(i)=4*(h+emi*trans*sigma*((ts(i)**2)-(t0**2))*(ts(i)+t0))/dtu
end do

```

```

P(2)=0.
Q(2)=1.

```

```

do i=2,k1 !TDMA for fuel mass conservation
dd=rog(i)*2*dx
a=((condg(i)/cpg(i)+condg(i-1)/cpg(i-1))/dd+u(i))/dx
b=(condg(i)/cpg(i)+condg(i+1)/cpg(i+1))/(dd*dx)
c=1./dt+a+b+(1.0-convcc(i))*ak(i)*(exp(-ea(i)/(8.314*ts(i))))+&
&convcc(i)*((6565.0/9678.0)*((65.0/75.0)*ak1*((xc7h160(i)*&
&wfs(i)**m1)*((xo20(i)*wfs(i)**n1)*exp(-ea1/(8.314*ts(i)))+&
&(2.0/15.0)*ak3*((xc7h80(i)*wfs(i)**m3)*((xo20(i)*wfs(i)**n3&
&)*exp(-ea3/(8.314*ts(i))))+(3113.0/9678.0)*(0.5*ak4*((&
&xc3h80(i)*wfs(i)**m4)*((xo20(i)*wfs(i)**n4)*exp(-ea4/(8.314&
&*ts(i)))+0.5*ak5*((xc4h100(i)*wfs(i)**m5)*((xo20(i)*wfs(i)&
&***n5)*exp(-ea5/(8.314*ts(i)))))
d=wfs(i)/dt
P(i+1)=b/(c-a*P(i))
Q(i+1)=(a*Q(i)+d)/(c-a*P(i))
end do

```

```

wfs(k)=Q(k)/(1.-P(k))

```

```

do i=k1,1,-1
wfs(i)=P(i+1)*wfs(i+1)+Q(i+1)
end do

```

```

do i=1,k
yfco2(i)=(1.-wfs(i))*yco2(k)
yfco(i)=(1.-wfs(i))*yco(k)
yfh2o(i)=(1.-wfs(i))*yh2o(k)
yfh2(i)=(1.-wfs(i))*yh2(k)
yfn2(i)=(1.-wfs(i))*yn2(3)+wfs(i)*yn2rcc(k)
yfo2(i)=wfs(i)*yo2rcc(i)
yffs(i)=wfs(i)*yfrcc(i)

```

```

        yfc7h16(i)=wfs(i)*yc7h16rcc(i)
        yfc7h8(i)=wfs(i)*yc7h8rcc(i)
        yfc4h10(i)=wfs(i)*yc4h10rcc(i)
        yfc3h8(i)=wfs(i)*yc3h8rcc(i)
    end do

    do i=2,k
        rogs(i)=rog(i)*t0/ts(i)
        cpkg(i)=(524.882+1.1486354*(ts(i)-273.15))*(1000/pmf(i))
        amu(i)=(6.1868792597442e-10)
        condg(i)=(0.071164-(0.00003844*(ts(i)-273.15)))*(10/6)
        u(i)=u0*rog(i)/rogs(i)
        xf0cc(i)=wfs(i)*xf0cc(i)
    end do
    do i=1,k
        wf(i)=wfs(i)
        rog(i)=rogs(i)
        tg(i)=tgs(i)
        wox(i)=woxs(i)
    enddo

    if(n-nt==0) then !For maximum temperature
        tgm=t0
        do i=2,k
            if (ts(i)-tgm>0) then
                tgm=ts(i)
                xsm=x(i)
                cpkgm=cpkg(i)
                rogm=rog(i)
                ugm=u(i)
                betam=beta(i)
                condsefm=condsef(i)
                cpsm=cps(i)
            end if
        end do

        ufc=(xsm-xm)/(1000*dt)
        ufc2=((por*rogm*cpkgm)/(rosef*cpsm))*ugm*&
        &(1-(1/(1+(4*betam*(tign-t0)*exp(ea(i)/(8.314*tign)))/(por*&
        &rogm*hc(i)*ak(i)))))+ak(i)*condsefm/(4*ugm*rosef*cpsm*&
        &exp(ea(i)/(8.314*tign))))
        nt=nt+999
        xm=xsm
        print 40, ufc,ufc2,tgm,xsm
    end if

```

```

        tempmax=0
        do i=1,k
            if(ts(i)>tempmax)then
                tempmax=ts(i)
                xtempmax=i
            end if
        end do
    end do !end of time iterations

    write(1,*) '-----'
    write(1,20)

        do i=1,k
            write(1,30) x(i),ts(i),100*convcc(i),100*wf(i),beta(i)!100*yffs(i),&
                !&100*yfo2(i),100*yfn2(i),&

                !&100*yfc7h16(i),100*yfc7h8(i),100*yfc4h10(i),100*yfc3h8(i),&
                !&100*yfh2o(i),100*yfco2(i),100*yfco(i),100*yfh2(i)
        end do
!10  format('n=',I6,3x,'t=',F8.3,'s',3x,'ufc=',F10.7,'m/s',3x,'Tmax=',&
!      &F8.3,'K',3x,'Xm=',F6.4,'m')
20  format(5x,'x',10x,'T',11x,'convcc',6x,'wf',10x,'%ffs',8x,&
        & '%fo2',8x,'%fn2',8x,'%fc7h16',5x,'%fc7h8',6x,'%fc4h10',5x,&
        & '%fc3h8',6x,'%fh2o',7x,'%fco2',7x,'%fco',8x,'%fh2')
30  format(16(F10.4,2x))      !F10
40  format('Ufc=',F12.9,' [m/s]',8x,'Ufc2=',F12.9,' [m/s]',8x,'Tmax=',&
        &F10.5,' [K]',8x,'Xmax=',F10.5,' [m]')
end program

```