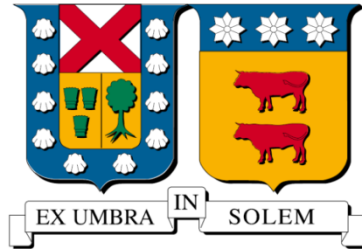


UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA
VALPARAÍSO – CHILE



“ANÁLISIS EXPERIMENTAL DEL USO DE
VAPOR DE AGUA EN UN REACTOR DE
FLUJO RECÍPROCO CON SUMINISTRO
SEPARADO DE AIRE Y COMBUSTIBLE PARA
LA GENERACIÓN DE GAS DE SÍNTESIS”

FELIPE JULIO EDUARDO CASTILLO PARRA

MEMORIA DE TITULACIÓN PARA OPTAR AL TÍTULO DE:
INGENIERO CIVIL MECÁNICO
MENCIÓN ENERGÍA.

PROFESOR GUÍA: DR. ING. MARIO TOLEDO T.
PROFESOR CORREFERENTE: DR. ING. HERNÁN OLGUÍN A.

ENERO – 2017

AGRADECIMIENTOS

En primera instancia me gustaría agradecer a todos aquellos profesores que han formado parte de mi formación académica y cognitiva, incentivando la curiosidad y el deseo de aprender y desafiarme constantemente, entiendo el aprendizaje no como el aprender formulas, números y datos, sino como un proceso continuo que nunca acaba hasta el final de los días.

A los distintos entrenadores que he tenido en los años en que he practicado distintas disciplinas, quienes me han entregado las habilidades de sobreponerme ante la adversidad y entregar lo mejor de mí en cada momento, aplicando no solo esto en el deporte, sino como una forma de ser que ya es parte intrínseca de mis aptitudes.

A mis amigos, quienes entregan el apoyo incondicional y con quienes junto a experiencias compartidas han desarrollado aptitudes que trascienden el aprendizaje tradicional, forjando lazos que perduran el tiempo y permiten un crecimiento personal.

Para terminar agradezco a los más importantes, mis hermanas Paz, Daniela y Javiera, mi cuñado Claudio, y mis padres Raúl y Sandra, quienes forman la base de todos mis logros, siendo un pilar fundamental en cada decisión pasada y venidera, y en quienes veo reflejado cada uno de los éxitos alcanzados. Quienes me han entregado las herramientas para afrontar los distintos desafíos que me proyecta la vida, dándome el coraje y las habilidades para ser capaz de alcanzar las estrellas.

DEDICATORIA

A mis padres

Hay hombres que luchan un día y son buenos.

Hay otros que luchan un año y son mejores.

Hay quienes luchan muchos años, y son muy buenos.

Pero los hay que luchan toda la vida: esos son los imprescindibles

Bertolt Brecht

RESUMEN

El presente trabajo de investigación desarrolla la utilización experimental de vapor de agua en un reactor de medios porosos inertes de flujo recíproco para la generación de gas de síntesis y está inserto en el marco del proyecto de colaboración con el “*Department of Combustion and Explosion of the Institute of Problems of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences (IPCP-RAS)*”.

Se estudian los perfiles de temperatura, velocidad del frente de combustión y porcentajes en fracciones molares de hidrógeno generado para relaciones de equivalencia de 2.0 y 2.3. Para el ensayo con $\phi=2$ y adición de vapor en una proporción igual al combustible empleado, se obtuvieron las mayores temperaturas promedio, como también la mayor tasa de conversión de metano en hidrógeno, siendo de 1017.6 °C y 18.1% respectivamente. Para el caso de la velocidad del frente de combustión, este tomo su mayor valor de 0.26924 mm/s para una relación de equivalencia $\phi=2.3$, adicionando vapor de agua en proporción 1.3 veces la tasa de combustible.

Se analizaron las tendencias del perfil térmico como de la tasa de conversión de hidrógeno al agregar vapor de agua en distintas proporciones (0.7, 1 y 1.3) respecto al flujo de combustible, manteniendo constante la relación de equivalencia de $\phi=2.3$, se observó un crecimiento en la tasa de conversión de 60.6%, 66.1% y 81.0% respectivamente respecto a la línea base, en cuanto a los cambios de temperatura promedios, se observó un aumento de 13.06 °C al adicionar vapor en proporción 0.7, y una disminución de 4.61 °C al adicionar vapor en proporción 1.3:1.

Se buscaron parámetros óptimos de conversión del hidrocarburo en gas de síntesis al separar la pre mezcla aire – combustible, inyectando el combustible por separado al centro del reactor, dada la inestabilidad operacional no se pudo estabilizar la combustión al separar la pre mezcla con adición de vapor de agua al reactor.

Palabras clave: Medios porosos inertes, gas de síntesis, reactor de flujo recíproco.

ABSTRACT

The present research work develops the experimental use of water vapor in a reactor of inert porous media of reciprocal flow for the generation of syngas and is inserted in the framework of the project of collaboration with the “*Department of Combustion and Explosion of the Institute of Problems of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences (IPCP-RAS)*”.

The profiles of temperature, velocity of the combustion front and percentages in fractions of hydrogen generated for equivalence ratios of 2.0 and 2.3 are studied. For the test with $\phi = 2$ and addition of steam in a proportion equal to the fuel used, the highest average temperatures were obtained, as well as the highest conversion rate of methane to hydrogen, being 1017.6 ° C and 18.1% respectively. For the case of the combustion front velocity, this takes its highest value of 0.26924 mm/s for an equivalence ratio $\phi = 2.3$, adding water vapor in proportion 1.3 times the fuel rate.

The heat profile trends were analyzed as the rate of hydrogen conversion by adding water vapor in different proportions (0.7, 1 and 1.3) with respect to the fuel flow, keeping constant the equivalence ratio of $\phi = 2.3$, we observed a Growth in the conversion rate of 60.6%, 66.1% and 81.0% respectively with respect to the baseline, in terms of the average temperature changes, an increase of 13.06 ° C was observed when adding vapor in proportion 0.7, and a decrease of 4.61 ° C when adding steam in ratio 1.3: 1.

Optimum hydrocarbon conversion parameters were sought in synthesis gas by separating the air-fuel pre-mixture, injecting the fuel separately into the reactor center, given the operational instability the combustion could not be stabilized by separating the pre-mixture with addition of steam Of water to the reactor.

Keywords: Inert porous media, synthesis gas, reciprocal flow reactor.

GLOSARIO DE TÉRMINOS

ABREVIATURAS

MPI Medio Poroso Inerte

RFR Reactor Flujo Recíproco

GEI Gases de Efecto Invernadero

RAC Relación Aire combustible

LETRAS GRIEGAS

\emptyset	Diámetro	[<i>mm</i>]
ϕ	Relación de Equivalencia	[–]
λ	Exceso de Aire	[–]
<i>T</i>	Temperatura	[<i>K</i>]
<i>P</i>	Presión	[<i>Pa</i>]
ρ	Densidad	[<i>kg/m</i> ³]
ϵ	Porosidad del Material	[–]
σ_f	Esfuerzo fluencia	[<i>MPa</i>]
σ_t	Resistencia a la tensión	[<i>MPa</i>]
α	Coefficiente de difusión térmica	[<i>cm</i> ² / <i>s</i>]
<i>k</i>	Conductividad térmica	[<i>W/m * k</i>]

NOMENCLATURA DE FORMULAS QUÍMICAS

CH_4 Gas metano

CO_2 Dióxido de carbono

CO Monóxido de Carbono

H_2O Agua

N_2 Nitrógeno

O_2 Oxígeno

H_2 Hidrógeno

LISTA DE SÍMBOLOS

H_i	Entalpía Molar para el i-ésimo componente	[kJ/kg]
Q	Caudal	[l/min]
L_t	Largo total del reactor	[m]
$V_{a,e}^0$	Volumen de aire estequiométrico normalizado	[m ³ _N]
u	Velocidad de filtración	[m/s]
v	Velocidad de la mezcla	[m/s]
\dot{V}_{total}	Volumen total de la mezcla	[l/min]
R_i	Contante del gas i	[kJ/kg * K]

x_i	Fracción másica del elemento i	[–]
y_i	Fracción volumétrica del elemento i	[–]
PM_i	Peso molecular del elemento i	[<i>kg/kmol</i>]
S_l	Velocidad laminar de llama	[<i>m/s</i>]
T_s	Temperatura en zona de reacción	[°C]

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	I
DEDICATORIA	II
RESUMEN	III
ABSTRACT	IV
GLOSARIO DE TÉRMINOS	V
ÍNDICE	VIII
ÍNDICE DE IMÁGENES	X
ÍNDICE DE GRÁFICOS	XI
ÍNDICE DE TABLAS	XII
1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
1.1 INTRODUCCIÓN	1
1.2 OBJETIVOS	3
1.2.1 Objetivo general	3
1.2.2 Objetivos específicos	3
2. MARCO TEÓRICO	5
2.1 GAS DE SÍNTESIS	5
2.1.1 Obtención del gas de síntesis	6
2.1.1.1 Reformado con vapor de agua, steam reforming	6
2.1.1.2 Oxidación parcial catalítica	7
2.1.1.3 Oxidación parcial no catalítica	7
2.2 COMBUSTIÓN FILTRADA EN MEDIOS POROSOS	8
2.2.1 Configuraciones	8
2.2.2 Propiedades	10
2.2.3 Parámetros operacionales	12
2.3 REACTOR DE FLUJO RECÍPROCO	14
2.4 CONVERSIÓN DE GASES DE HIDROCARBUROS EN UN REACTOR RECÍPROCO	16
2.4.1 Innovación en el reactor	16
2.4.2 Evaluación termodinámica	18
2.4.3 Resultados de los autores	23
2.4.3.1 Extensión para la conversión con aire como oxidante	24

3.	DISEÑO EXPERIMENTAL	27
3.1	REACTOR DE FLUJO RECÍPROCO.....	27
3.1.1	Diseño del reactor.....	27
3.1.2	Matriz porosa.....	29
3.2	CÁLCULO DE FLUJOS EN LA MEZCLA.....	30
3.2.1	Velocidad de filtración	30
3.2.2	Combustión estequiométrica y relación de equivalencia.....	31
3.2.3	Cálculo de flujos de oxidante y combustible a inyectar al reactor	34
3.2.4	Cálculo de flujos de vapor a inyectar al reactor.	37
3.3	DIAGRAMA DE INSTALACIÓN	38
3.3.1	Suministro y control de flujos	40
3.3.1.1	Suministro de aire	40
3.3.1.2	Suministro de gas natural.....	40
3.3.1.3	Suministro de vapor.....	40
3.3.1.4	Control de flujos	42
3.3.2	Sistema de extracción de gases de escape	43
3.3.2.1	Toma de muestras de gases de escape.....	43
3.3.3	Sistema de adquisición de datos	44
3.3.3.1	Sistema de adquisición de temperatura.....	44
3.3.3.2	Cromatografía gaseosa.....	45
4.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	47
4.1	LISTADO DE VÁLVULAS	47
4.1.1	Línea de vapor (azul).....	47
4.1.2	Línea de inyección lateral (amarilla)	47
4.1.3	Línea de gas natural (morada)	48
4.1.4	Línea de aire (verde).....	48
4.1.5	Línea de toma de muestra (negra)	48
4.1.6	Línea de gases de escape (roja)	48
4.2	PREPARACIÓN DEL REACTOR	49
4.3	ENCENDIDO REACTOR Y PRE-CALENTAMIENTO	50
4.4	CAMBIO DIRECCIÓN DE INYECCIÓN LATERAL Y OPERACIÓN DE INYECCIÓN CENTRAL.....	51
4.4.1	Cambio a inyección lateral derecha.....	51
4.4.2	Cambio inyección lateral izquierda.	51
4.4.3	Para inyección central de combustible	52
4.5	PURGA LÍNEA DE MUESTREO.....	52
4.5.1	Línea de muestreo izquierda.....	52

4.5.2	Línea de muestreo derecha	53
4.6	PURGA BOLSA DE MUESTREO	54
4.6.1	Bolsa de muestreo izquierda	54
4.6.2	Bolsa de muestreo derecha	54
4.7	TOMA DE MUESTRA	55
4.7.1	Toma de muestra izquierda	55
4.7.2	Toma de muestra derecha	55
4.8	APAGADO DE EQUIPOS	56
5.	RESULTADOS EXPERIMENTALES	57
5.1	PERFILES DE TEMPERATURA Y VELOCIDAD DE PROPAGACIÓN DEL FRENTE DE LLAMA	58
5.1.1	Línea base $\phi=2$	59
5.1.2	Línea base $\phi=2.3$	61
5.1.3	$\Phi=2$, vapor: combustible 1:1	62
5.1.3.1	Inyección central de combustible	65
5.1.4	$\Phi=2.3$, vapor: combustible 1:1	66
5.1.4.1	Inyección central de combustible	68
5.1.5	$\Phi=2.3$, vapor: combustible 1.3:1	70
5.1.5.1	Inyección central de combustible	73
5.1.6	$\Phi=2.3$, vapor: combustible 0.7:1	74
5.1.6.1	Inyección central de combustible	76
5.2	CROMATOGRAFÍA	78
5.3	CONVERSIÓN DE HIDRÓGENO	80
5.4	ANÁLISIS DE TENDENCIAS	81
6.	CONCLUSIONES	88
7.	TRABAJOS FUTUROS	90

ÍNDICE DE IMÁGENES

Imagen N° 1.1	Tendencia de las emisiones de GEI por sector en Chile 1990-2010 [21]	2
Imagen N° 1.2	Tendencia del consumo de combustible por tipo de combustible [21]	2
Imagen N° 2.1	Esquema básico reactor medios porosos	9
Imagen N° 2.2	Zona en proceso de combustión en MPI	11
Imagen N° 2.3	Esquema fenómeno de exceso de entalpía	12
Imagen N° 2.4	Esquema básico reactor de flujo recíproco	14

Imagen N° 2.5 Perfil de temperatura en estado estable en un reactor de flujo recíproco [17]	15
Imagen N° 2.6 Esquema de operación reactor de flujo recíproco.....	17
Imagen N° 2.7 Distribución esquemática especies químicas en zona de reacción	19
Imagen N° 2.8 Isotermas conversión metano-vapor con oxígeno	23
Imagen N° 2.9 Conversión metano con mezcla aire-vapor, inyección central de aire	25
Imagen N° 2.10 Conversión metano con mezcla aire-vapor, inyección central de combustible	26
Imagen N° 3.1 Esquema del reactor de MPI.....	28
Imagen N° 3.2 Distribución termocuplas en el reactor	45
Imagen N° 3.3 Esquema de un cromatógrafo de gases.....	46

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico N° 3.1 Flujo de vapor v/s voltaje	41
Gráfico N° 5.1 Perfil de temperatura paso 1, $\phi=2$	60
Gráfico N° 5.2 Perfil de temperatura paso 2, $\phi=2$	60
Gráfico N° 5.3 Perfil de temperatura paso 3, $\phi=2$	61
Gráfico N° 5.4 Perfil de temperatura paso 1, $\phi=2.3$	62
Gráfico N° 5.5 Perfil de temperatura paso 2, $\phi=2.3$	62
Gráfico N° 5.6 Perfil de temperatura paso 1, $\phi=2$, vapor: combustible 1:1	63
Gráfico N° 5.7 Perfil de temperatura paso 2, $\phi=2$, vapor: combustible 1:1	64
Gráfico N° 5.8 Perfil de temperatura paso 3, $\phi=2$, vapor: combustible 1:1	64
Gráfico N° 5.9 Perfil de temperatura paso 4, $\phi=2$, vapor: combustible 1:1, inyección central de combustible	65
Gráfico N° 5.10 Perfil de temperatura pasó 1, $\phi=2.3$, vapor: combustible 1:1	67
Gráfico N° 5.11 Perfil de temperatura paso 2, $\phi=2.3$, vapor: combustible 1:1	67
Gráfico N° 5.12 Perfil de temperatura paso 3, $\phi=2.3$, vapor: combustible 1:1	68
Gráfico N° 5.13 Perfil de temperatura paso 4, $\phi=2.3$, vapor: combustible 1:1, inyección central de combustible	69
Gráfico N° 5.14 Perfil de temperatura paso 1, $\phi=2.3$, vapor: combustible 1.3:1	71
Gráfico N° 5.15 Perfil de temperatura paso 2, $\phi=2.3$, vapor: combustible 1.3:1	71
Gráfico N° 5.16 Perfil de temperatura paso 3, $\phi=2.3$, vapor: combustible 1.3:1	72

Gráfico N° 5.17 Perfil de temperatura paso 4, $\phi=2.3$, vapor: combustible 1.3:1	72
Gráfico N° 5.18 Perfil de temperatura paso 5, $\phi=2.3$, vapor: combustible 1.3:1, inyección central de combustible	73
Gráfico N° 5.19 Perfil de temperatura paso 1, $\phi=2.3$, vapor: combustible 0.7:1	74
Gráfico N° 5.20 Perfil de temperatura paso 2, $\phi=2.3$, vapor: combustible 0.7:1	75
Gráfico N° 5.21 Perfil de temperatura paso 3, $\phi=2.3$, vapor: combustible 0.7:1	75
Gráfico N° 5.22 Perfil de temperatura paso 4, $\phi=2.3$, vapor: combustible 0.7:1	76
Gráfico N° 5.23 Perfil de temperatura paso 5, $\phi=2.3$, vapor: combustible 0.7:1, inyección central de combustible	77
Gráfico N° 5.24 Perfil de temperatura paso 6, $\phi=2.3$, vapor: combustible 0.7:1, inyección central de combustible	77
Gráfico N° 5.25 Rangos de operación del reactor respecto a los presentados en la imagen 2.10	82
Gráfico N° 5.26 Comparación temperatura y velocidad frente de combustión en el reactor..	84
Gráfico N° 5.27 % Conversión de hidrógeno	85
Gráfico N° 5.28 Generación de hidrógeno para $\phi=2.3$	86
Gráfico N° 5.29 Generación de hidrógeno para operación sin pre mezcla	87

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla N° 3.1 Propiedades de acero ASTM36	29
Tabla N° 3.2 Interpolación de X para inyección central de metano	31
Tabla N° 3.3 Relación de equivalencia para inyección central de combustible	33
Tabla N° 3.4 Rango de flujos de operación del reactor.	36
Tabla N° 3.5 Flujos de operación para $\phi=2.3$	38
Tabla N° 3.6 Voltaje estimado para operación del reactor	42
Tabla N° 3.7 Características controladores de flujo	43
Tabla N° 5.1 Temperaturas máximas y velocidades del frente de llamas para $\phi=2$	59
Tabla N° 5.2 Temperaturas máximas y velocidades del frente de llamas para $\phi=2.3$	61
Tabla N° 5.3 Temperaturas máximas y velocidades del frente de llamas para $\phi=2$, vapor-combustible 1:1	63

Tabla N° 5.4 Temperaturas máximas y velocidades del frente de llamas para $\phi=2.3$, vapor: combustible 1:1	66
Tabla N° 5.5 Temperaturas máximas y velocidades del frente de llamas para $\phi=2.3$, vapor: combustible 1.3:1	70
Tabla N° 5.6 Temperaturas máximas y velocidades del frente de llamas para $\phi=2.3$, vapor: combustible 0.7:1	74
Tabla N° 5.7 Generación de gases para línea base $\phi=2$	78
Tabla N° 5.8 Generación de gases para línea base $\phi=2.3$	78
Tabla N° 5.9 Generación de gases para $\phi=2$, con adición de vapor: combustible 1:1	79
Tabla N° 5.10 Generación de gases para $\phi=2.3$, con adición de vapor: combustible 1:1	79
Tabla N° 5.11 Generación de gases para $\phi=2.3$, con adición de vapor: combustible 0.7:1	79
Tabla N° 5.12 Generación de gases para $\phi=2.3$, con adición de vapor: combustible 1.3:1	79
Tabla N° 5.13 Resultados conversión H_2	81

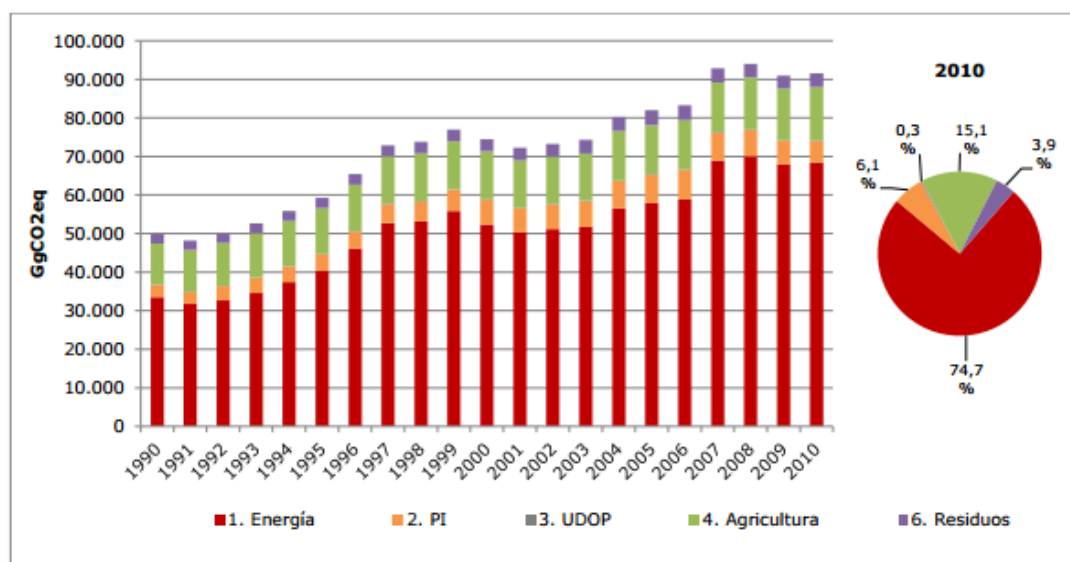
CAPÍTULO 1

1. Introducción y Objetivos

1.1 Introducción

Entiéndase como cambio climático: “un cambio de clima atribuido directamente o indirectamente a la actividad humana que altera la composición de la atmósfera mundial y que se suma a la variabilidad natural del clima observada durante períodos de tiempo comparables”, lo anterior de acuerdo a la convención de Naciones Unidas.

Chile es un país vulnerable al fenómeno global del cambio climático, sus emisiones de gases de efecto invernadero, responsables del cambio climático, son bajas a nivel mundial [21], sin embargo, están creciendo aceleradamente, incrementándose en un 83.5% entre los años 1990 y 2010. Ver Imagen N° 1.1



proporcionada por SNICHile.

Imagen N° 1.1 Tendencia de las emisiones de GEI por sector en Chile 1990-2010 [21]

Los gases de efecto invernadero se encuentran presentes en forma natural en el planeta, y permiten que su temperatura sea lo suficientemente cálida para el desarrollo de la vida, sin embargo, la actividad humana ha aumentado su producción, principalmente mediante la quema de combustibles fósiles y la tala de bosques, razón por la cual el proceso de calentamiento se ha acelerado.

En la Imagen N° 1.1 se presentan las emisiones de gases de efecto invernadero expresadas en giga gramos de dióxido de carbono equivalente (CO₂eq). El sector energía es responsable de un 74.7% de las emisiones de gases de efecto invernaderos [21] al año 2010, la mayoría de esta energía es generada a través de la quema de combustibles fósiles (82.6% del total) [21], aquí el carbono e hidrógeno de los combustibles se convierten en dióxido de carbono y agua, que liberan la energía química del combustible en forma de calor.

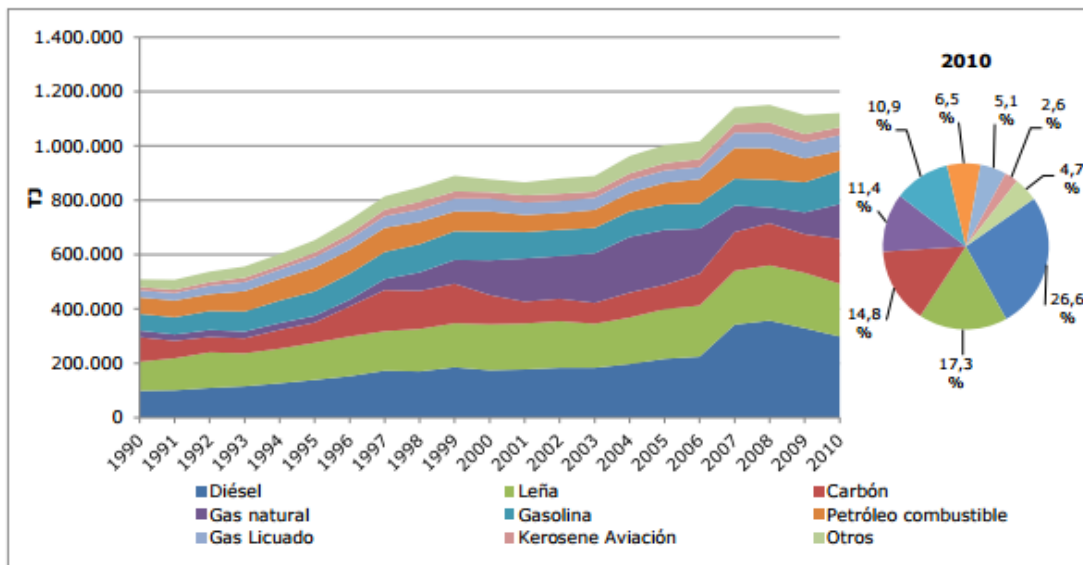


Imagen N° 1.2 Tendencia del consumo de combustible por tipo de combustible [21]

Dado lo anterior, se hace necesario encontrar fuentes de “energía limpia”, más eficientes y amigables con el medio ambiente, en donde su utilización no contribuya

al aumento de los gases de efecto invernaderos y entregue otras alternativas a la quema tradicional de combustibles fósiles.

Para lo anterior en la presente investigación se utiliza un reactor de medios poroso inertes de flujo recíproco para la obtención de gas de síntesis a partir de la oxidación parcial de combustible. El proceso de combustión en esta tecnología presenta las condiciones de ser más eficiente y amigable con respecto a la combustión de llama libre en quemadores convencionales, siendo también una alternativa a la quema tradicional de combustibles fósiles. Sus ventajas se encuentran en sus altas tasas de quemado, la extensión del rango de inflamabilidad y las reducciones en las emisiones de contaminantes [7].

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

En el marco del proyecto de colaboración con el “*Department of Combustion and Explosion of the Institute of Problems of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences (IPCP-RAS)*”, el presente trabajo tiene como objetivo general la utilización de vapor de agua en un reactor de medio poroso inerte de flujo recíproco con suministro separado de aire y combustible (sin pre mezcla) para la generación de gas de síntesis.

1.2.2 Objetivos específicos

- Diseñar e implementar un sistema de inyección de vapor de agua en un reactor de medio poroso inerte de flujo recíproco.
- Implementar un sistema de inyección de aire y combustible alternada para suministro en la zona central y lateral del reactor.
- Estudiar experimentalmente la generación de gas de síntesis en base a parámetros operacionales del reactor.
- Analizar los resultados óptimos obtenidos, y contrastarlos con los de simulación numérica del IPCP-RAS.

CAPÍTULO 2

2. Marco Teórico

2.1 Gas de síntesis

El gas de síntesis es un gas obtenido al someter mediante un proceso químico de alta temperatura, como combustión, a sustancias ricas en carbono con el fin de obtener cantidades variables de hidrógeno (H_2) y monóxido de carbono (CO). Este gas posee menos de la mitad de densidad de energía que el gas natural y se emplea como combustible o como producto intermedio para la producción de otros químicos.

A partir del gas de síntesis es posible obtener hidrógeno el cual es el combustible con mayor densidad energética y uno de los menos contaminantes al realizar la combustión de este, produciendo al ser quemado con oxígeno puro solo agua como producto. No obstante las ventajas anteriores, también es posible generar energía eléctrica a partir del hidrógeno a través del uso de celdas de combustible, proceso conocido como hidrólisis.

Si bien el hidrógeno es el elemento más abundante en el universo, en nuestro planeta se encuentra de manera abundante en las moléculas de agua, como también en los hidrocarburos (petróleo, gas natural, entre otros). Dado lo anterior se hace necesario la creación de nuevas tecnologías para la obtención del hidrógeno en su estado puro.

Las principales formas de obtener gas de síntesis a partir de hidrocarburos, y por lo tanto, obtener hidrógeno, son el reformado por vapor, oxidación parcial y reformado auto térmico.

2.1.1 Obtención del gas de síntesis

Para la producción de hidrógeno y monóxido de carbono, los compuestos más utilizados son el gas natural y el agua, aunque también se pueden utilizar gases de refinería como metano, propano, butano, entre otros, con sus respectivas mezclas de gases.

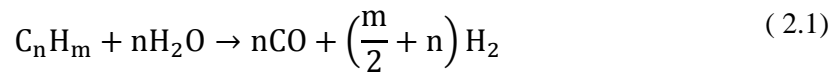
De los métodos de obtención de gas de síntesis que se detallarán a continuación el más utilizado en la actualidad es el reformado por vapor (Steam Reforming) del gas natural y otros hidrocarburos livianos. Estos combustibles se convierten endotérmicamente con el vapor de agua en gas de síntesis.

2.1.1.1 Reformado con vapor de agua, steam reforming

Combustibles como gas natural, gas licuado, nafta, entre otros, se convierten endotérmicamente junto con vapor de agua, en gas de síntesis mediante reactores tubulares catalíticos. Para hacer el aprovechamiento energético mayor, se utiliza el calor del proceso, para la generación de vapor.

Primero el contenido de hidrocarburo desulfurado se mezcla con el vapor de agua en un proceso endotérmico, en proporción necesaria entre vapor y carbono. Se hace pasar a través de tubos de reformado relleno de catalizadores en base a níquel u otros metales nobles.

La ecuación predominante de la reacción es:

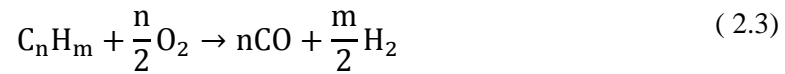
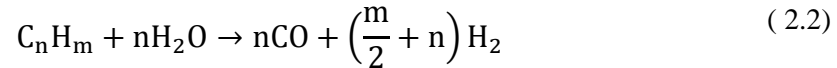


Para realizar este proceso se utilizan presiones de trabajo entre los 20 a 35 bares y a temperaturas que fluctúan entre 700 – 900 °C, se previene la formación de NO_x, ya que éstos se generan por sobre los 1,600 °C.

Este proceso se hace bastante común en refinerías para la producción de hidrógeno comercial, con un rendimiento que va entre 70 y 90%

2.1.1.2 Oxidación parcial catalítica

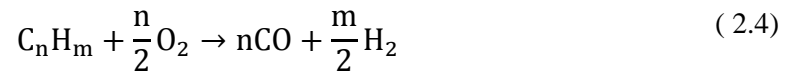
Se produce a través de la combustión incompleta de hidrocarburos en presencia de vapor de agua. El vapor también reacciona con la alimentación, por lo tanto se puede controlar la temperatura de reacción, esto se realiza debido a que la oxidación es exotérmica y la reacción con el vapor de agua es endotérmica.



En este tipo de reacción se utiliza aire generalmente en vez de oxígeno puro, pero dada la reacción exotérmica no se requiere de un aporte de energía externo, sin embargo este método genera una menor cantidad de hidrógeno en el gas de síntesis.

2.1.1.3 Oxidación parcial no catalítica

Es el proceso de oxidación de hidrocarburo y residuos de bajo valor comercial a altas temperaturas. El hidrocarburo se mezcla con el oxidante, se calienta y se combustiona dentro de un reactor. Por ello en este proceso se generan temperaturas que podrían superar los 1,100 °C.



El calor necesario lo aporta la oxidación del combustible de entrada, por lo que es bastante eficiente. Eso sí, se genera un desaprovechamiento energético en forma de calor que no se puede recuperar en el proceso.

2.2 Combustión filtrada en medios porosos

La oxidación parcial en medios porosos, es un proceso termodinámico que ha demostrado ser factible para hacer frente a la demanda de energía limpia [7], a través de este proceso se es capaz de producir hidrógeno de diversas fuentes de energía, permitiendo la interacción de líquidos, gases e inclusive sólidos con la matriz de medios porosos.

La versatilidad de esta tecnología trae muchas ventajas, entre ellas se encuentran una muy desarrollada superficie inerte de medios porosos la cual resulta en una muy eficiente transferencia de calor entre el combustible y la matriz de sólido inerte, como también, la dispersión de los reactantes que fluyen a través del medio poroso e incrementan la difusión del combustible.

2.2.1 Configuraciones

Las configuraciones más utilizadas comúnmente para esta tecnología son el enfoque estacionario y el transiente. El enfoque estacionario es utilizado en quemadores para maximizar la transferencia de calor a través de la radiación, empleando la alta emisividad de la matriz porosa. En este caso, la zona del frente de combustión es estabilizada en una posición del quemador, la cual es impuesta por condiciones como la geometría, el tamaño de la matriz porosa [8], porosidad [9], la relación de equivalencia (ϕ), entre otras.

Sin embargo, este enfoque no provee la óptima eficiencia de conversión química, lo cual es lo buscado en la presente investigación. El enfoque transiente promueve la propagación de la zona de combustión, creando una ola que viaja a través del reactor debido a la teoría del exceso de entalpía que será explicada más adelante, donde una inestable zona de reacción es libre de propagarse como una zona de reacción que viaja a través de los flujos de energía. El enfoque transiente fue primeramente propuesto por Egerton [1], para que luego de más de 50 años, Takeno [2] inserte una matriz sólida dentro de una flama, de esta manera proveer una

retroalimentación de energía a los reactantes entrantes. En el régimen adiabático, es decir sin pérdidas de calor, la energía liberada en la zona de combustión puede exceder la energía contenida en la mezcla [10]. El factor más importante es que una mezcla muy rica puede ser parcialmente oxidada ya que solo una pequeña porción del combustible es usado para la energía [11].

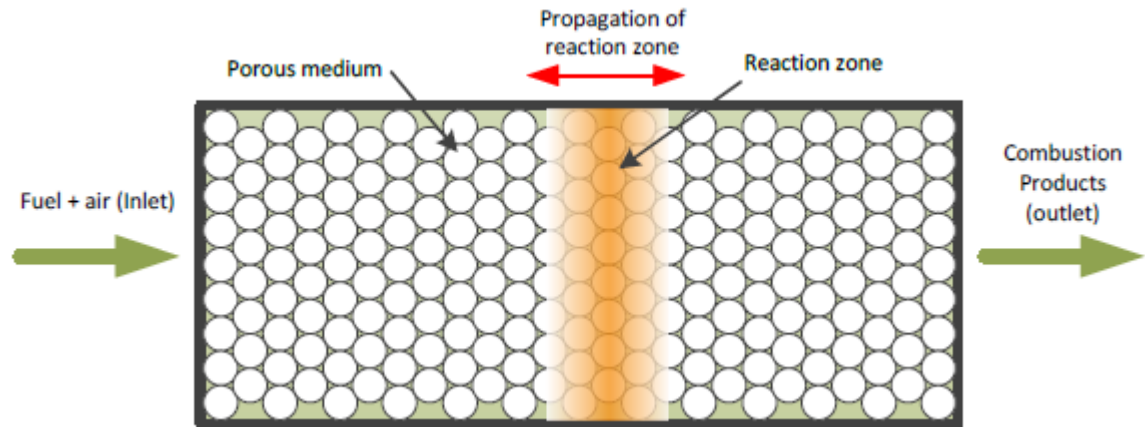


Imagen N° 2.1 Esquema básico reactor medios porosos

En el enfoque transiente, se pueden identificar tres regímenes de propagación:

- Propagación aguas abajo
- Propagación aguas arriba
- Combustión estabilizada

Si el contenido de combustible en la mezcla se encuentra entre los límites de inflamabilidad inferior y superior, la ola de combustión viajará aguas arriba, es decir, opuesta al flujo de gas. La propagación aguas arriba es causada principalmente por la transferencia de calor por radiación y conducción, como también porque la temperatura de combustión es mucho menor que la temperatura adiabática [12]. La velocidad de propagación depende de la energía contenida en la mezcla y de las propiedades físicas, tales como densidad, capacidad calorífica, emisividad del medio poroso. En el caso en que el calor contenido en la mezcla sea exactamente igual al límite de inflamabilidad superior o inferior, y también tenga las pérdidas de calor

externas balanceadas, la zona de reacción estará en una determinada posición y con una velocidad igual a cero.

La propagación aguas abajo por su parte, desarrolla una ola de combustión que se propaga en la misma dirección que el efecto súper adiabático, por lo tanto, viaja en la misma dirección que el flujo de gas, lo cual trae consigo dos efectos, el calor producido de la zona de reacción calienta la matriz sólida aguas abajo, recuperando energía que usualmente sería gastada (exceso de entalpía), y como la zona de reacción se desplaza aguas abajo, los reactantes son precalentados por el medio poroso aguas arriba antes que entren en la zona de reacción. La velocidad de propagación varía desde una magnitud cercana a cero hasta menos que 0,1 mm/s. El desplazamiento relativo de la zona de combustión resulta en un flujo positivo o negativo de entalpía entre los agentes reactantes y la matriz sólida [13], por lo tanto se observan temperaturas que pueden ser mayor en exceso que la adiabática [12], [14] y son controladas principalmente con la química de la reacción y los mecanismos de transferencia de calor.

2.2.2 Propiedades

En la combustión filtrada en medios porosos es posible también identificar 3 zonas características, como se puede observar en la Imagen N° 2.2. La primera zona es la que se encuentra anterior al frente de llama en donde los gases reactantes se mezclan y son precalentados por transferencia de calor entre el flujo de combustible-oxidante con la matriz de medio poroso inerte.

La segunda zona es donde se produce la reacción química y se encuentra el frente de llama, en esta zona se libera una gran cantidad de entalpía, la cual es absorbida por el material poroso mediante convección. Este calor es transferido a través de radiación y conducción hacia la mezcla de gases que hacen ingreso al quemador, pre calentándose y produciendo el fenómeno conocido como exceso de entalpía [7]. El fenómeno anterior permite alcanzar temperaturas más altas que la temperatura adiabática en la zona de reacción. Como se verá más adelante, para los

supuestos en conversión de hidrocarburos a través de combustión filtrada en medios porosos, se realizará el supuesto que esta zona es un punto continuo en donde ocurre la reacción.

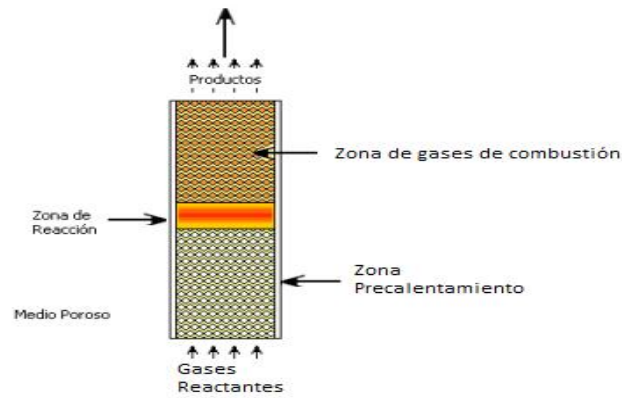


Imagen N° 2.2 Zona en proceso de combustión en MPI

La tercera zona es la de postcombustión en donde se encuentran los gases productos de la combustión, los cuales transfieren calor hacia el medio poroso inerte mediante convección generando una recirculación de calor. Debido a la eficiente recirculación de calor y el precalentamiento de la mezcla aire-combustible a la entrada, se alcanzan temperaturas súper adiabáticas como se mencionó anteriormente, permitiendo un sustento en altas tasas de reacción como la interacción con una gran variedad de combustibles sólidos, líquidos y gaseosos.

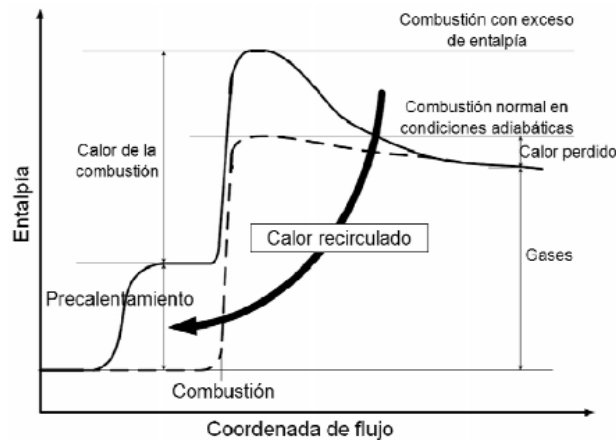


Imagen N° 2.3 Esquema fenómeno de exceso de entalpía

2.2.3 Parámetros operacionales

Existen parámetros que establecen y condicionan la combustión en medios porosos inertes, estos se desarrollan a continuación:

- Relación de Equivalencia ϕ : Relaciona la cantidad de aire estequiométrico (teórico) con respecto al aire utilizado (real) en la combustión

$$\phi = \frac{1}{\lambda} = \frac{V_{a,e}}{V_{a,r}} \quad (2.5)$$

Se denominan condiciones estequiométrica cuando ϕ es igual a uno, es decir la cantidad real de aire empleado en la combustión es igual al aire teórico necesario. Si la cantidad de aire es menor al aire estequiométrico se habla de mezcla rica o con exceso de combustible ($\phi > 1$). Cuando la cantidad de aire es mayor al aire estequiométrico se habla de mezclas pobres o faltas de combustible ($\phi < 1$).

- Velocidad de filtración pre mezcla: La velocidad de filtración es la velocidad a la cual la mezcla combustible-oxidante circula por los poros del material dentro de la matriz. Se determina por la siguiente ecuación:

$$u = \frac{v}{\varepsilon} \quad (2.6)$$

- Velocidad del frente de combustión: Es la velocidad asociada a la propagación del frente de combustión a través de la matriz porosa y sus valores son menores a 0,1 [mm/s].
- Material de la matriz porosa: El material a utilizar en la combustión de MPI determina y condiciona en gran manera la combustión en función de sus distintas propiedades físicas y químicas tales como conductividad térmica, emisividad, tamaño de poro, porosidad, temperatura fusión, entre otras.
- Número de Peclet (Pe): Determina la zona de estabilización del frente de llama entre dos zonas: la de extinción de la llama que posee un diámetro de porosidad pequeño ($Pe < 65$) y la zona de combustión la cual posee un diámetro de porosidad mayor ($Pe > 65$). Para la oxidación de metano en MPI, $Pe = 65$ [7]. La fórmula del número de Peclet es:

$$Pe = \frac{S_l \times d_m \times C_p \times \rho}{k} \quad (2.7)$$

En donde:

S_l : Velocidad laminar de llama

d_m : Diámetro equivalente del poro en material poroso

C_p : Calor específico de la mezcla de gas.

ρ : Densidad de la mezcla gaseosa

k : Coeficiente de conductividad térmica de la mezcla

2.3 Reactor de flujo recíproco

El concepto de recíproco en reactores de medios poroso fue introducido por ingenieros de Suecia y está basado en el enfoque transiente, y que en este caso, la propagación de su zona de reacción es controlada por el ingreso de los reactantes al reactor. Un reactor recíproco básico consiste en un recipiente lleno con una matriz porosa inerte y refractaria, cuya capacidad calorífica acumula el calor de la reacción de los gases calientes que fluyen a través de la matriz, junto con lo anterior, un reactor recíproco también cuenta con dos ingresos – salidas que se alternan a medida que opera como se muestran en la Imagen N° 2.4.

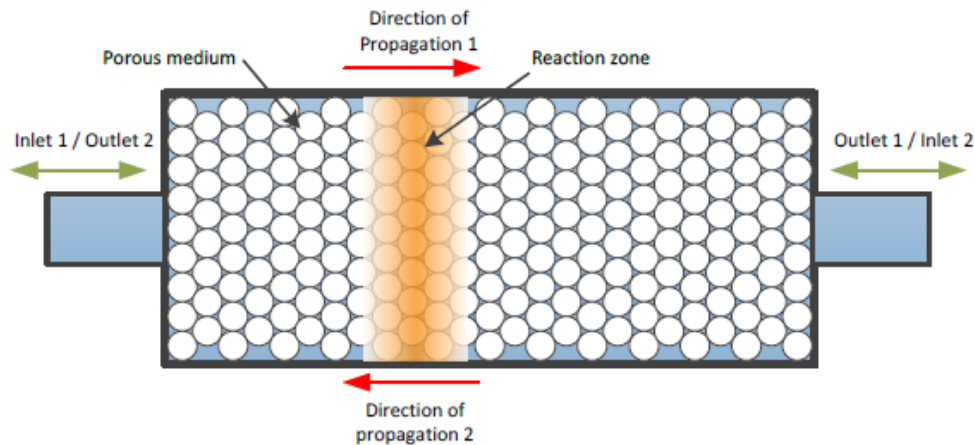


Imagen N° 2.4 Esquema básico reactor de flujo recíproco

El proceso de trabajo consiste en un ciclo alternante como se mencionó anteriormente, de entradas de reactantes y salidas de productos, teniendo control de la posición de la reacción bajo diferentes condiciones químicas como también de la dirección del flujo de reactantes. Cuando la alternación ocurre, los reactantes frescos entrantes encuentran una temperatura elevada al ingresar al medio poroso, es decir, cuando la matriz porosa se encuentra a una elevada temperatura producto de la transferencia de calor con los gases de escape que abandonan el equipo, se invierten los flujos y el calor acumulado en la matriz porosa es utilizado para precalentar la mezcla que entra.

Por lo anterior, el calor acumulado se hace más grande que en el caso unidireccional y transiente, produciendo altas temperaturas de los gases hacia la salida, como también calentando la matriz sólida. Finalmente, cuando el periodo de tiempo del ciclo es ajustado, se adquiere una condición de estabilidad, produciendo un perfil de temperatura con una forma trapezoidal en lugar de un máximo en la zona de reacción.

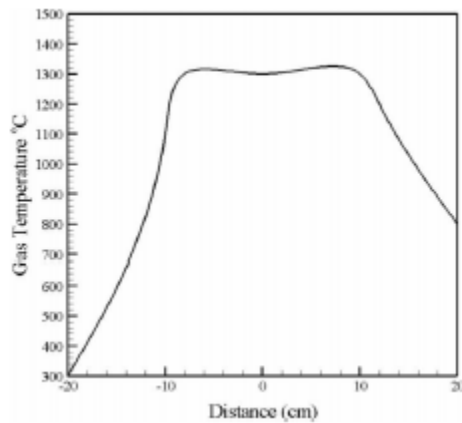


Imagen N° 2.5 Perfil de temperatura en estado estable en un reactor de flujo recíproco [17]

La configuración de un reactor transiente puede ser utilizada para eliminar componentes orgánicos altamente volátiles, como es el caso de lo estudiado por alumnos de la Universidad a través de la oxidación parcial, o también para maximizar la generación de gas de síntesis. Este proceso ha sido estudiado con anterioridad tanto teórica como experimentalmente, uno de estos ha sido el estudio de Hanamura [3], quien ha mostrado que la temperatura de llama en un medio poroso es 13 veces mayor que la temperatura teórica de llama libre para un bajo valor calorífico de gas. También Kennedy [4], ha demostrado a través de sus estudios que la velocidad de la ola de propagación depende de la concentración de combustible o relación de equivalencia. Existe una gran variedad de estudios con respecto a reactores de flujo recíproco, nosotros nos centraremos en los estudiados por S.O Dorofenko y E. V. Polianczyk. [5]

2.4 Conversión de gases de hidrocarburos en un reactor recíproco

La conversión de gases hidrocarburos a gas de síntesis en un reactor de flujo recíproco a través de combustión parcial se encuentra siendo estudiada por S. O. Dorofeenko, y E. V. Polianczyk [5]. Su aporte se distingue por separar los suministros del hidrocarburo y el gas oxidante al reactor. Mientras que su esquema de cálculo es otorgado por los regímenes de combustión, su composición del gas de síntesis es controlada por los flujos de los reactantes. En primera instancia sus cálculos están realizados bajo la suposición de equilibrio termodinámico en la combustión y una nula pérdida de calor a través de las paredes del reactor. También sus cálculos de la mezcla metano – vapor/aire propuestos proveen la posibilidad de combinar una alta temperatura de combustión, con un efecto de calor neto bajo, y por consiguiente una alta eficiencia química de conversión.

2.4.1 Innovación en el reactor

Esta versión del reactor de flujo recíproco, provee la posibilidad de alcanzar una alta temperatura de la mezcla, la cual ha sido dificultosa de obtener con anterioridad producto de que en un reactor tradicional la mezcla reacciona antes de tiempo. Lo anterior se logra solucionar simplemente posponiendo la mezcla de los reactantes hasta que al menos uno de ellos haya sido precalentado.

Para ejemplificar la situación de cómo opera el reactor, se considerará la conversión de metano con vapor y oxígeno, el esquema del proceso es ejemplificado en la Imagen N° 2.6.

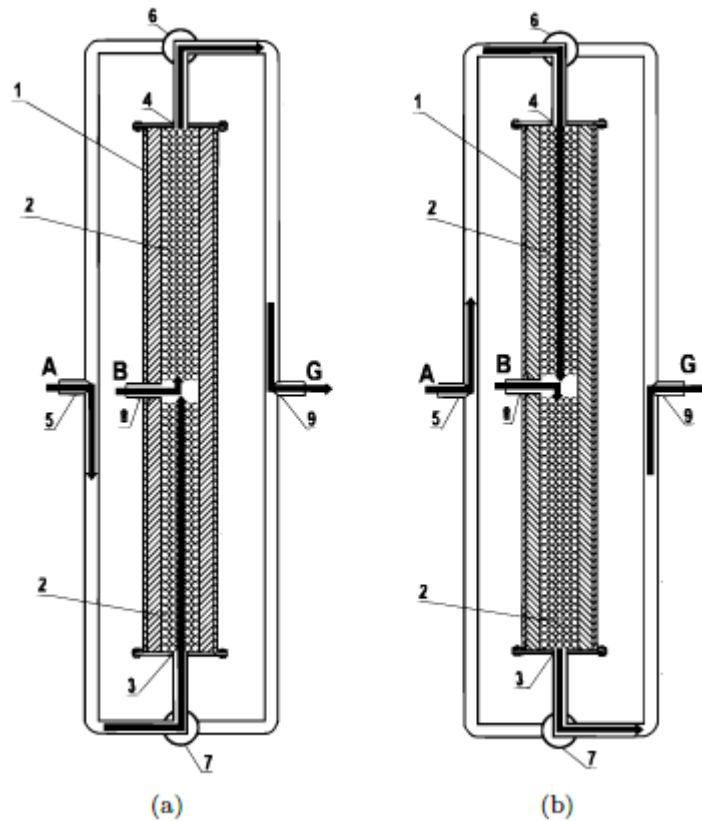


Imagen N° 2.6 Esquema de operación reactor de flujo recíproco

Durante la primera mitad del ciclo, el reactante A, en este caso mezcla metano – vapor, es suministrado al reactor (1) a través de una válvula de tres vías (7), por la entrada inferior (3). Mientras la mezcla vapor – metano es filtrada a través de la matriz porosa (2), la cual fue precalentada durante el medio ciclo anterior, la mezcla se calienta y alcanza la parte media del reactor a una elevada temperatura, mientras que la parte adyacente de la matriz porosa de la entrada (3) comienza a enfriarse. El reactante B, en este caso oxígeno, es suministrado a través de la entrada 8 ubicada en la parte media del reactor. Ya que se busca obtener gas de síntesis a través de la oxidación parcial, el oxígeno suministrado en la mezcla debe ser sub estequiométrico. La reacción del Metano alcanza una gran liberación de calor, esto posibilita que el vapor de agua también entre en la reacción con el metano produciendo alguna cantidad adicional de hidrógeno.

La Zona de reacción en la parte media del reactor es relativamente estrecha comparada con la dimensión total del reactor, el gas de síntesis formado en esta zona es filtrado a través de la matriz porosa, la cual fue enfriada con anterioridad cerca de la salida 4 en el medio ciclo anterior, y es utilizada como un reservorio térmico para la mezcla que entra en el medio ciclo posterior almacenando el calor que porta el gas de síntesis formado. Finalmente, el gas de síntesis (G) abandona el reactor vía la salida 4 y válvula 6, para retirarse ya finalmente por el punto 9. Cuando la matriz en la parte superior del reactor alcanza una alta temperatura, la válvula 6 y 7 son conmutadas para que operen en la dirección contraria del flujo de gas en el reactor, y se da inicio a la operación durante el segundo medio ciclo, el cual es igual al primero. Lo que se busca en este reactor es obtener el mayor rendimiento de gas de síntesis, con el mínimo gasto de energía, es decir, con el menor consumo de oxidante.

2.4.2 Evaluación termodinámica

Un esquema que describe lo que ocurre en el reactor sería el que se muestra en la Imagen N° 2.7, en él se muestra el suministro de la mezcla metano-vapor al reactor desde la izquierda a una temperatura T_0 , filtrándose a través del reactor el cual se encuentra relleno del medio poroso inerte el cual fue calentado durante el medio ciclo anterior. Debido a la interfaz de transferencia de calor, el medio poroso en el extremo donde se ha ingresado la mezcla comienza a enfriarse, mientras que esta misma mezcla adquiere una mayor temperatura, llamada T_S .

El gas caliente se propaga en la dirección del flujo y alcanza la parte central del reactor, lugar donde es suministrado el oxígeno, es en este punto en donde ocurre la reacción, donde el oxígeno interactúa con el metano y los productos de la reacción son formados, estos están compuestos principalmente por hidrógeno, monóxido y dióxido de carbono, agua y algunas otras especies.

Dentro de las consideraciones de cálculo, los autores consideran la zona de reacción suficientemente estrecha en comparación a las dimensiones del reactor, y por lo tanto se puede considerar la zona de reacción como un punto discontinuo. Los

gases productos continúan fluyendo a través del reactor, filtrándose a través del medio poroso y enfriándose conforme avanza la segunda mitad del ciclo.

El calor sensible de los productos que son enfriados desde una temperatura T_s a una temperatura T_0 es mayor que el necesario para calentar los reactantes desde una temperatura T_0 a una temperatura T_s , lo anterior dado que el flujo másico de los productos enfriados excede al de los reactantes calentados y por lo tanto, la capacidad calorífica del gas de síntesis es mayor que el de la mezcla vapor – metano.

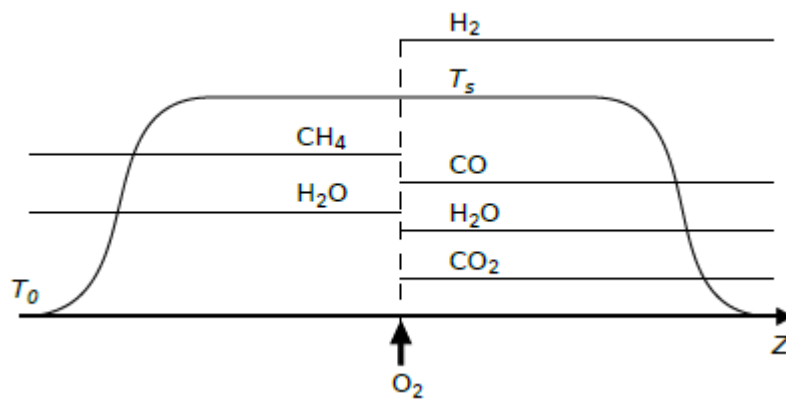
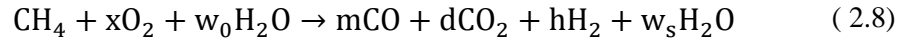


Imagen N° 2.7 Distribución esquemática especies químicas en zona de reacción

El enfriamiento de los productos, tanto como el precalentamiento de los reactantes se consigue vía intercambio de calor con el medio poroso, esto conlleva que el frente de intercambio de calor de los reactantes que se están calentando se propague más lento que el frente de gas de síntesis que se está enfriando y dado lo anterior, en ciclos estables del proceso pueden ocurrir períodos en que gas de síntesis fluya fuera del reactor, pero a una temperatura mayor y por lo tanto disipando el calor neto liberado en la reacción.

Dado que se busca las condiciones de reacción a mayor temperatura, se debe ser consistente y asumir equilibrio termodinámico establecido en la zona caliente del medio poroso en donde se filtra el gas de síntesis caliente.

Para lo anterior, se considera la siguiente reacción de conversión con deficiencia de aire:



Dentro de la zona de reacción, el oxígeno es completamente consumido, mientras que algunos componentes como el agua pueden acumularse inicialmente en la reacción de oxidación del metano para luego ser parcialmente consumidos. En un corto tiempo, la reacción química toma un equilibrio químico estable, se asume que en ese momento el gas de síntesis formado contiene no otros componentes que no sean los ilustrados en la imagen 2.7. Los coeficientes estequiométrico en la ecuación 2.8 no son conocidos a priori, esto dado que deben ser consistentes con la temperatura establecida T_s la cual tampoco es conocida, lo anterior enfoca la tarea a determinar esta temperatura como los coeficientes estequiométricos de los productos, los cuales dependen de los flujos de gases suministrados al reactor (x y w_0). El flujo molar del metano es establecido a la unidad, dado que se trata de conversión de metano, mientras que el flujo de vapor y oxígeno son proporcionales al flujo de metano a través de los coeficientes respectivos.

Hay que notar también que la reacción sostiene la conservación de las especies químicas entrando a la zona de reacción como reactantes y abandonando esta con los componentes del gas de síntesis. Utilizando la conservación de especies.

Oxígeno:

$$w_0 + 2x = 2d + m + w_s \quad (2.9)$$

Carbono:

$$1 = d + m \quad (2.10)$$

Hidrógeno:

$$4 + 2w_0 = 2w_s + 2h \quad (2.11)$$

También la conservación de la energía en la zona de reacción en la ausencia de pérdidas de calor asume la igualdad del total de entalpía de los reactantes entrantes a la zona de reacción como los del gas de síntesis:

$$\begin{aligned} w_0 H_w(T_s) + H_e(T_s) + x H_x(T_0) \\ = h H_h(T_s) + w_s H_w(T_s) + m H_m(T_s) + d H_d(T_s) \end{aligned} \quad (2.12)$$

Dónde aquí $H_e(T)$, $H_x(T)$, $H_w(T)$, $H_h(T)$, $H_m(T)$, $H_d(T)$ son las entalpías molares, respectivamente, metano, oxígeno, agua, hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono. Se ha tenido en cuenta que la mezcla metano – vapor entra en la zona de reacción siendo precalentado a la temperatura T_s debido al intercambio de calor con la matriz porosa, la cual acumulo calor durante el ciclo previo del proceso, mientras que el oxígeno es suministrado a una temperatura inicial T_0 .

De la ecuación 2.9 a 2.12 permanece aún incompleta para un conjunto dado de flujos de los reactantes, ya que posee cinco valores desconocidos (h, w_s, m, d, T_s). Para cerrar las ecuaciones se empleó la condición de equilibrio termodinámico, la cual como se expuso con anterioridad se asume al buscar la máxima temperatura T_s , y por lo tanto se cumple que los componentes del gas de síntesis deben alcanzar el equilibrio termodinámico.

Se considerarán las constantes de disociación documentadas en la respectiva referencia [6].

Para el hidrógeno:

$$K_h(T) = [H]^2/[H_2] \quad (2.13)$$

Para el dióxido de carbono:

$$K_d(T) = [O]^2[C]/[CO_2] \quad (2.14)$$

Para el monóxido de carbono:

$$K_m(T) = [O][C]/[CO] \quad (2.15)$$

Para el agua:

$$K_w(T) = [H]^2[O]/[H_2O] \quad (2.16)$$

Los paréntesis en corchete denotan la presión parcial de las respectivas especies. Combinando las constantes de disociación y teniendo en cuenta además que la presión parcial de una especie gaseosa es proporcional a su fracción molar en el gas de síntesis, $[H_2] = hP/(h + d + m + w_s)$, etc., donde P es la presión total del gas, se obtiene la ecuación de equilibrio:

$$w_s K_w(T_s) m K_m(T_s) = h K_h(T_s) d K_d(T_s) \quad (2.17)$$

Hasta aquí los autores han obtenido un grupo cerrado de ecuación, de la 2.9 a la 2.12 y 2.17, que proveen una composición del gas de síntesis y establecen la temperatura de combustión para cualquier conjunto de valores de flujo de reactantes dado. Las ecuaciones son fuertemente no lineales en la temperatura y contienen funciones tabuladas y solo pueden ser resueltas numéricamente.

Aparentemente existe una gran variedad de combinaciones de flujos que entregan soluciones no físicas cuando se inserten en las ecuaciones 2.9 a la 2.12 y la ecuación 2.17. Por ejemplo una solución podría entregar una temperatura de combustión demasiado baja para establecer el equilibrio termodinámico en un tiempo significativo, alternativamente, la temperatura podría exceder la temperatura de derretimiento de algún material refractario existente que apenas se pueda lograr prácticamente. Otra limitación del modelo es que en la aproximación no se considera la posible formación de hollín, en efecto, el proceso se considera sin la formación de hollín. En la aproximación del equilibrio termodinámico esto significa que la presión parcial del carbono atómico sigue siendo menor que la presión de equilibrio del carbón alrededor de la superficie del carbón sólido. Esta condición con la cuenta de las ecuación 2.14 y 2.15 asume la forma siguiente:

$$K_c(T_s) > [C] = P \frac{K_m^2(T_s)}{K_d(T_s)} \frac{m^2}{d(h + d + m + w_s)} \quad (2.18)$$

La combinación de flujos que no satisfagan la condición 2.18 también debe ser descartada.

2.4.3 Resultados de los autores

La Imagen N° 2.8 muestra la isoterma del proceso, resultado obtenido por S. O. Dorofeenko y E. V. Polianczyk [5]. Ya que el flujo de metano fue seleccionado como la unidad, los flujos de los otros reactantes suministrados son presentados en el campo donde el eje vertical corresponde a w_0 , que es la relación molar del agua con respecto al metano en la mezcla vapor – metano. El eje horizontal se refiere a x , que corresponde al flujo molar de oxígeno con respecto al metano. Notar que para este caso, la relación estequiométrica para la oxidación del metano corresponde a un $x = 2$. Las líneas discontinuas que interceptan las isotermas denotan la relación molar que debiese existir en la generación de hidrógeno con respecto al monóxido de carbono en el gas de síntesis formado.

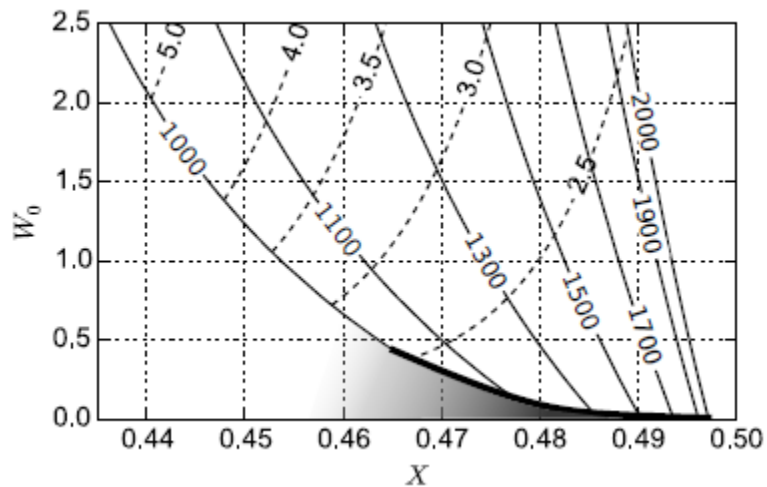


Imagen N° 2.8 Isotermas conversión metano-vapor con oxígeno

Las curvas sólidas presentadas en la figura corresponden a las isotermas calculadas, T_s , en K. Aparentemente la temperatura de combustión es limitada

superiormente por la temperatura de derretimiento del medio poroso, como también la temperatura inferior es limitada por la condición de establecer el equilibrio termodinámico en un tiempo razonable. El constatar estas condiciones envuelve consideraciones de la actual cinética química de la conversión y va más allá de lo alcanzado por esta investigación. Dado lo anterior se presentan resultados calculados a partir de una temperatura T_s igual a 1,000 K, ya que para esta se puede anticipar equilibrio químico en el proceso.

Finalmente para esta modelación se utilizó una temperatura de suministro del oxidante T_0 igual a 300 K, también el triángulo achurado presente en la figura indica el dominio del equilibrio con formación de hollín. Este enfoque de conversión con oxidación provee la posibilidad de obtener una alta temperatura con un comparativo bajo consumo de oxígeno y una alta eficiencia de energía de conversión.

2.4.3.1 Extensión para la conversión con aire como oxidante

Naturalmente, la oxidación con aire provee muchas ventajas económicas en comparación con la oxidación con oxígeno puro. Considerando este cambio en el enfoque, utilizando un oxidante conformado por oxígeno y nitrógeno, las ecuaciones 2.9 a la 2.11, como la ecuación 2.17 no reciben variación. Pero la ecuación 2.12 debe ser variada agregando el término correspondiente con el calentamiento del nitrógeno:

$$\begin{aligned} w_0 H_w(T_s) + H_e(T_s) + n H_n(T_0) + x H_x(T_0) & \quad (2.19) \\ & = h H_h(T_s) + w_s H_w(T_s) + m H_m(T_s) + d H_d(T_s) \\ & \quad + n H_n(T_s) \end{aligned}$$

Aquí n es la relación estequiométrica para el nitrógeno ($n = 79/21x$), y H_n es su entalpía molar.

La Imagen N° 2.9 presenta las isoterms para el caso de mezcla metano – vapor suministrados en los extremos del reactor y aire (21% Vol. Oxígeno, 79% Vol. Nitrógeno) en la parte central del reactor, calculado acorde a las ecuaciones 2.9 a 2.12, 2.17 y 2.19.

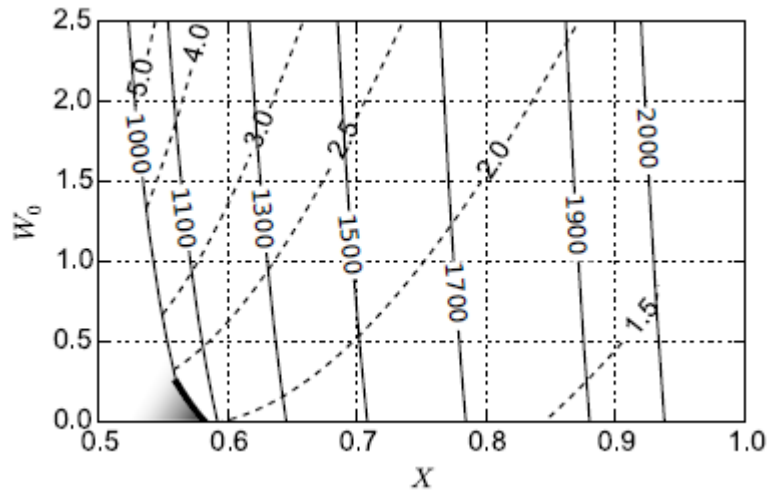


Imagen N° 2.9 Conversión metano con mezcla aire-vapor, inyección central de aire

Comparando la Isoterma de la Imagen N° 2.8 con la Imagen N° 2.9 se evidencia que al reemplazar el oxígeno por aire en este esquema cambia drásticamente, la gran capacidad calorífica del nitrógeno requiere un mayor efecto de calor aplicado en la reacción. En la reacción inicial se tienen en hecho tres reactantes – metano, oxígeno y agua. En orden de minimizar el efecto del calor neto en la reacción, y por ende la cantidad de oxígeno a suministrar, uno debe escoger aquel que tiene la menor capacidad calorífica para ser suministrado en el centro del reactor. De los tres reactantes, el agua puede ser combinada con cualquier otro para hacer una mezcla de algo con vapor para ser suministrada por los extremos del reactor. Dado lo anterior, el poder calorífico del vapor no puede ser aplicado al centro del proceso.

Cuando se realizó la conversión con puro oxígeno, este último tiene la menor capacidad calorífica que el metano que es convertido, por lo anterior el oxígeno suministrado al centro del reactor se encuentra totalmente justificado. Pero cuando queremos convertir metano con aire usado como oxidante, la capacidad calorífica del metano es ya menor que la del aire, por lo anterior, con el objetivo de mejorar la eficiencia energética se tiene que cambiar el orden de suministro de los reactantes. El aire debe ser suministrado en los extremos del reactor en una mezcla con vapor, mientras que el metano en el centro del reactor.

En este caso, la ecuación de la conservación de la energía toma la siguiente forma:

$$w_0 H_w(T_s) + H_e(T_0) + x H_x(T_s) = h H_h(T_s) + w_s H_w(T_s) + m H_m(T_s) + d H_d(T_s) \quad (2.20)$$

El cambio de orden en el suministro de aire y metano provee una substancial mejora. La Imagen N° 2.10 presenta las isoterms para este caso de mezcla vapor – aire suministrado a los extremos del reactor como del metano en el centro.

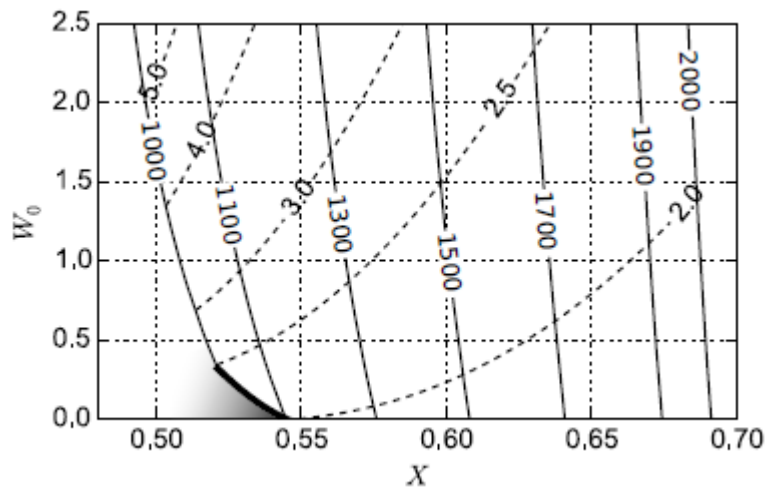


Imagen N° 2.10 Conversión metano con mezcla aire-vapor, inyección central de combustible

CAPÍTULO 3

3. Diseño Experimental

3.1 Reactor de flujo recíproco

3.1.1 Diseño del reactor

El reactor de flujo recíproco a implementar corresponde al empleado en el trabajo de título de Joaquín Rosas [15] como de Guido Subiabre [16] , ambos para optar al título de Ingeniero Civil Mecánico mención energía – UTFSM, este consiste en un reactor lineal el cual se compone de dos cámaras de pre- mezcla para inyección en los extremos del reactor, un sistema de abrazadera en cada extremo para la extracción de los gases de escape y una cavidad para realizar inyección central de algún elemento al reactor como también de realizar el precalentamiento de la matriz porosa para iniciar la ignición. Un esquema del reactor se presenta en la Imagen N° 3.1.

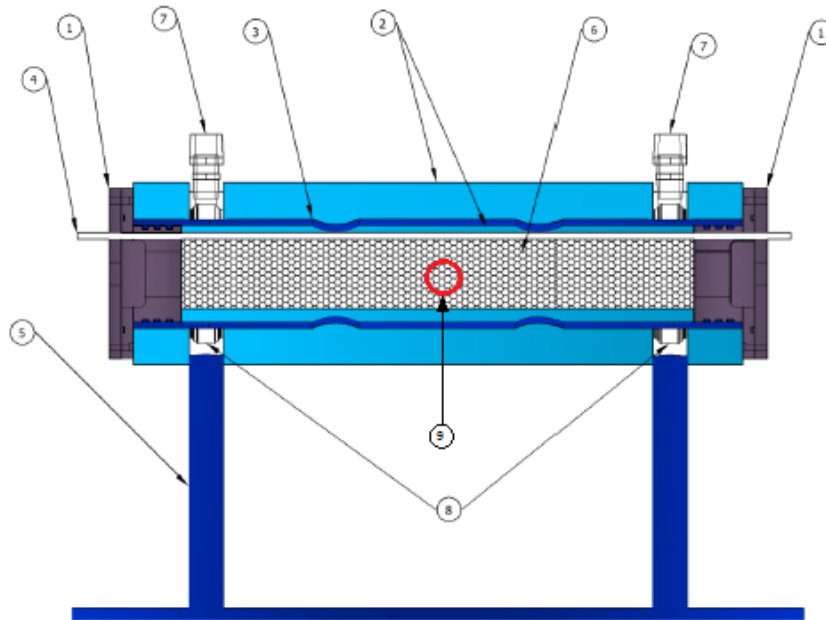


Imagen N° 3.1 Esquema del reactor de MPI

En este esquema cada punto corresponde a la siguiente parte del reactor:

1. Cámara de pre mezcla y tapa
2. Aislante
3. Tubo de acero
4. Varilla porta termocuplas
5. Estructura de soporte
6. Medio poroso Inerte
7. Salidas de escape
8. Abrazaderas de guía para el flujo de escape
9. Entrada representativa de la inyección central

El material del reactor corresponde a un tubo de acero ASTM36 al igual que las abrazaderas del mismo, se presentan las propiedades del material en la Tabla N° 3.1.

Tabla N° 3.1 Propiedades de acero ASTM36

Propiedad	Valor	Unidad
Densidad (ρ)	7,850	[Kg/m ³]
Esfuerzo fluencia (σ_f)	250 - 280	[Mpa]
Resistencia a la tensión (σ_t)	400 - 550	[Mpa]
Punto de fusión (T_s)	1,538	[°C]

Respecto a las dimensiones generales del reactor, estas son las siguientes:

- $\varnothing_e = 89.3 \text{ mm}$
- $\varnothing_i = 79.3 \text{ mm}$
- $L_t = 500 \text{ mm}$

3.1.2 Matriz porosa

El interior del reactor se encuentra relleno de 17 esponjas cerámicas de Alúmina (Al_2O_3) al 90% templadas en zirconio (Z_2O_3) al 10% y se encuentran unidas una a una a lo largo de la longitud del reactor, las características del medio poroso respecto a sus dimensiones se muestran a continuación.

- Espesor: 25 mm
- Diámetro: 57 mm
- Porosidad: 83.5%
- Tamaño de poro 0.25 cm

No obstante en cada extremo del reactor se ubican dos esponjas cerámicas del mismo material pero con propiedades distintas, (tamaño de poro de 0.085 cm), como método de protección para retardar el frente de llama en los extremos del reactor. Al interior del reactor las esponjas cerámicas se encuentran cubiertas por una capa de aislante de fibra cerámica de 11 mm de espesor, este aislante también es utilizado para cubrir de forma externa el tubo del reactor y de esta forma acercarse más a la

condición de un reactor aislado térmicamente con la menor cantidad de pérdidas al ambiente.

3.2 Cálculo de flujos en la mezcla

Uno de los objetivos de la presente investigación es contrastar experimentalmente la tendencia de los resultados obtenidos por S. O. Dorofeenko y E. V. Polianczyk [5] al operar un reactor recíproco de medios porosos con adición de vapor e inyección central de combustible. Ellos postulan que la máxima eficiencia de conversión de gas de síntesis con la mayor temperatura de reacción se obtienen para ciertas relaciones molares ya definidas, las cuales fueron presentadas en las isotermas de las Imagen N° 2.9 e Imagen N° 2.10 del presente trabajo para conversión de metano – vapor, añadiendo aire como oxidante al centro en primera instancia, y posteriormente añadiendo el combustible por la inyección central.

Se procederá a extraer de las isotermas las tendencias respecto a la generación de gas de síntesis al variar distintos parámetros, a fin de replicar experimentalmente los postulados, sin embargo con el objetivo de que los resultados obtenidos puedan ser también contrastados con los resultados obtenidos por las experiencias anteriores realizadas al operar en este mismo reactor, es que se utilizara un flujo de combustible – oxidante - vapor similar a los realizados en estos trabajos. Dado lo anterior se utiliza un caudal inicial de 23.01 litros por minuto de oxidante y combustible como una constante en la línea base de operación del reactor, y con este flujo se obtendrá la velocidad de filtración, la relación de equivalencia y el flujo de combustible.

3.2.1 Velocidad de filtración

Como se introdujo con anterioridad, la velocidad de filtración es la velocidad a la cual la mezcla combustible-oxidante circula por los poros del material dentro de la matriz, y este se puede determinar con la ecuación 2.6.

Dado también que el caudal de la mezcla es conocido, se puede utilizar la ecuación que sigue a continuación para relacionar el caudal con la velocidad de filtración:

$$Q = v * A \quad (3.1)$$

Combinando las ecuaciones anteriores se puede obtener la velocidad de filtración con la ecuación que sigue a continuación:

$$u = \frac{Q \left[\frac{l}{\text{min}} \right]}{15,000 \times \varepsilon \times \pi \times d^2 [\text{m}]} \quad (3.2)$$

Finalmente dado que el caudal Q es conocido y equivalente a 23.01 l/min, el diámetro útil igual a 57 mm y definido por los parámetros constructivos del reactor, como también la porosidad de la matriz porosa igual a 83.5%, es que se puede obtener la velocidad de filtración a la cual operará el reactor, la cual toma un valor constante igual a:

- $u = 0.18 \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right] = 18 \left[\frac{\text{cm}}{\text{s}} \right]$

3.2.2 Combustión estequiométrica y relación de equivalencia.

De la Imagen N° 2.10 es posible distinguir distintas temperaturas que se deberían obtener en la zona de reacción para determinadas concentraciones molares de vapor de agua y oxidante al inyectar el combustible por el centro del reactor. Se extrapolan de estas isothermas el rango de aquellas concentraciones molares de oxidante que proveerán una óptima conversión del hidrocarburo en gas de síntesis con la finalidad de definir posteriormente en qué rangos de relación de equivalencia se propone existe una óptima conversión de hidrocarburo en gas de síntesis.

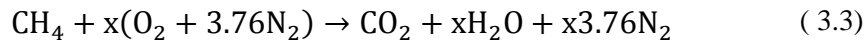
Tabla N° 3.2 Interpolación de X para inyección central de metano

X_{min}	0.5
------------------	-----

X_{\max}	0.7
------------	-----

Con el objetivo de poder comparar las relaciones de equivalencia que se emplearán en la presente investigación es que se define la forma de cálculo de ésta a través de los caudales de oxidante que se utilizaran en el reactor medidos con respecto al caudal de aire estequiométrico que se debe emplear para combustionar un kilogramo de combustible de metano, con lo anterior, definir la deficiencia de aire con la cual se está operado y por tanto el coeficiente ϕ .

La ecuación equilibrada de la combustión de metano utilizando aire como oxidante para mezcla estequiométrica es:



Adicional a la ecuación de combustión anterior se introduce la definición de la relación aire combustible denominada RAC, la cual será utilizada para definir la relación de equivalencia en los que teóricamente existe una óptima conversión de hidrocarburos en el reactor. Se presenta la definición de RAC a continuación.

$$\text{RAC} = \frac{(\text{moles}_{\text{aire}})\text{PM}_{\text{aire}}}{(\text{moles}_{\text{combustible}})\text{PM}_{\text{combustible}}} = \frac{\text{kg}_{\text{aire}}}{\text{kg}_{\text{combustible}}} \quad (3.4)$$

Dado que para la oxidación completa del combustible la cantidad de moles de aire a emplear, o dicho de otra forma, la cantidad de moles “x”, debe tomar el valor 2, es que es posible obtener la relación aire combustible estequiométrica, y por lo tanto, utilizando las relaciones extrapoladas anteriormente, también es posible obtener la relación aire combustible en la cual existe la óptima conversión de hidrocarburos.

Se define entonces la forma de cálculo de la relación de equivalencia:

$$\phi = \frac{1}{\lambda} = \frac{\text{RAC}_{\text{est}}}{\text{RAC}_{\text{real}}} = \frac{\frac{\text{kg comb}}{\text{kg aire}_{\text{est}}}}{\frac{\text{kg comb}}{\text{kg aire}_{\text{real}}}} \quad (3.5)$$

Sin embargo para poder definir el RAC es necesario también definir la forma de cálculo del peso molecular de una mezcla (aire), este se calcula con la ecuación que se introduce a continuación:

$$PM_{Mezcla} = \sum_{i=1}^N Y_i PM_i \quad (3.6)$$

Utilizando lo anterior se introducen los pesos moleculares de los elementos que forman parte de la reacción, en donde para el caso del aire se calculó considerando una mezcla en volumen con 21% de oxígeno y un 79% de nitrógeno:

- $PM_{CH_4} = 16.04 \frac{kg}{kmol}$
- $PM_{aire} = 28.96 \frac{kg}{kmol}$

Se deja en manifiesto la forma explícita de cálculo del RAC para oxidación con aire.

$$RAC = \frac{(4.76x)PM_{aire}}{PM_{combustible}} \quad (3.7)$$

Utilizando lo anterior se presentan en la Tabla N° 3.3 los resultados de los rangos de las relaciones de equivalencia ϕ en los cuales se debiera obtener una generación de gas de síntesis óptima en el reactor utilizando las relaciones molares de oxígeno máximas y mínimas presentadas anteriormente.

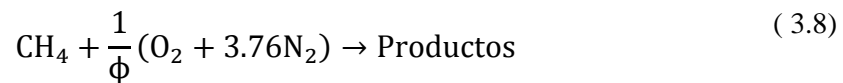
Tabla N° 3.3 Relación de equivalencia para inyección central de combustible

	RAC_{est}	RAC_{real}	ϕ
X_{min}	17.19	4.30	4.00
X_{max}	17.19	6.02	2.86

3.2.3 Cálculo de flujos de oxidante y combustible a inyectar al reactor

Si bien con el procedimiento mencionado anteriormente fue posible calcular los rangos de relaciones de equivalencia ϕ óptimos de operación del reactor, se utiliza este parámetro para determinar los flujos de combustible y oxidante que deben inyectarse al equipo.

La ecuación equilibrada de la combustión de metano para mezclas ricas en combustible ($\lambda < 1$ o $\phi > 1$) está dada por la siguiente ecuación, en donde el coeficiente ϕ se encuentra dado por la ecuación 2.5 presentada anteriormente.



Para la combustión de 1 Kmol de metano se tendrá entonces que se combustionan las siguientes cantidades máxicas de carbono e hidrógeno.

$$m_C = 1[\text{kmol}] \times 12,01 \frac{[\text{kg}]}{[\text{kmol}]} = 12.01[\text{kg}] \quad (3.9)$$

$$m_H = (1[\text{kmol}] \times 4) \times 1,008 \frac{[\text{kg}]}{[\text{kmol}]} = 4.032[\text{kg}] \quad (3.10)$$

$$m_T = m_C + m_H = 16.042[\text{kg}] \quad (3.11)$$

Con lo anterior, se logra calcular la composición elemental como se muestra a continuación:

$$X_C = \frac{m_C}{m_T} = 0.749 \quad (3.12)$$

$$X_H = 1 - X_C = 0.251 \quad (3.13)$$

Utilizando la composición elemental es posible calcular el aire estequiométrico para poder quemar 1 [kg] de metano. Como se utiliza aire atmosférico, es decir sin enriquecimiento de oxígeno, este se compone en volumen de un 21% de O₂ y de un 79% de N₂. El cálculo del aire estequiométrico se calcula con la fórmula que sigue a continuación, en donde la constante 22.4 corresponde al volumen que utiliza 1 Kmol de aire en condiciones normales.

$$V_{a,e}^0 = \frac{22,4}{0.21} \times \left(\frac{X_C}{12.01} + \frac{X_H}{4.032} + \frac{X_S}{32.06} - \frac{X_O}{32} \right) \left[\frac{m_N^3}{\text{kg combustible}} \right] \quad (3.14)$$

Empleando la ecuación 3.14 se obtiene un volumen de aire para realizar combustión estequiométrica de combustible de:

- $V_{a,e}^0 = 13.298 \left[\frac{m_N^3}{\text{kg combustible}} \right]$

Con la relación de volumen de aire estequiométrica calculada anteriormente es posible finalmente determinar los flujos necesarios a emplear para obtener la velocidad de filtración deseada de 18 cm/s. Para lo anterior es conocido el caudal total compuesto por el oxidante y el combustible que se inyectarán al reactor, lo anterior puede quedar expresado de la siguiente forma.

$$\dot{V}_{\text{total}} = \dot{V}_{\text{combustible}} + \dot{V}_{\text{oxidante}} \quad (3.15)$$

En donde el volumen de oxidante puede quedar expresado en función del volumen de combustible inyectado al reactor. Lo anterior se logra utilizando la ecuación 2.5 nuevamente y las ecuaciones que le siguen a continuación.

$$\rho_{\text{combustible}} = \frac{P}{R_{\text{CH}_4} \times T} \left[\frac{\text{Kg}}{\text{m}^3} \right] \quad (3.16)$$

En donde:

- P: Presión Normalizada, 101.325 kPa
- T: Temperatura Normalizada, 273.15 K

- R_{CH_4} : Constante Gas Metano, 0.5182 kJ/kg K

$$\dot{V}_{oxidante} = \frac{\dot{m}_{combustible} \times V_{a,e}^0}{\phi} \quad (3.17)$$

Al emplear la densidad del combustible.

$$\dot{V}_{oxidante} = \frac{\dot{V}_{combustible} \times \rho_{combustible} \times V_{a,e}^0}{\phi} \quad (3.18)$$

Finalmente utilizando las relaciones anteriores se obtienen los flujos tanto de combustible como oxidante tentativos en la operación del reactor para distintos valores de ϕ . Los resultados se muestran en la Tabla N° 3.4 en donde se destacan aquellas relaciones de equivalencia que serán ensayadas experimentalmente en la presente investigación.

Tabla N° 3.4 Rango de flujos de operación del reactor.

Q[L/min]	ϕ	Caudales [l/min]	
		Oxidante	Oxidante
23.01	0.8	21.2	1.8
	0.9	21.0	2.0
	1	20.8	2.2
	1.1	20.6	2.4
	1.2	20.4	2.6
	1.3	20.2	2.8
	1.4	20.1	3.0
	1.5	19.9	3.1
	1.6	19.7	3.3
	1.7	19.5	3.5
	1.8	19.4	3.7
	1.9	19.2	3.8
	2	19.0	4.0
	2.1	18.9	4.2
	2.2	18.7	4.3
	2.3	18.5	4.5
2.4	18.4	4.6	

	2.5	18.2	4.8
	2.6	18.1	4.9
	2.7	17.9	5.1
	2.8	17.8	5.2
	2.9	17.6	5.4
	3	17.5	5.5

3.2.4 Cálculo de flujos de vapor a inyectar al reactor.

Por último se deben estimar los flujos de vapor que se inyectarán al reactor. Dada la información propinada con anterioridad es que se conoce el rango en el cual se encuentra la relación molar entre el flujo de vapor y el flujo de combustible dentro del reactor. Se procederá a inyectar un flujo de vapor de agua equivalente al flujo de combustible inyectado, dado lo anterior, para una relación de equivalencia igual a 2 es que se inyecta un flujo de vapor de agua igual a 4 litros por minuto.

No obstante lo anterior, el agregar este flujo implica que el caudal que circulará por el interior del medio poroso será igual a 27.01 litros por minuto y por lo tanto la velocidad de filtración dentro del reactor tendrá un valor de 21.13 centímetros por segundo.

Dado lo anterior al operar con una relación de equivalencia igual a 2.3 y distintas relaciones vapor-combustible, se estimaron los flujos de tal forma que se mantenga la misma velocidad de filtración de 21.13 centímetros por segundo. Lo anterior se logra de forma similar a como se empleó en la ecuación 3.15 con las ecuación que siguen a continuación.

$$\dot{V}_{\text{total}} = \dot{V}_{\text{combustible}} + \dot{V}_{\text{oxidante}} + \dot{V}_{\text{vapor}} \quad (3.19)$$

Dado que se conoce que el flujo de combustible será equivalente al flujo de vapor se tendrá la siguiente relación, en donde k corresponde a la relación vapor – combustible que se emplea.

$$\dot{V}_{\text{combustible}} = k \times \dot{V}_{\text{vapor}} \quad (3.20)$$

Utilizando las dos ecuaciones anteriores junto con la ecuación 3.18 se obtiene lo siguiente.

$$\dot{V}_{\text{total}} = \dot{V}_{\text{combustible}} \times \left(1 + k + \frac{\rho_{\text{combustible}} \times V_{a,e}^0}{\phi} \right) \quad (3.21)$$

Luego para un ϕ igual a 2.3, un flujo de 27.01 litros por minuto y distintas relaciones vapor-combustible, se tendrán los siguientes flujos de oxidante, combustible y vapor de agua presentados en la Tabla N° 3.5.

Tabla N° 3.5 Flujos de operación para $\phi=2.3$

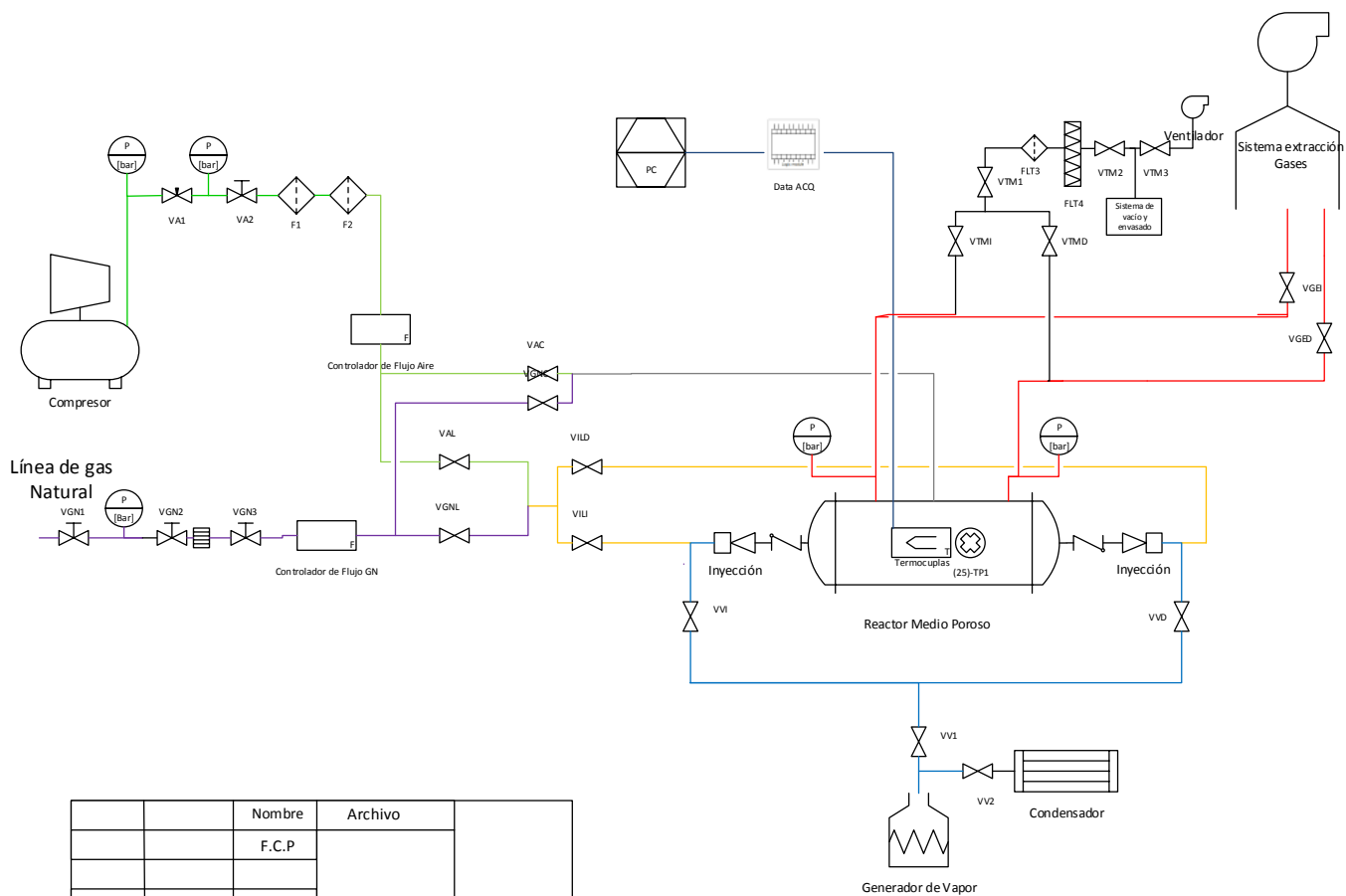
Q[L/min]	ϕ	Caudales [l/min]			Vapor: Combustible	u [cm/s]
		Oxidante	Combustible	Vapor		
27.01	2.3	18.2	4.4	4.4	1:01	21.13
	2.3	17.4	4.2	5.5	1.3:1	
	2.3	19.1	4.6	3.2	0.7:1	

3.3 Diagrama de instalación

Para la presente investigación el reactor de flujo recíproco ha sido instalado y operado en el laboratorio de Termofluidos de la Universidad. La instalación como tal se compone de cuatro subsistemas en donde el primero de ellos ya ha sido detallado, mientras que el resto de ellos se profundiza en el presente apartado de la investigación. Se nombran los subsistemas que forman parte del conjunto:

- Reactor de Medios Porosos
- Sistema de suministro y control de flujos
- Sistema de extracción de gases de escape
- Sistema de adquisición de datos

Se muestra el layout del sistema montado en el laboratorio de Termofluidos.



	Nombre	Archivo	
	F.C.P		
	Layout Instalación Reactor medio poroso de flujo recíproco con inyección central de Oxidante		UTFSM Depto. Ing Mecánica

3.3.1 Suministro y control de flujos

Experimentalmente se debe evaluar la conversión de mezcla metano – vapor de agua en un reactor de flujo recíproco a través de combustión filtrada en medios porosos inertes, como se mencionó con anterioridad se emplea aire como oxidante para realizar la combustión debido a su bajo costo y disponibilidad en el ambiente. Respecto al metano, este se reemplazará por gas natural por razones de costo y disponibilidad, y dado también el alto porcentaje de metano que contiene en su composición volumétrica. Se detalla a continuación la instalación y control que se proponen para los reactantes que ingresen al reactor.

3.3.1.1 Suministro de aire

El aire es suministrado constantemente gracias a un compresor de pistón que se encuentra en dependencias del laboratorio de Termofluidos. El compresor cuenta con una capacidad de 50 lt y una presión máxima de 10 bares, entregando un caudal máximo de 265 lt/min. Junto con lo anterior el sistema de aire cuenta con su sistema de filtros que garantiza la eliminación de la humedad en el aire presurizado.

3.3.1.2 Suministro de gas natural

El suministro de gas natural es realizado por parte de la red interna que posee la Universidad y que cuenta con una válvula de acople en el laboratorio de Termofluidos, este gas es suministrado por la empresa de gas responsable en la zona y su composición volumétrica de metano corresponde al 94%, sin embargo para la presente investigación se considera una composición equivalente al 100% para los cálculos correspondientes.

3.3.1.3 Suministro de vapor

El sistema de suministro de vapor corresponde al elaborado por Lorena Espinoza y Daniel Maluenda en su trabajo para optar al título de ingeniero civil mecánico e ingeniero civil químico respectivamente y es adjuntado en los anexos los detalles del equipo generador. Este sistema consiste en una caldera elaborada a partir de un cilindro de 5 kilogramos de gas licuado el cual fue cortado en la zona superior y

reemplazado por un flange de acero. Este cilindro se encuentra aislado térmicamente a través de un recubrimiento de polietileno expandible, fibra cerámica de vidrio y plumavit con el objetivo de minimizar las pérdidas de calor que puedan ocurrir del cilindro al ambiente. En el flange se han situado dos resistencias térmicas de 1.5 kW conectadas en paralelo entre sí a fin de maximizar la potencia que transmiten al fluido a calentar. Estas resistencias se han conectado a un variador de voltaje el cual es el encargado de regular la potencia transmitida a estas, y de esta forma regular eléctricamente la tasa de generación de vapor que es suministrado al reactor de medios porosos. Dado lo anterior es que experimentalmente se efectuó una curva característica de la caldera en donde para cierto voltaje entregado por el variador es que se genera un flujo de vapor en litros por minuto para una presión dada de operación del generador.

Se entrega la curva característica de la caldera en el Gráfico N° 3.1.

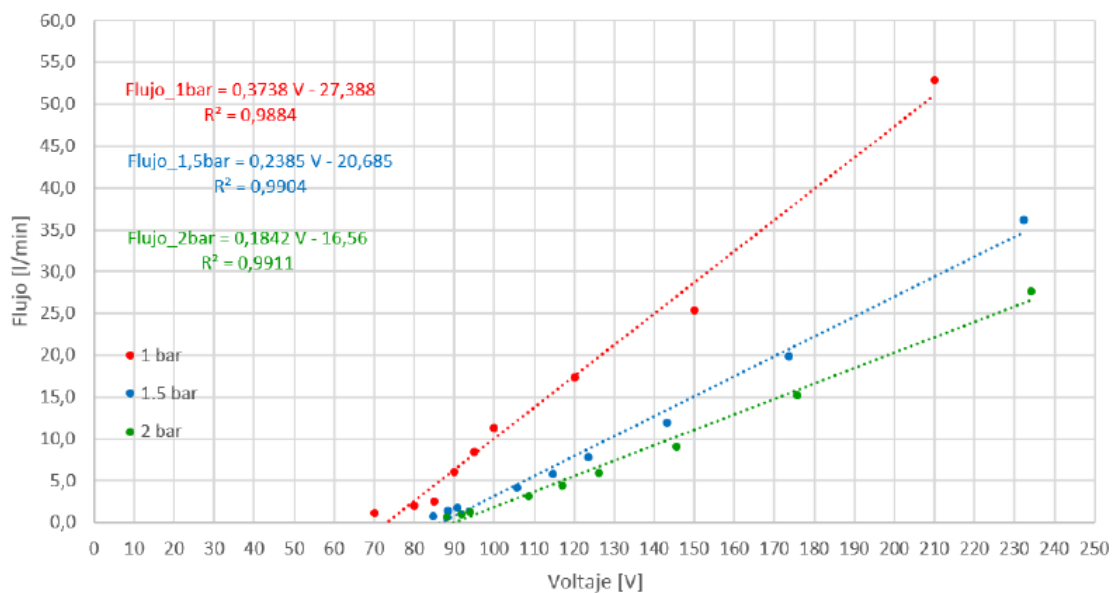


Gráfico N° 3.1 Flujo de vapor v/s voltaje

Utilizando la curva característica del reactor se obtienen los voltajes estimados para obtener el flujo deseado en la operación del reactor a distintas presiones, se presenta en la Tabla N° 3.6.

Tabla N° 3.6 Voltaje estimado para operación del reactor

Flujo [l/min]	Voltaje estimado @1bar [V]	Voltaje estimado @1,5bar [V]	Voltaje estimado @2bar [V]
3,24	82	100	107
4,00	84	103	112
4,40	85	105	114
5,45	88	110	119

3.3.1.4 Control de flujos

El sistema de control de flujos es el encargado de regular los flujos de oxidante y combustible requeridos para el ensayo. En el laboratorio se dispone de controladores marca Aalborg los cuales entregan el caudal en lt/min que fluye a través de la línea de suministro. Su modo de operación es que internamente registra el flujo másico del gas, el cual se divide desviando una pequeña parte a un tubo sensor de acero inoxidable capilar, mientras que el resto del gas pasa por el conducto de flujo primario.

La geometría tanto del conducto primario como del tubo sensor están diseñadas para asegurar un flujo laminar. Por los principios de la mecánica de fluidos, los flujos de gas en dos conductos de flujo laminar adecuadamente dimensionados se relacionan entre sí, por lo tanto, los caudales medidos en el tubo sensor son directamente proporcionales a los que fluyen por el controlador de flujo.

Finalmente para controlar el flujo de gas, este es regulado mediante un tornillo sin fin de forma manual, el cual se encuentra a un costado del controlador de flujo y permite obtener el flujo deseado. Se detalla en la Tabla N° 3.7 los rangos de operación como la resolución de los controladores utilizados en el laboratorio de Termofluidos.

Tabla N° 3.7 Características controladores de flujo

Marca	Gas de diseño	Gas a utilizar	Rango [l/min]	Resolución [l/min]
Aalborg	Aire	Aire	0,0 - 20,0	0,1
Aalborg	Metano	Metano	0,0 - 30,0	0,1

3.3.2 Sistema de extracción de gases de escape

Este sistema se compone de la toma de muestra de los gases de escape para evaluar la composición volumétrica del gas de síntesis generado, como también del sistema de eliminación de los gases de escape del laboratorio. Dado lo anterior en las abrazaderas dispuestas para la extracción de gases de escape existe una vía que permite conducir los gases a la zona de extracción para ser quemados, no obstante este ducto cuenta con una vía alternativa que permite desviar el flujo de gases de escape y dirigirlos al sistema de toma de muestra que se detalla a continuación.

3.3.2.1 Toma de muestras de gases de escape

El sistema de toma de muestra está compuesto por un sistema de válvulas según sea el lado del reactor que se desee muestrear (derecho o izquierdo), y que dan paso a un sistema de filtro de silica como el que se ilustra en el layout a fin de preparar la muestra para su posterior análisis en el cromatógrafo. Luego del sistema de filtro existen dos válvulas de bola las cuales en el trayecto entre ellas disponen de una conexión en “T” que permite acoplar en una de sus salidas la bolsa de toma de muestra, las bolsas utilizadas corresponden a bolsas de aluminio existentes en el laboratorio de termodinámica para ese fin, son marca SKC y tienen una capacidad de 0.5 litros. Para el sistema de llenado de bolsas se utiliza la otra salida de la conexión “T” en donde se dispone de un sistema de succión de gases de escape conformado por jeringas quienes son las encargadas de succionar y posteriormente traspasar la muestra a la bolsa. No obstante lo anterior y con el objetivo de saturar la línea de

toma de muestra con el gas de síntesis que se desee evaluar, es que a este sistema de toma de muestra se le acoplo un ventilador el cual es el encargado de saturar la línea de toma de muestra la cual en conjunto con válvulas y filtros tiene un volumen aproximado de 2 litros, el cual como se mencionó debe ser saturado a fin de que la muestra tomada corresponda al instante deseado y sea significativa.

3.3.3 Sistema de adquisición de datos

El sistema de adquisición de datos se encuentra constituido por un sistema de adquisición de temperaturas que permita analizar el desplazamiento del frente de llama al interior del reactor como también del perfil de temperatura. También cuenta con un sistema capaz de analizar el gas de síntesis generado al interior del reactor a fin de identificar los porcentajes volumétricos de los elementos de interés generados en los gases de escape.

3.3.3.1 Sistema de adquisición de temperatura

El sistema de adquisición de temperatura dentro del reactor se realiza mediante un conjunto de termocuplas tipo S de 0.8 mm de diámetro las cuales se instalan a lo largo del reactor a través de una varilla porta-termocuplas de cerámica como se ilustra en la Imagen N° 3.2, se posiciona la primera y última termocupla en los puntos de extracción de gases de escape y el resto se posiciona al interior de manera equidistante a 76 mm entre sí a fin de hacer más significativa la toma de muestra de temperaturas.

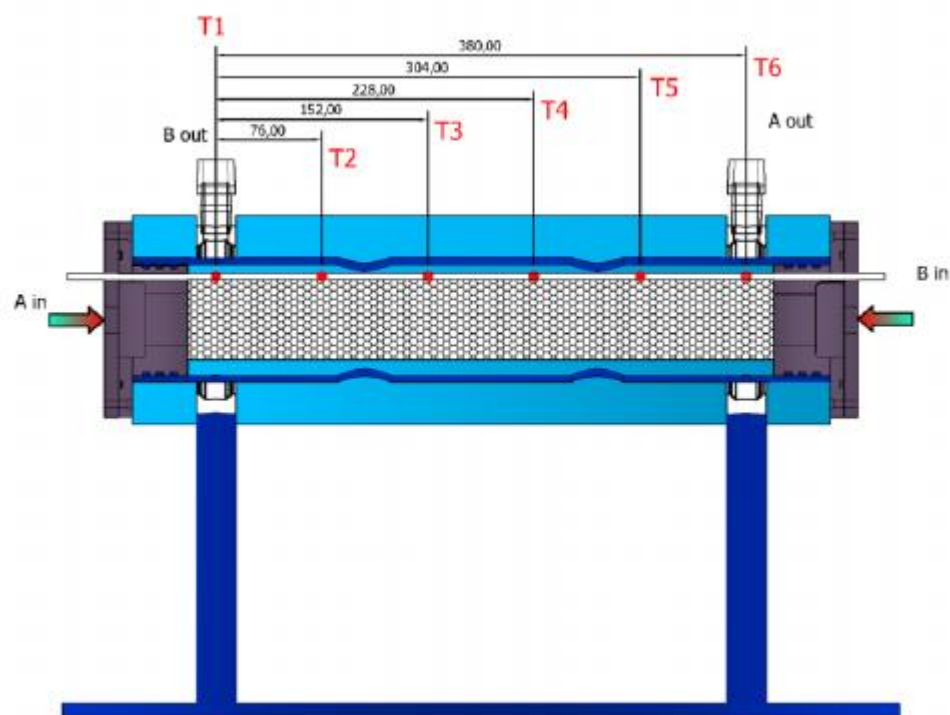


Imagen N° 3.2 Distribución termocuplas en el reactor

El funcionamiento de las termocuplas consiste en filamentos de metales preciosos, en nuestro caso filamentos de platino y el otro de platino-rodio, que se trenzan entre sí y que al cambiar de temperatura emiten un diferencial de voltaje, este diferencial es captado por un adquisidor de datos el cual recibe esta señal análoga y entrega una señal digital a un software quien es el encargado de entregar la temperatura. En el laboratorio se dispone tanto del adquisidor de datos, el cual es marca OMEGA modelo OMB-DAQ-56- como también del software Daqview encargado de transformar la señal análoga recibida por el adquisidor en una señal digital para su posterior análisis.

3.3.3.2 Cromatografía gaseosa

La cromatografía gaseosa es necesaria para medir la composición de gases de escape y saber realmente de qué están compuestos, dado lo anterior se necesitará utilizar este recurso para evaluar la composición del gas de síntesis generado como su tasa de generación de hidrógeno.

En la cromatografía gaseosa una muestra gaseosa es volatilizada e inyectada a través de una columna cromatográfica, esto es producido gracias a un gas inerte, el cual en nuestro caso es realizado por Helio. Se utiliza un gas inerte dado que en la fase móvil no interacciona con las moléculas del gas a analizar, y solo cumple la función de transportar la muestra volatilizada.

El laboratorio de termodinámica posee un cromatógrafo CLARUS 580, este equipo contiene el gas portador inerte, sistema de inyección de muestra, columna cromatográfica y detector. Para operarlo se cuenta con un manual de operación el cual se encuentra a disposición en el Laboratorio de Termodinámica y adjunto en los anexos de la presente investigación.

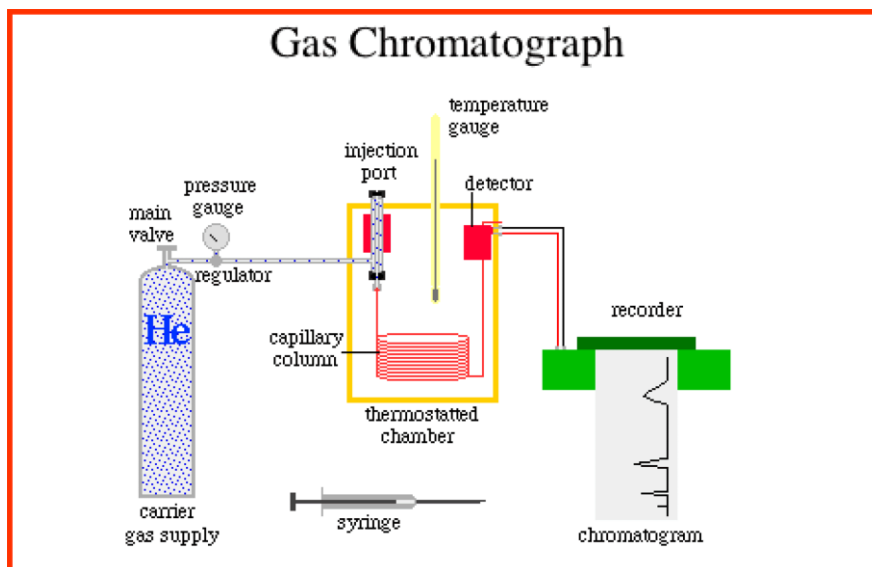


Imagen N° 3.3 Esquema de un cromatógrafo de gases

CAPÍTULO 4

4. Procedimiento Experimental

Se define un procedimiento experimental para la operación del reactor de flujo recíproco para los distintos usos que se le asignan. Previo a la puesta en marcha se deben identificar los valores a utilizar en los controladores de flujo para la inyección de gas natural, aire y vapor de agua. También es necesario calentar la matriz porosa por medio de un soplete antes de la inyección de combustible a una temperatura aproximada de 400 °C, lo anterior se logra insertando el soplete por la cavidad destinada a la inyección central de combustible y manteniéndolo ahí hasta que se alcance la temperatura deseada.

4.1 Listado de válvulas

Para realizar el listado de válvulas, se han dividido las líneas utilizando diferentes colores en el esquema según sea su funcionalidad en la operación del reactor (ver layout), se realiza detalle a continuación de los componentes de cada una de las líneas.

4.1.1 Línea de vapor (azul)

- V_{V1} : Válvula de Bola Vapor Uno
- V_{V2} : Válvula de Bola Vapor Dos
- V_{VI} : Válvula de Bola 1/2" Vapor Izquierdo
- V_{VD} : Válvula de Bola 1/2" Vapor Derecho

4.1.2 Línea de inyección lateral (amarilla)

- V_{LI} : Válvula de Bola 1/2" Inyección Lateral Izquierda

- V_{ILD}: Válvula de Bola 1/2" Inyección Lateral Derecha

4.1.3 Línea de gas natural (morada)

- V_{GN1}: Válvula de Bola Gas Natural Uno
- V_{GN2}: Válvula de Bola Gas Natural Dos
- V_{GN3}: Válvula de Bola Gas Natural Tres
- V_{GNL}: Válvula de Bola 3/8" Gas Natural Lateral
- V_{GNC}: Válvula de Bola 3/8" Gas Natural Central

4.1.4 Línea de aire (verde)

- V_{A1}: Válvula de Aguja Aire 1
- V_{A2}: Válvula de Bola Aire 2
- V_{AC}: Válvula de Bola 3/8" Aire Central
- V_{AL}: Válvula de Bola 3/8" Aire Lateral

4.1.5 Línea de toma de muestra (negra)

- V_{TMI}: Válvula de Bola 1/4" Toma de Muestra Izquierda
- V_{TMD}: Válvula de Bola 1/4" Toma de Muestra Derecha
- V_{TM1}: Válvula de Bola 1/4" Toma de Muestra Uno
- V_{TM2}: Válvula de Bola 1/4" Toma de Muestra Dos
- V_{TM2}: Válvula de Bola 1/4" Toma de Muestra Tres

4.1.6 Línea de gases de escape (roja)

- V_{GEI}: Válvula de Bola 1/4" Gases de Escape Izquierda
- V_{GED}: Válvula de Bola 1/4" Gases de Escape Derecha

4.2 Preparación del reactor

1. Encender controladores de flujo y computador. Abrir programa DaqView del adquirente de datos de temperatura.
2. Ajustar controladores de flujo a 0 l/min.
3. Utilizando la inyección central del reactor ajustar flujos de combustible y oxidante a la relación estequiométrica para la velocidad de filtración deseada.
4. Se enciende el mechero ubicado en la campana de extracción y se posiciona para quemar los gases de escape.
5. Se enciende el detector de hidrocarburos, se verifica sobre las líneas si existen fugas, este se posiciona cerca del reactor.
6. Se abre paso a la válvula V_{ILI} y se cierra el paso a la válvula V_{ILD} .
7. Se abre paso a la válvula V_{GED} y se cierra el paso a la válvula V_{GEI} .
8. Se enciende el compresor verificando la hermeticidad de las válvulas existentes en la línea, para esto se utiliza una esponja con agua y detergente la cual se pasa por las juntas de las válvulas verificando que no existan fugas.
9. Se regula la presión de la línea de aire a 3 bares utilizando la válvula V_{A1} y se deja circulando por 2 minutos para la limpieza de los filtros.
10. Se regula nuevamente la presión de la línea de aire a 2 bares utilizando la válvula V_{A1} , dando paso al aire al sistema de inyección
11. En forma paralela se conecta dispositivo USB DATA Acquisition System al PC.

4.3 Encendido reactor y pre-calentamiento

1. Se verifica que las válvulas V_{GNC} y V_{AC} se encuentren cerradas mientras que las válvulas V_{GNL} y V_{AL} se encuentren abiertas
2. Se realiza a través del punto de inyección central precalentamiento de la matriz porosa intertanto un soplete hasta que las termocupla centrales 3 y 4 alcanzan temperaturas cercanas a 400 °C.
3. Junto con el punto anterior, se enciende el generador de vapor al voltaje deseado según la tasa de generación deseada, procurando tener abiertas las válvulas V_{V1} y V_{V2} mientras que las válvulas V_{VI} y V_{VD} cerradas.
4. Se verifica que la presión de aire sea 2 bares utilizando V_{A1} y se comienza a dar paso de este a través del controlador de flujo realizando la inyección en el lado izquierdo del reactor, para lo anterior se abre la válvula V_{A2} .
5. Se regula el caudal de aire deseado en l/min de acuerdo a la relación aire combustible seleccionada y la velocidad de filtración. Se debe corroborar que el aire inyectado al equipo inicialmente sea en relación estequiométrica para garantizar la ignición al interior del reactor.
6. Se abre la línea de gas natural utilizando la válvula V_{GN1} , V_{GN2} y V_{GN3} . Se regula el caudal de gas natural en el controlador de flujo al deseado, permitiendo su inyección por la parte izquierda del reactor.
7. Una vez que se haya realizado la ignición se procede a sacar el soplete y se apaga.
8. Cuando todas las termocupla registren un alza de temperatura de al menos 200 °C se procede a conectar la inyección central al reactor
9. Se da paso a la inyección de vapor al reactor realizando la apertura de la válvula V_{VI} y procurando cerrar la válvula de purga V_{V2} .
10. En forma paralela al punto 7 se comienza el registro de datos de temperatura en intervalos de 1 segundo en el programa pDaqView.
11. A partir de ahora se registra para cada punto del procedimiento el “scan” o tiempo en el pDaqView en el que se realizó la acción.

4.4 Cambio dirección de inyección lateral y operación de inyección central

Con el procedimiento para encendido y precalentamiento solo se logra desplazar el frente de combustión de izquierda a derecha y generar las condiciones de temperatura para mantener la ignición del combustible. Por lo anterior es necesario hacer un cambio de dirección del frente de llama y comenzar la inyección central de combustible cuando corresponda, a lo anterior es necesario también generar las condiciones en el reactor que permitan la inyección lateral de la mezcla con vapor de agua. Lo anterior se logra cambiando la inyección al abrir y cerrar las válvulas necesarias. Se establece el procedimiento necesario a continuación.

4.4.1 Cambio a inyección lateral derecha

1. Al alcanzar una temperatura aproximadamente de 900 °C en la termocupla número 5 se cierra la válvula V_{ILL} , V_{GED} y V_{VI} y se da apertura a la válvula V_{GEI} y V_{V2} .
2. Se realiza la apertura de la válvula V_{ILD}
3. Cuando la termocupla número 5 comience a realizar un aumento de temperatura se da apertura a la válvula V_{VD} al mismo tiempo que se cierra la V_{V2} .

4.4.2 Cambio inyección lateral izquierda.

1. Al alcanzar una temperatura aproximadamente de 900 °C en la termocupla número 2 se cierra la válvula V_{ILD} , V_{GEI} y V_{VD} y se da apertura a la válvula V_{GED} y V_{V2} .
2. Se realiza la apertura de la válvula V_{ILL}
3. Cuando la termocupla número 2 comience a realizar un aumento de temperatura se da apertura a la válvula V_{VI} al mismo tiempo que se cierra la V_{V2} .

4.4.3 Para inyección central de combustible

1. Para realizar el cambio de la inyección lateral a inyección central de combustible, se realiza el cierre de la válvula V_{GNL} y se realiza la apertura de la válvula V_{GNC} . Este cambio debe realizarse en el momento en el que la termocupla número 4 se encuentre con una temperatura mayor a 1000 K cuando el reactor se encuentra desplazándose de derecha a izquierda, y en caso contrario cuando la termocupla número 3 se encuentra a una temperatura mayor a 1000 K cuando el frente de llama se encuentre desplazándose de izquierda a derecha, lo anterior para garantizar la ignición y evitar el apagado del reactor.

4.5 Purga línea de muestreo

Cuando el equipo se encuentra en operación es necesario tomar las muestras de gases de escape para su posterior análisis en el cromatógrafo, para lo anterior el reactor ya debe haber realizado el precalentamiento y el cambio de dirección del flujo.

4.5.1 Línea de muestreo izquierda

1. La operación comenzará cuando la termocupla 3 alcance su máxima temperatura.
2. Verificar que V_{ILD} como V_{GEI} se encuentren abiertas.
3. Verificar que V_{ILI} como V_{GED} se encuentran cerradas.
4. Verificar que V_{TM1} , V_{TM2} , V_{TM3} y V_{TMD} se encuentren cerradas y V_{TMI} se encuentre abierta.
5. Instalar bolsa de toma de muestra verificando que esté cerrada, abrir válvulas V_{TM1} y V_{TM2} .
6. Energizar el ventilador de tiro forzado y abrir la válvula V_{TM3}
7. Una vez saturado el sistema de toma de muestra, específicamente el filtro de sílica, cerrar la válvula V_{TM3} y desenergizar el ventilador de tiro forzado.

8. Succionar lentamente con las jeringas hasta llenar con gas su capacidad.
9. Cerrar las válvulas V_{TM1} y V_{TM2} , como también abrir la válvula V_{TM3} .
10. Liberar a la campana de extracción el gas remanente contenido en la línea, expulsandolo con las jeringas. No olvidar que hay que cerrar rápidamente la válvula V_{TM3} para que no se produzca intercambio de gases con la atmósfera.
11. Repetir el paso 5, 8, 9 y 10 al menos tres veces
12. Cerrar V_{TM1} , V_{TM2} , V_{TM3} y V_{TMI} .

4.5.2 Línea de muestreo derecha

1. La operación comenzará cuando la termocupla 4 alcance su máxima temperatura.
2. Verificar que V_{ILI} como V_{GED} se encuentren abiertas.
3. Verificar que V_{ILD} como V_{GEI} se encuentran cerradas.
4. Verificar que V_{TM1} , V_{TM2} , V_{TM3} y V_{TMI} se encuentren cerradas y V_{TMD} se encuentre abierta.
5. Instalar bolsa de toma de muestra verificando que esté cerrada, abrir válvulas V_{TM1} y V_{TM2} .
6. Energizar el ventilador de tiro forzado y abrir la válvula V_{TM3}
7. Una vez saturado el sistema de toma de muestra, específicamente el filtro de silica, cerrar la válvula V_{TM3} y desenergizar el ventilador de tiro forzado.
8. Succionar lentamente con las jeringas hasta llenar con gas su capacidad.
9. Cerrar las válvulas V_{TM1} y V_{TM2} , como también abrir la válvula V_{TM3} .
10. Liberar a la campana de extracción el gas remanente contenido en la línea, expulsandolo con las jeringas. No olvidar que hay que cerrar rápidamente la válvula V_{TM3} para que no se produzca intercambio de gases con la atmósfera.
11. Repetir el paso 5, 8, 9 y 10 al menos tres veces
12. Cerrar V_{TM1} , V_{TM2} , V_{TM3} y V_{TMD} .

4.6 Purga bolsa de muestreo

Para tomar una muestra y no contaminarse con cualquier gas que tenga la bolsa de muestreo, es necesario llenarla y vaciarla varias veces para así asegurarse que quede completamente vacía a su vez cualquier contaminante que quede dentro de la bolsa será de la misma reacción oxidativa que está ocurriendo en el reactor.

4.6.1 Bolsa de muestreo izquierda

1. Se debe verificar que las válvulas V_{TM1} , V_{TM2} , V_{TM3} y V_{TMD} se encuentren cerradas, mientras que la válvula V_{TMI} se encuentre abierta.
2. Abrir las válvulas V_{TM1} y V_{TM2} y succionar lentamente el gas con las jeringas.
3. Cerrar válvula V_{TM2} y abrir bolsa de muestreo.
4. Inyectar el gas de las jeringas a la bolsa de muestreo.
5. Repetir los pasos anteriores por lo menos 4 veces dependiendo del llenado de la bolsa de muestreo.
6. Cerrar válvula V_{TM2} .
7. Abrir bolsa de muestreo y succionar con jeringas el gas de la bolsa, luego cerrar la bolsa.
8. Abrir válvula V_{TM3} y vaciar el contenido de las jeringas a la campana de extracción. Cerrar válvula V_{TM3} .
9. Repetir pasos 7 y 8, hasta que la bolsa esté vacía.

4.6.2 Bolsa de muestreo derecha

1. Se debe verificar que las válvulas V_{TM1} , V_{TM2} , V_{TM3} y V_{TMI} se encuentren cerradas, mientras que la válvula V_{TMD} se encuentre abierta.
2. Abrir las válvulas V_{TM1} y V_{TM2} y succionar lentamente el gas con las jeringas.
3. Cerrar válvula V_{TM2} y abrir bolsa de muestreo.
4. Inyectar el gas de las jeringas a la bolsa de muestreo.
5. Repetir los pasos anteriores por lo menos 4 veces dependiendo del llenado de la bolsa de muestreo.

6. Cerrar válvula V_{TM2} .
7. Abrir bolsa de muestreo y succionar con jeringas el gas de la bolsa, luego cerrar la bolsa.
8. Abrir válvula V_{TM3} y vaciar el contenido de las jeringas a la campana de extracción. Cerrar válvula V_{TM3} .
9. Repetir pasos 7 y 8, hasta que la bolsa esté vacía.

4.7 Toma de muestra

4.7.1 Toma de muestra izquierda

1. Verificar que la boquilla de succión esté correctamente posicionada y que se encuentren cerradas las válvulas V_{TM1} , V_{TM2} , V_{TM3} , V_{TMI} y V_{TMD} .
2. Comprobar que la válvula V_{TM3} esté cerrada, para luego abrir las válvulas V_{TM1} , V_{TM2} , V_{TMI} y así succionar con las jeringas el gas de escape lentamente.
3. Cerrar la válvula V_{TM2} y abrir la bolsa de muestreo.
4. Vaciar el contenido de las jeringas en la bolsa de muestreo y cerrar ésta.
5. Repetir los pasos 2, 3 y 4, hasta que la bolsa se haya llenado.
6. Retirar la bolsa para ser analizada

4.7.2 Toma de muestra derecha

1. Verificar que la boquilla de succión esté correctamente posicionada y que se encuentren cerradas las válvulas V_{TM1} , V_{TM2} , V_{TM3} , V_{TMI} y V_{TMD} .
2. Comprobar que la válvula V_{TM3} esté cerrada, para luego abrir las válvulas V_{TM1} , V_{TM2} , V_{TMD} y así succionar con las jeringas el gas de escape lentamente.
3. Cerrar la válvula V_{TM2} y abrir la bolsa de muestreo.
4. Vaciar el contenido de las jeringas en la bolsa de muestreo y cerrar ésta.
5. Repetir los pasos 2, 3 y 4, hasta que la bolsa se haya llenado.
6. Retirar la bolsa para ser analizada

4.8 Apagado de equipos

Una vez tomadas las muestras y al tener los datos del registro de temperaturas de ambos ciclos y el precalentamiento, es necesario apagar el reactor y desenergizar el resto de dispositivos eléctricos, entre ellos el generador de vapor.

1. Se detiene la grabación del programa pDaqView, para proceder a desconectar todo.
2. Se desconecta la caldera generadora de vapor cerrando las válvulas V_{VI} , V_{VD} y abriendo las válvulas V_{V1} , V_{V2} .
3. Se cierra la válvula V_{GN1} que da paso al combustible, esperando que la lectura del controlador de flujo indique 0,00 lt/min.
4. Una vez que se haya consumido todo el combustible existente en la línea, se apaga el compresor.
5. Se espera que el manómetro de la línea de aire indique 0 bar.
6. Se apaga el mechero instalado en el extractor de gases.
7. Se deja enfriar la matriz porosa del reactor sin ningún gas que fluya dentro ya que las variaciones rápidas de temperatura hacen fragilizar el material, por lo que su desempeño general se ve afectado, esencialmente respecto a la transferencia de calor.
8. Se apagan los controladores de flujo y el ordenador
9. Se apaga el detector de hidrocarburos.

CAPÍTULO 5

5. Resultados Experimentales

Se realizaron 6 configuraciones distintas al momento de operar el reactor, las dos primeras de ellas corresponden a las líneas bases de operación en donde se utilizaron relaciones de equivalencia de 2 y 2.3 para desplazar el frente de llama al interior del reactor solo con la inyección de la pre mezcla aire – combustible por los lados de este. Los resultados obtenidos en estas pruebas se utilizaron para contrastar los resultados obtenidos en los otros experimentos que se realizaron en el reactor, en donde se adiciono vapor de agua en una proporción igual al flujo de combustible (1:1) para la operación con una relación de equivalencia de 2 y en proporción 0.7:1, 1:1 y 1.3:1 para la operación con una relación de equivalencia de 2.3. No obstante, para los experimentos realizados con adición de Vapor se propuso separar la pre mezcla inyectando el flujo de combustible por el centro del reactor, mientras que la mezcla aire vapor por los extremos del RFR tal como propusieron los investigadores rusos [5].

En la operación de la línea base se utilizó una velocidad de filtración de 18 cm/s, mientras que como se explicó con anterioridad, una vez adicionado el vapor de agua al reactor, se mantuvo una velocidad de filtración constante para todas las pruebas con vapor de agua de 21.13 cm/s. Se presentan los resultados de las temperaturas al interior del reactor, velocidad de propagación del frente de llama y cromatografía gaseosa.

5.1 Perfiles de temperatura y velocidad de propagación del frente de llama.

La operación del reactor se inició con el encendido en donde el frente de llama es desplazado de izquierda a derecha y llega al extremo derecho del reactor ya con las condiciones en las cuales se desea operar. Una vez realizado el primer cambio de dirección según los parámetros definidos en el procedimiento de operación del reactor, es decir desplazando el frente de llama de derecha a izquierda comienza la toma de datos que serán analizados en el presente apartado de la investigación. Dado lo anterior se denomina Paso 1 al trayecto recorrido por el frente de llama al realizarse el primer cambio de dirección al interior de él, Paso 2 al trayecto que se realiza posterior al realizar el segundo cambio de dirección y así sucesivamente.

Para cada paso se determina la velocidad con la cual el frente de llama se desplazó al interior del reactor, lo anterior se realiza calculando el promedio con el cual una temperatura de 900°C es alcanzada en las distintas zonas del reactor, lo anterior se calcula desde la termocupla 2-3, 3-4 y 4-5 cuando el reactor se desplaza de izquierda a derecha, y en sentido inverso cuando se desplaza en sentido contrario. Se destaca que para aquellas pruebas en donde se inyectó combustible por el centro (sin pre mezcla oxidante-combustible), el intervalo final no se consideró para calcular la velocidad de filtración. Para determinar la velocidad del frente de llama al interior del reactor se utiliza la ecuación que sigue a continuación.

$$v_{fc}(900^{\circ}\text{C}) = \frac{d}{t_n - t_{n-1}} [\text{m/s}] \quad (5.1)$$

Donde:

- d: Distancia entre termocuplas (76 mm)
- t_n : Tiempo que le toma al frente de llama llegar a la termocupla n.
- t_{n-1} : Tiempo que le toma al frente de llama llegar a la termocupla n-1.

No se consideran las termocuplas 1 ni 6 por temas de seguridad al momento de operar el reactor.

5.1.1 Línea base $\phi=2$

Como se mencionó con anterioridad se realizaron distintos desplazamientos del frente de llama al interior del reactor, los cuales se muestran en la Tabla N° 5.1 en donde se resaltan las temperaturas máximas alcanzadas por cada termocupla como la velocidad de filtración a la cual se desplazó el frente de llama en el reactor en cada paso.

Tabla N° 5.1 Temperaturas máximas y velocidades del frente de llamas para $\phi=2$

N° Ciclo	T _{2,max}	T _{3,max}	T _{4,max}	T _{5,max}	v _{fc} [mm/s]
Paso 1	982.08	1037.39	1018.21	1009.55	0.0669014
Paso2	1112.63	1060.76	998.65	945.29	0.0768453
Paso 3	970.31	998.38	975.31	992.35	0.0702403

Se representan los perfiles de temperatura al interior del reactor para los distintos pasos al interior de este, todas estas gráficas son presentadas en función del largo del reactor, en donde el punto cero está situado en el extremo izquierdo del reactor. Los puntos graficados corresponden al instante en donde se alcanzó la temperatura máxima en cada termocupla para los distintos pasos del reactor presentados en la Tabla N° 5.1.

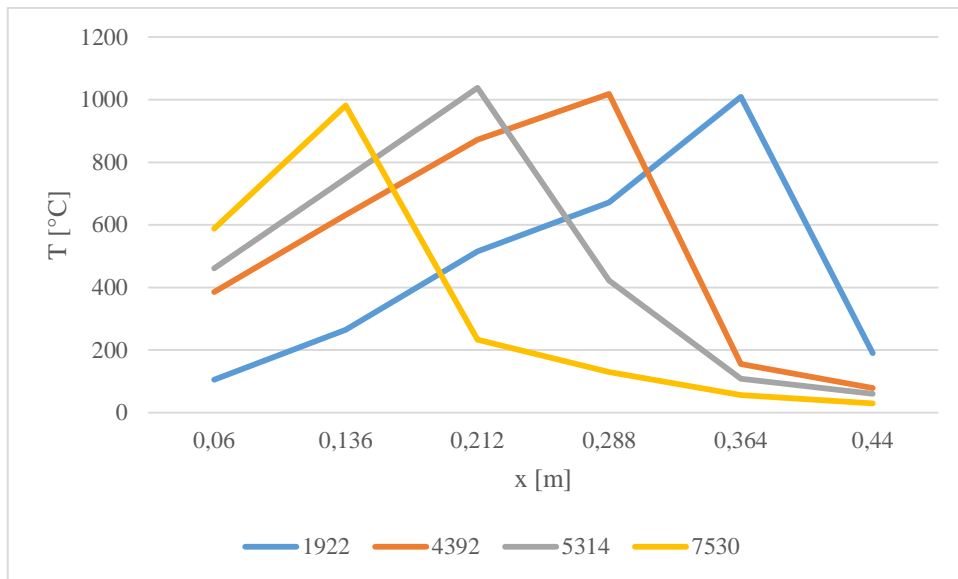


Gráfico N° 5.1 Perfil de temperatura paso 1, $\phi=2$

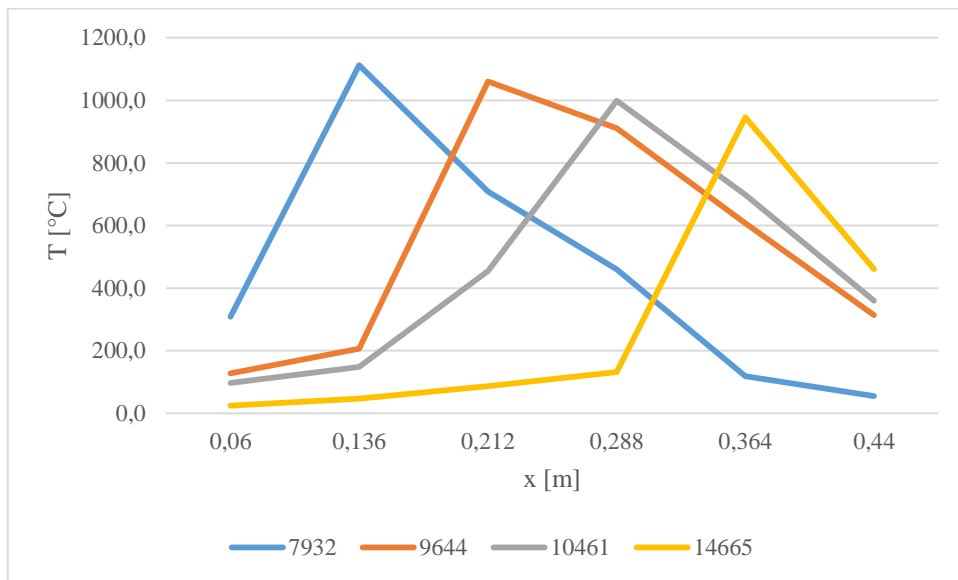


Gráfico N° 5.2 Perfil de temperatura paso 2, $\phi=2$

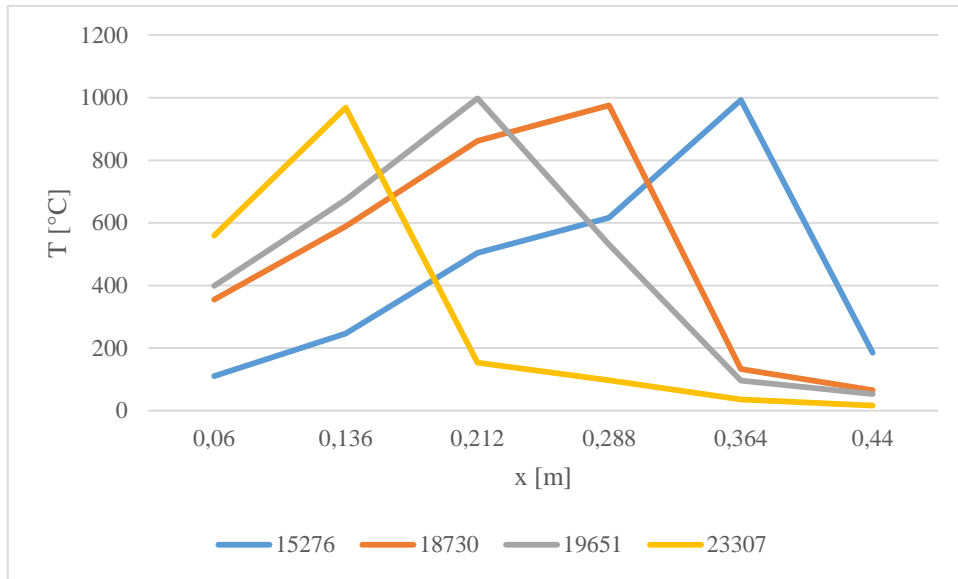


Gráfico N° 5.3 Perfil de temperatura paso 3, $\phi=2$

5.1.2 Línea base $\phi=2.3$

Al igual que el caso anterior se presentan los resultados de la línea base de operación para una relación de equivalencia de 2.3 y una velocidad de filtración de 18 cm/s.

Tabla N° 5.2 Temperaturas máximas y velocidades del frente de llamas para $\phi=2.3$

N° Ciclo	$T_{2,max}$	$T_{3,max}$	$T_{4,max}$	$T_{5,max}$	$v_{fc}[mm/s]$
Paso 1	981.44	1003.76	978.42	991.14	0.1187500
Paso 2	1084.81	1049.39	987.98	945.45	0.1335677

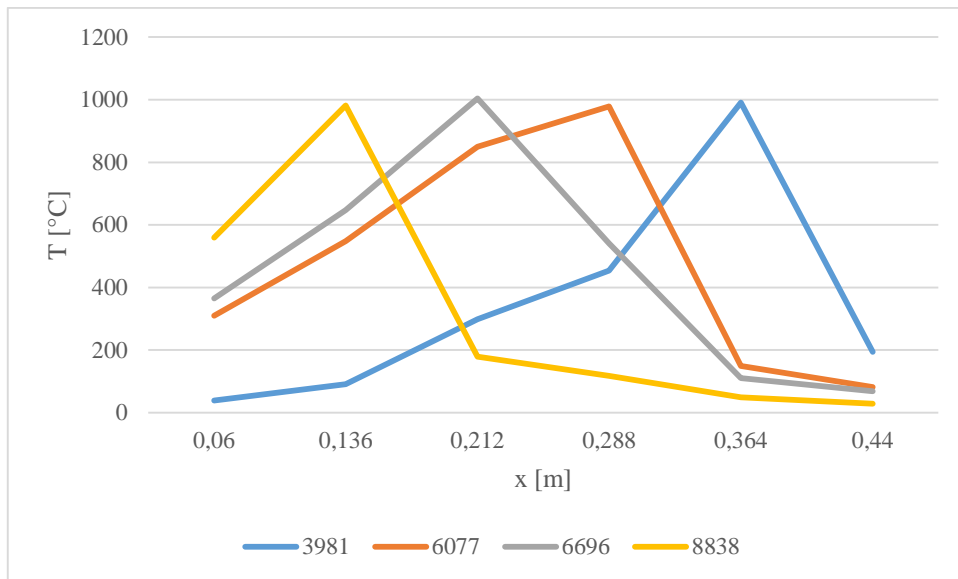


Gráfico N° 5.4 Perfil de temperatura paso 1, $\phi=2.3$

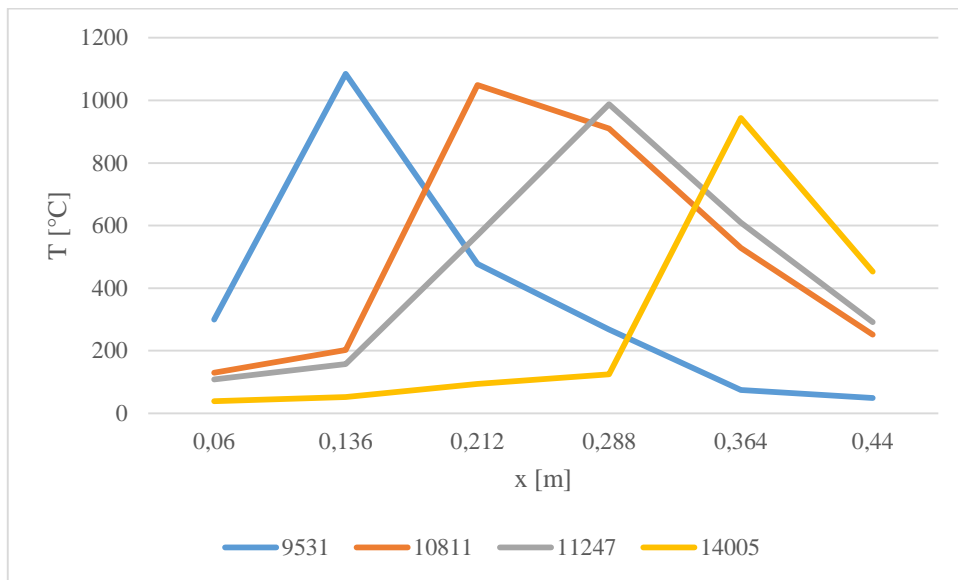


Gráfico N° 5.5 Perfil de temperatura paso 2, $\phi=2.3$

5.1.3 $\Phi=2$, vapor: combustible 1:1

El objetivo principal de la presente investigación era el de evaluar la adición de vapor de agua en un reactor de flujo recíproco para la generación de gas de síntesis, dado lo anterior se evaluó el adicionar vapor de agua a una tasa de

generación equivalente al flujo de combustible que se inyecta al reactor para la relación de equivalencia dada. Se presentan los resultados en la Tabla N° 5.3 tanto de las temperaturas máximas alcanzadas por cada termocupla para los distintos pasos del reactor, las velocidades de filtración obtenidas al interior de este, y posteriormente los perfiles de temperatura en el interior del reactor.

Tabla N° 5.3 Temperaturas máximas y velocidades del frente de llamas para $\phi=2$, vapor-combustible 1:1

N° Ciclo	$T_{2,max}$	$T_{3,max}$	$T_{4,max}$	$T_{5,max}$	$v_{fc}[mm/s]$
Paso 1	1001.95	1012.71	994.12	996.69	0.1386861
Paso 2	1130.27	1074.55	1015.69	965.38	0.1813842
Paso 3	1004.23	1016.10	1002.64	996.96	0.1743119
Paso 4	1129.08	1077.68	1015.40	958.14	0.1800948

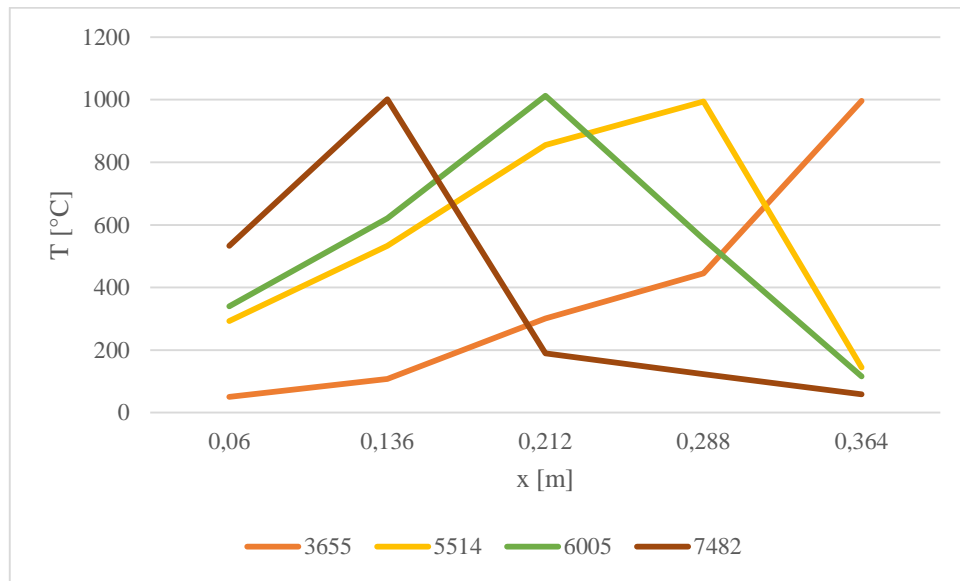


Gráfico N° 5.6 Perfil de temperatura paso 1, $\phi=2$, vapor: combustible 1:1

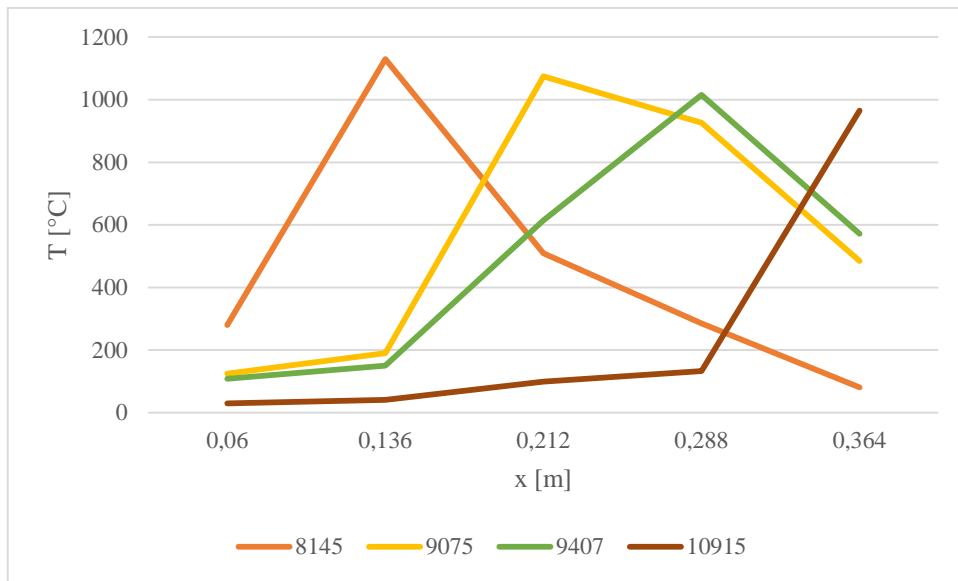


Gráfico N° 5.7 Perfil de temperatura paso 2, $\phi=2$, vapor: combustible 1:1

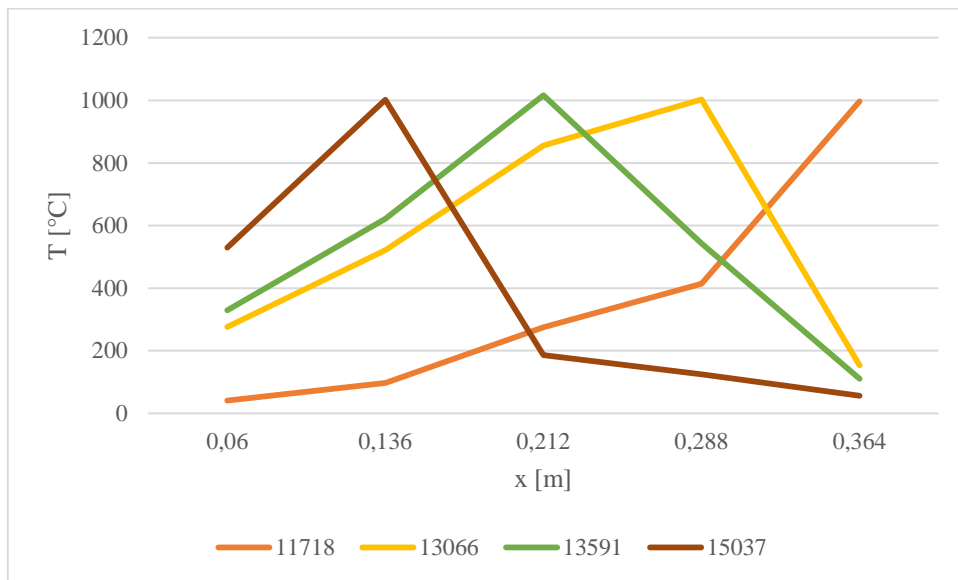


Gráfico N° 5.8 Perfil de temperatura paso 3, $\phi=2$, vapor: combustible 1:1

5.1.3.1 Inyección central de combustible

Para todas las pruebas realizadas con adición de vapor de agua en distintas proporciones según el flujo de combustible, se realizó la prueba de separar el suministro de metano, inyectándolo por el centro del reactor y dejando que por los costados del reactor solo ingrese una mezcla de vapor de agua y aire, lo anterior ya que como se vio en el marco teórico, el realizar esta operación en el RFR garantiza una óptima conversión del combustible en gas de síntesis. Para este experimento en específico, el paso 4 (Gráfico N° 5.9) corresponde a la experiencia en la cual se realizó lo anterior, en el gráfico se puede observar como la termocupla número 5 (café oscuro) comienza a decrecer su temperatura, instante en el cual es tomada la muestra a analizar en el cromatógrafo y se vuelve a realizar inyección pre mezclada desde el extremo del reactor a fin de garantizar la ignición del combustible y continuar con su operación. El gráfico presentado es en función del tiempo que transcurre mientras se desplaza el reactor en el paso 4.

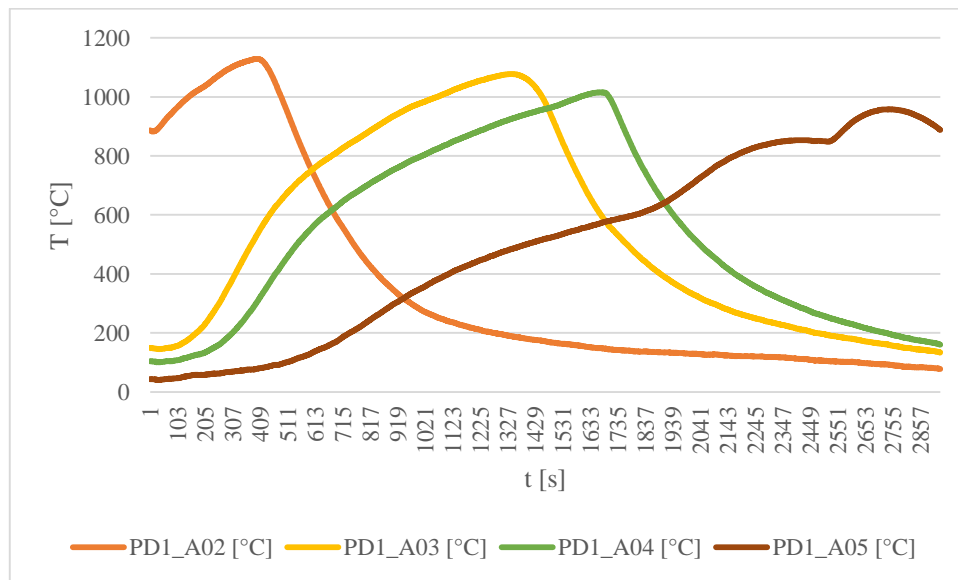


Gráfico N° 5.9 Perfil de temperatura paso 4, $\phi=2$, vapor: combustible 1:1, inyección central de combustible

5.1.4 $\Phi=2.3$, vapor: combustible 1:1

Con el objetivo de poder comparar los resultados obtenidos en la presente experiencia con los resultados obtenidos para la misma relación de vapor combustible pero para una relación de equivalencia menor, es que se mantiene constante la velocidad de filtración utilizada al operar el reactor con una relación de equivalencia 2. Se utilizan las relaciones presentadas con anterioridad en el apartado de cálculo de flujos a emplear en el reactor en donde se mantuvo como una constante la velocidad de filtración de 21,13 cm/s.

Se presentan los resultados de las temperaturas máximas alcanzadas en cada termocupla, perfil de temperaturas al interior del reactor, y la velocidad de filtración obtenida para cada paso del reactor.

Tabla N° 5.4 Temperaturas máximas y velocidades del frente de llamas para $\phi=2.3$, vapor: combustible 1:1

N° Ciclo	T _{2,max}	T _{3,max}	T _{4,max}	T _{5,max}	v _{fc} [mm/s]
Paso 1	1007.19	1012.04	989.40	979.34	0.207650
Paso 2	1113.70	1068.41	1003.30	952.96	0.238994
Paso 3	1007.80	1010.87	991.91	984.56	0.267606
Paso 4	1112.83	1068.48	1006.15	809.68	0.254181

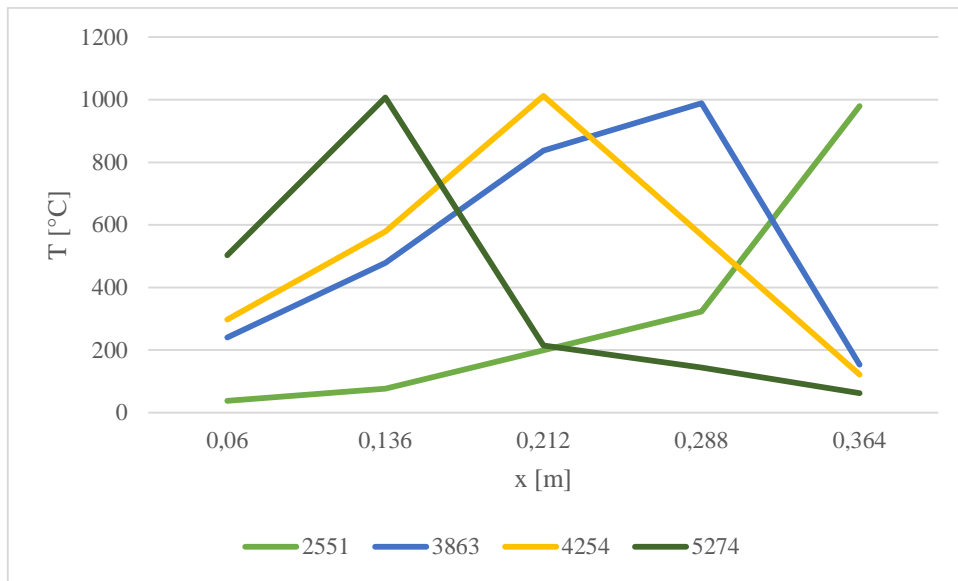


Gráfico N° 5.10 Perfil de temperatura pasó 1, $\phi=2.3$, vapor: combustible 1:1

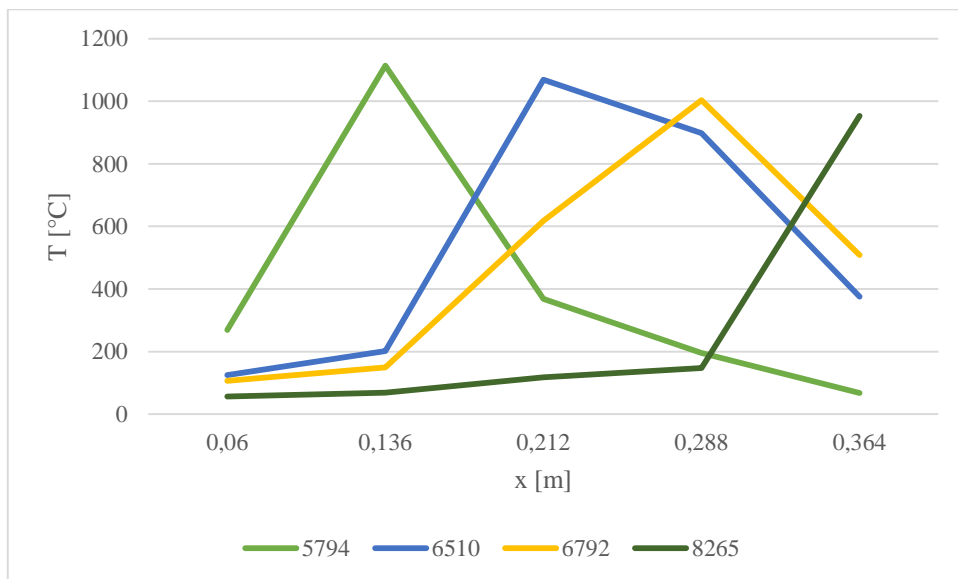


Gráfico N° 5.11 Perfil de temperatura paso 2, $\phi=2.3$, vapor: combustible 1:1

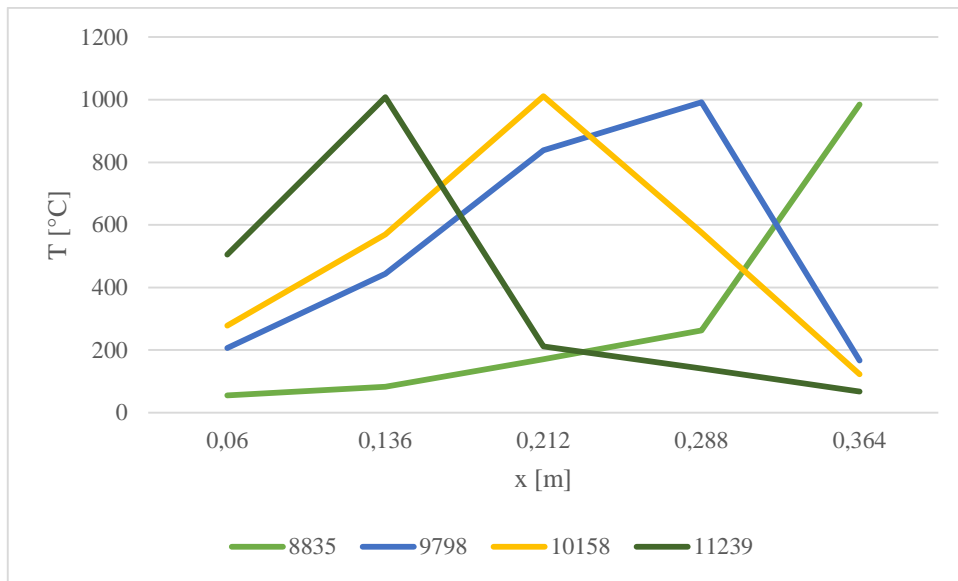


Gráfico N° 5.12 Perfil de temperatura paso 3, $\phi=2.3$, vapor: combustible 1:1

5.1.4.1 Inyección central de combustible

Al igual que la experiencia anterior se realiza la inyección por separado del flujo de combustible con respecto al flujo de vapor y oxidante. Se observa el Gráfico N° 5.13 el cual representa el comportamiento de la temperatura al interior del reactor a lo largo del tiempo transcurrido en el paso 4, en él se evidencia al igual que el caso anterior un decaimiento en la temperatura de la termocupla número 4 (verde oscura), no alcanzando una temperatura capaz de mantener la ignición y continuar con la operación normal del reactor.

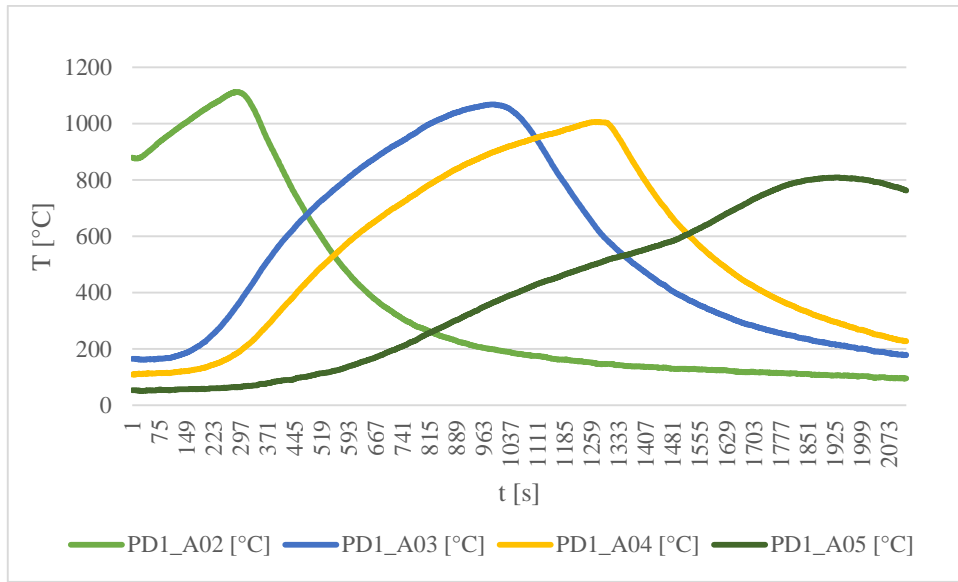


Gráfico N° 5.13 Perfil de temperatura paso 4, $\phi=2.3$, vapor: combustible 1:1, inyección central de combustible

5.1.5 $\Phi=2.3$, vapor: combustible 1.3:1

Si bien con las pruebas realizadas es posible definir las tendencias que ocurren al adicionar vapor de agua a un RFR en igual proporción al combustible empleado variando la relación de equivalencia, se pretende también definir qué comportamiento presenta el reactor experimentalmente si para una misma velocidad de filtración y relación de equivalencia se modifica la relación de vapor: combustible. Dado lo anterior es que se realizaron dos pruebas en donde manteniendo constante la velocidad de filtración de 21.13 cm/s se adiciono vapor en mayor proporción y otra en menor proporción. Se adjuntan los resultados obtenidos para ambos casos.

Tabla N° 5.5 Temperaturas máximas y velocidades del frente de llamas para $\phi=2.3$, vapor-combustible 1.3:1

N° Ciclo	T_{2,max}	T_{3,max}	T_{4,max}	T_{5,max}	v_{fc}[mm/s]
Paso 1	982.53	995.21	976.12	971.52	0.2923077
Paso 2	1070.12	1051.45	995.30	951.11	0.3089431
Paso 3	983.91	990.91	969.43	966.83	0.2248521
Paso 4	1078.67	1046.08	992.71	949.13	0.2911877
Paso 5	781.76	994.75	971.66	972.77	0.2289157

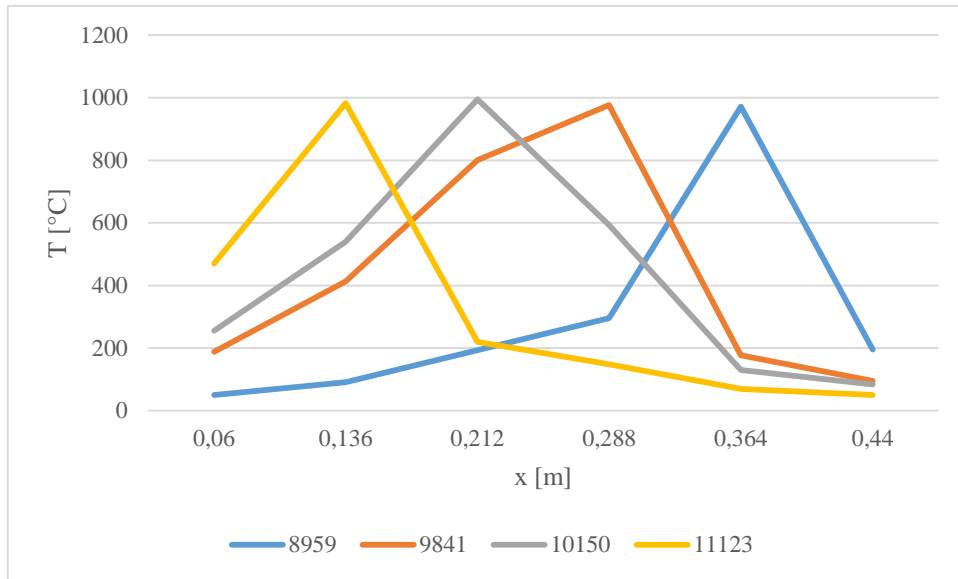


Gráfico N° 5.14 Perfil de temperatura paso 1, $\phi=2.3$, vapor: combustible 1.3:1

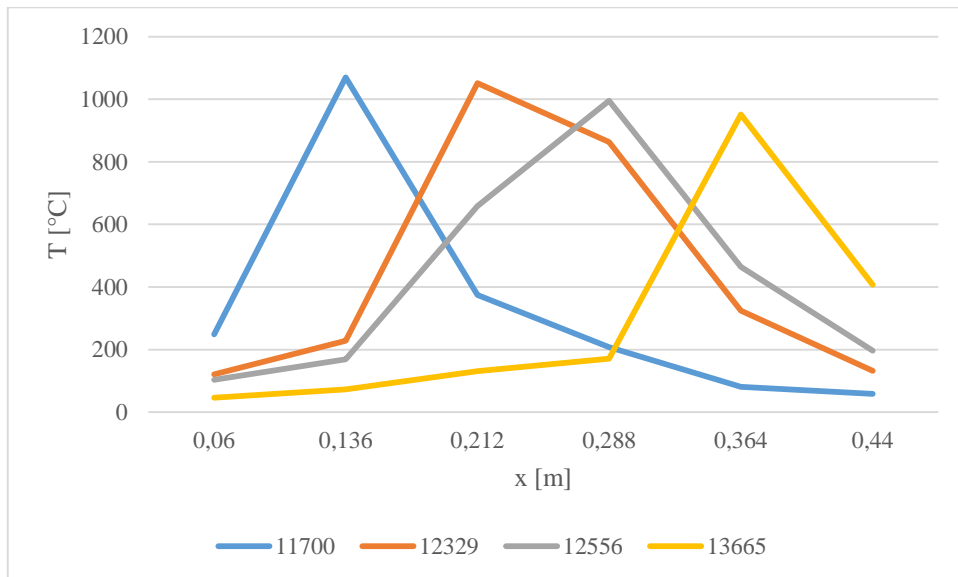


Gráfico N° 5.15 Perfil de temperatura paso 2, $\phi=2.3$, vapor: combustible 1.3:1

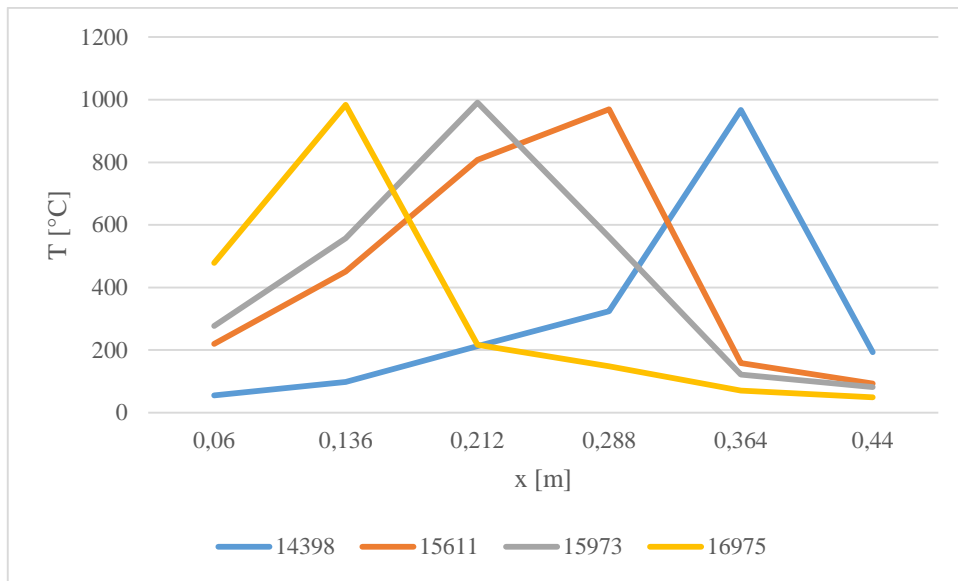


Gráfico N° 5.16 Perfil de temperatura paso 3, $\phi=2.3$, vapor: combustible 1.3:1

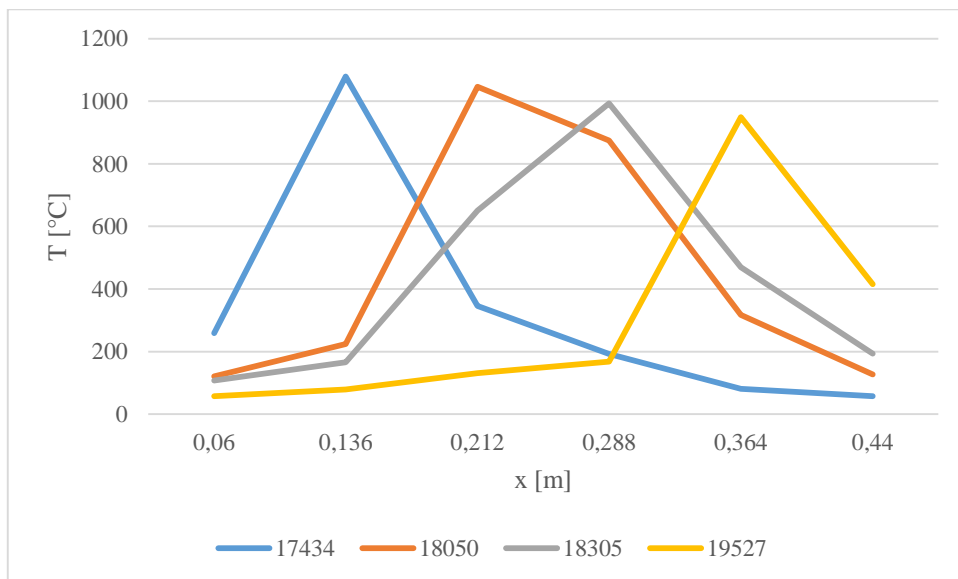


Gráfico N° 5.17 Perfil de temperatura paso 4, $\phi=2.3$, vapor: combustible 1.3:1

5.1.5.1 Inyección central de combustible

Al igual que los casos anteriores se realizó la separación de la mezcla inyectando el combustible metano por el centro del reactor, al igual que los casos anteriores se observa un decaimiento de la temperatura que concluye en un apagado del reactor al no ser capaz de mantener la ignición. Se adjunta el Gráfico N° 5.18 de las temperaturas en el paso 5 en función del tiempo en el cual se desplazaba el frente de llama al interior del reactor.

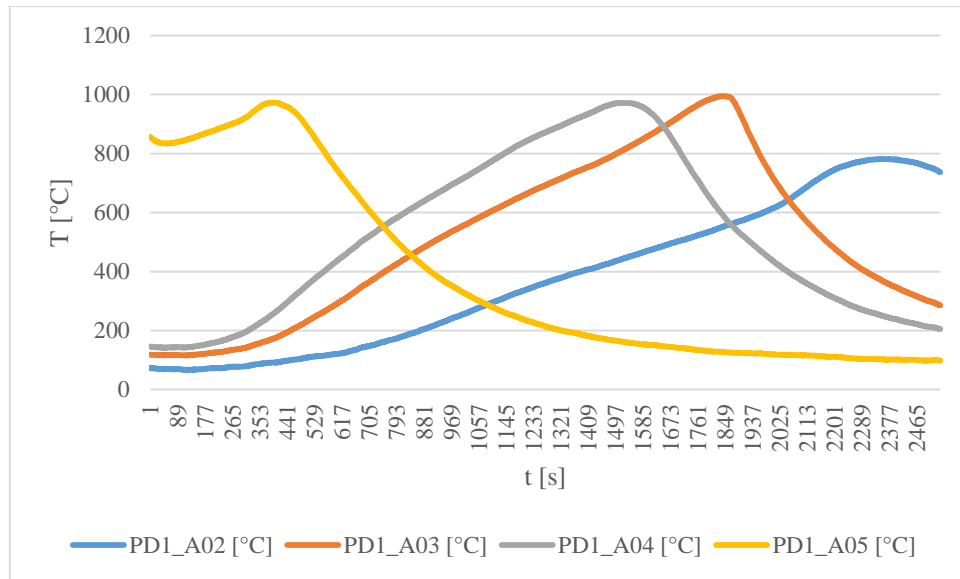


Gráfico N° 5.18 Perfil de temperatura paso 5, $\phi=2.3$, vapor: combustible 1.3:1, inyección central de combustible

5.1.6 $\Phi=2.3$, vapor: combustible 0.7:1

Finalmente se realiza un análisis manteniendo constante una velocidad de filtración de 21.13 cm/s, pero esta vez se utiliza un flujo de vapor en proporción menor al flujo de combustible empleado que en los casos anteriores de operación. Se presentan los resultados en los cuales se utilizó una proporción vapor: combustible de 0.7 es a 1.

Tabla N° 5.6 Temperaturas máximas y velocidades del frente de llamas para $\phi=2.3$, vapor: combustible 0.7:1

N° Ciclo	$T_{2,max}$	$T_{3,max}$	$T_{4,max}$	$T_{5,max}$	v_{fc} [mm/s]
Paso 1	997.64	1010.69	987.62	992.83	0.1417910
Paso 2	1098.10	1062.29	1004.32	960.65	0.1840194
Paso 3	1004.00	1013.78	992.56	993.81	0.1567010
Paso 4	1101.69	1066.37	1005.92	961.52	0.2116992
Paso 5	940.84	1017.65	995.86	994.63	0.1692650
Paso 6	1108.10	1070.31	1010.92	960.57	0.1948718

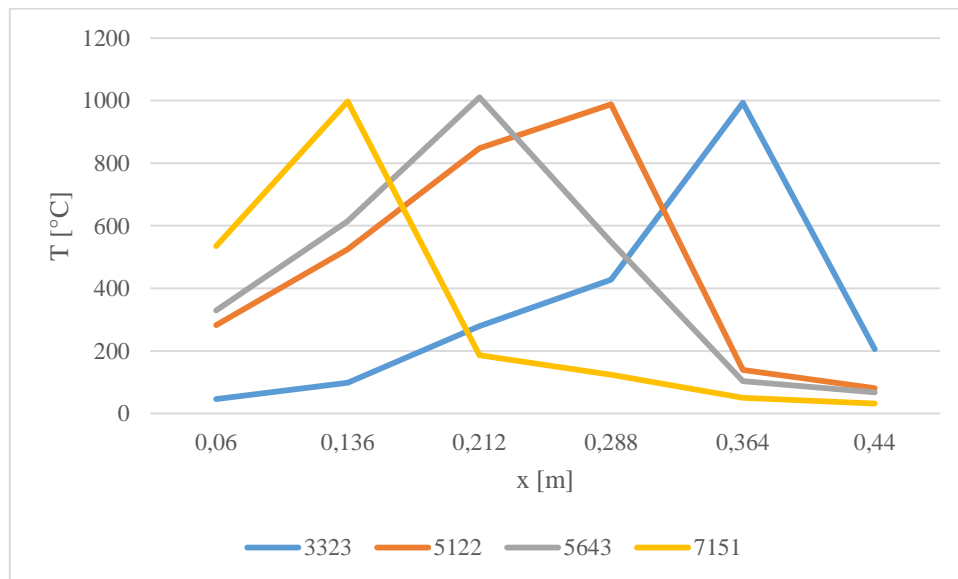


Gráfico N° 5.19 Perfil de temperatura paso 1, $\phi=2.3$, vapor: combustible 0.7:1

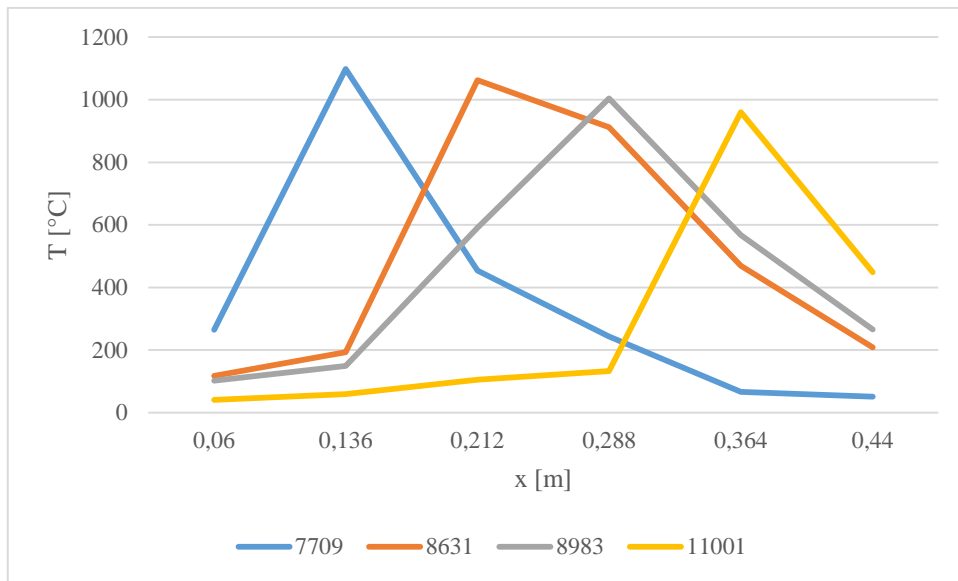


Gráfico N° 5.20 Perfil de temperatura paso 2, $\phi=2.3$, vapor: combustible 0.7:1

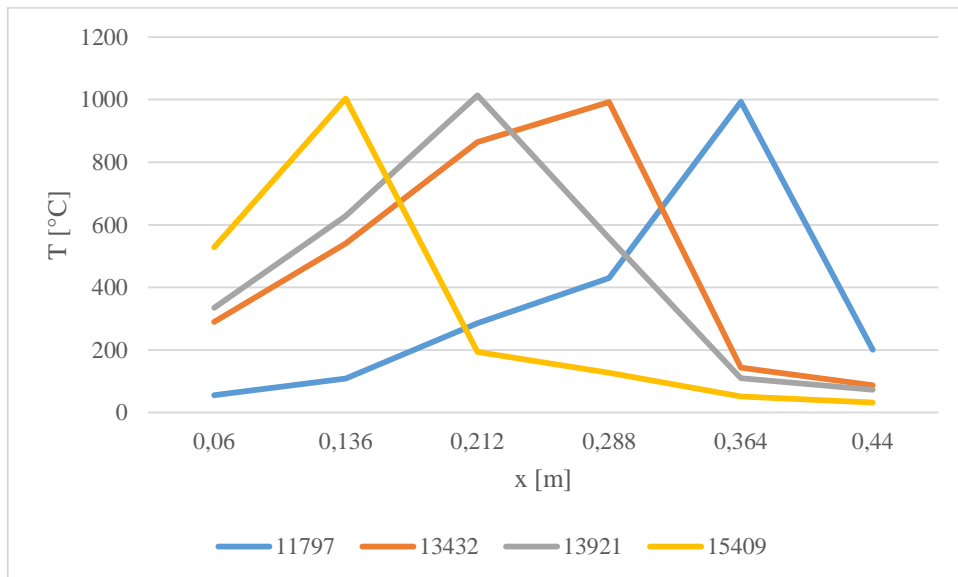


Gráfico N° 5.21 Perfil de temperatura paso 3, $\phi=2.3$, vapor: combustible 0.7:1

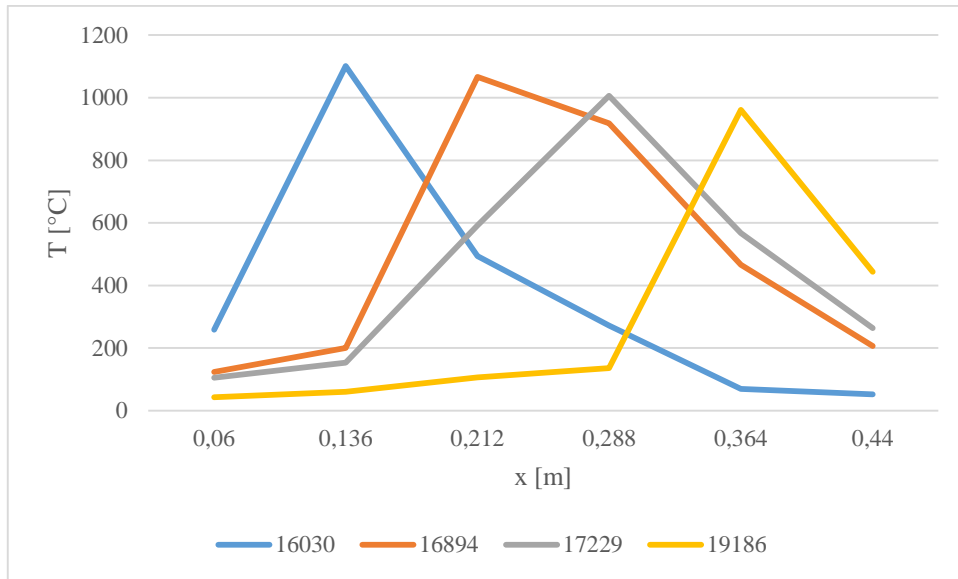


Gráfico N° 5.22 Perfil de temperatura paso 4, $\phi=2.3$, vapor: combustible 0.7:1

5.1.6.1 Inyección central de combustible

Al igual que los casos anteriores se realizó la experiencia de separar el suministro de combustible del suministro de oxidante, sin embargo si bien ocurrió un decaimiento de la temperatura, una vez tomada la muestra se procedió a volver a inyectar la mezcla metano aire por el extremo del reactor, de tal forma que volvió a ocurrir un aumento de temperatura como se evidencia en los gráficos que se adjuntan a continuación, y por lo tanto se pudo continuar operando con normalidad el reactor. Se adjuntan el Gráfico N° 5.23 y el Gráfico N° 5.24 en función del tiempo de las temperaturas al interior del reactor para los pasos 5 y 6.

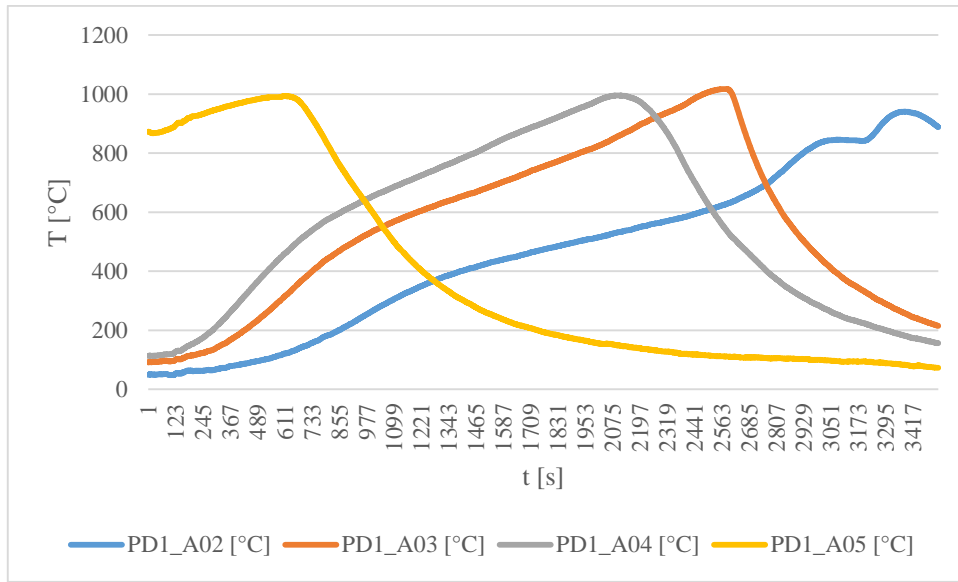


Gráfico N° 5.23 Perfil de temperatura paso 5, $\phi=2.3$, vapor: combustible 0.7:1, inyección central de combustible

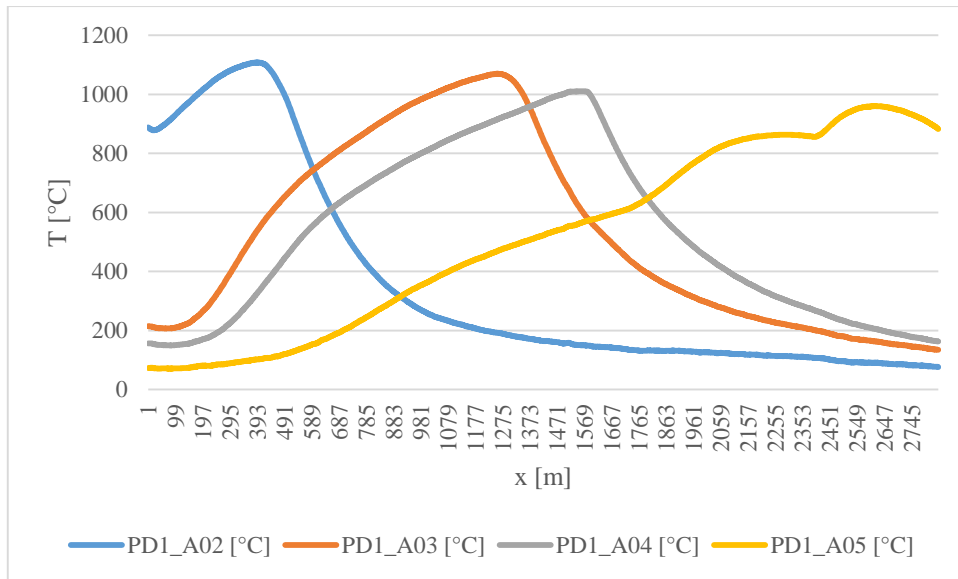


Gráfico N° 5.24 Perfil de temperatura paso 6, $\phi=2.3$, vapor: combustible 0.7:1, inyección central de combustible

5.2 Cromatografía

Los resultados de la cromatografía gaseosa son presentados en este apartado, se adjunta la Tabla N° 5.7 a la Tabla N° 5.12 con los porcentajes en volumen obtenidos en las muestras tomadas al reactor tanto de hidrógeno y metano para cada una de las seis pruebas efectuadas en la presente investigación. Cabe mencionar que en el análisis cromatográfico no se detectó CO₂, en cambio fue detectado el hidrógeno generado, metano no combustionado, y monóxido de carbono generado (H₂, CH₄ y CO respectivamente). Producto de que no se encuentra calibrada la curva de detección del monóxido de carbono en el cromatógrafo, el análisis del presente apartado se centrará solo en la generación de hidrógeno como su tendencia a medida que se cambian los distintos parámetros operacionales del reactor.

Tabla N° 5.7 Generación de gases para línea base $\phi=2$

Línea Base ϕ 2				
	Paso 1	Paso 2	Paso 3	Promedio
Gas	% Gas (Volumen)			
H₂	3.41%	3.78%	3.81%	3.67%
CH₄	19.59%	21.06%	18.34%	19.67%

Tabla N° 5.8 Generación de gases para línea base $\phi=2.3$

Línea Base ϕ 2.3			
	Paso 1	Paso 2	Promedio
Gas	% Gas (Volumen)		
H₂	3.25%	3.81%	3.53%
CH₄	21.50%	21.78%	21.64%

Tabla N° 5.9 Generación de gases para $\phi=2$, con adición de vapor: combustible 1:1

ϕ 2.0, Vapor 1 – 1					
Con premezcla					Sin Premezcla
	Paso 1	Paso 2	Paso 3	Promedio	Paso 4
Gas	% Gas (Volumen)				
H₂	5.36%	4.88%	5.81%	5.35%	2.94%
CH₄	8.77%	8.68%	8.54%	8.66%	12.34%

Tabla N° 5.10 Generación de gases para $\phi=2.3$, con adición de vapor: combustible 1:1

ϕ 2.3, Vapor 1 – 1					
Con premezcla					Sin premezcla
	Paso 1	Paso 2	Paso 3	Promedio	Paso 4
Gas	% Gas (Volumen)				
H₂	5.32%	3.97%	5.42%	4.90%	1.53%
CH₄	11.85%	12.55%	12.48%	12.29%	17.71%

Tabla N° 5.11 Generación de gases para $\phi=2.3$, con adición de vapor: combustible 0.7:1

ϕ 2.3, Vapor 0.7 – 1								
Con premezcla						Sin premezcla		
	Paso 1	Paso 2	Paso 3	Paso 4	Promedio	Paso 5	Paso 6	Promedio
Gas	% Gas (Volumen)							
H₂	5.10%	4.33%	5.33%	5.19%	4.99%	2.27%	2.33%	2.30%
CH₄	9.83%	11.13%	10.08%	11.19%	10.56%	14.41%	12.93%	13.67%

Tabla N° 5.12 Generación de gases para $\phi=2.3$, con adición de vapor: combustible 1.3:1

ϕ 2.3, Vapor 1.3 – 1						
Con premezcla						Sin premezcla
	Paso 1	Paso 2	Paso 3	Paso 4	Promedio	Paso 5
Gas	% Gas (Volumen)					
H₂	5.31%	5.42%	4.99%	4.66%	5.10%	0.22%
CH₄	7.03%	8.16%	7.06%	8.60%	7.71%	19.55%

5.3 Conversión de hidrógeno

El grado de conversión es una medida para cuantificar cuánto metano se está utilizando en el proceso de reformado. El porcentaje de conversión para el hidrógeno está dado por la ecuación que se presenta a continuación.

$$\%H_2 = \frac{Y_{H_2,medido}}{2 \times Y_{CH_4,inyectado}} \quad (5.2)$$

En donde:

- $Y_{H_2,medido}$: Fracción molar de hidrógeno obtenida a partir del análisis cromatográfico.
- $Y_{CH_4,inyectado}$: Fracción Volumétrica del flujo de metano utilizado.

Los resultados son presentados en la Tabla N° 5.13 en donde se puede observar en primera instancia que el metano está siendo mejor utilizado conforme menor es la relación de equivalencia en la mezcla, es decir, acorde a lo observado, mientras mayor sea la cantidad de aire presente para quemar el combustible, mayor será el grado de utilización del metano, y por lo tanto, el hidrógeno generado. Sin embargo también para las pruebas realizadas con una relación de equivalencia de 2.3 y adición de vapor se puede observar que existe una mayor utilización del metano conforme aumentó el porcentaje de vapor en la mezcla, este punto será analizado en breve utilizando como apoyo los resultados obtenidos en los perfiles de temperatura y velocidades del frente de combustión.

Tabla N° 5.13 Resultados conversión H₂

Prueba	Y _{CH₄} ,inyectado	%Conversión
Línea Base $\phi=2$	17.4%	10.6%
Línea Base $\phi=2.3$	19.5%	9.1%
$\phi=2$, vapor: combustible 1:1	14.8%	18.1%
$\phi=2.3$, vapor: combustible 0.7:1	17.1%	14.6%
$\phi=2.3$, vapor: combustible 1:1	16.3%	15.1%
$\phi=2.3$, vapor: combustible 1.3:1	15.5%	16.4%

5.4 Análisis de tendencias

Si bien se han presentado los resultados obtenidos en la operación del reactor, dentro de los objetivos de la investigación se encontraba el contrastar experimentalmente los resultados numéricos postulados por Dorofeenko y Polianczyk respecto a la conversión de hidrocarburos en gas de síntesis al operar en un reactor de flujo recíproco. En la imagen número 2.10 es posible visualizar los resultados numéricos obtenidos por los autores resumidos en un plano, haciendo uso de esto, en la sección de “estimación de flujos en la mezcla” se extrapolan los rangos de flujos de oxidante en los cuales debiese existir una óptima conversión de hidrocarburos, obteniendo como resultado final que la óptima conversión se encontraba en los rangos existentes entre una relación de equivalencia de 2.85 y 4.0.

Experimentalmente los rangos de relaciones de equivalencia que se utilizaron en la operación distaron mucho de los rangos teóricos óptimos de conversión, lo anterior dado que para elevadas relaciones de equivalencia empleadas en el reactor este funcionaba de manera inestable, produciéndose una llama fuera del reactor, la cual acusaba un alto porcentaje de hidrocarburos al ser monitoreada con el detector de hidrocarburos. Lo anterior implicaba que al utilizar altas relaciones de equivalencia en el reactor la pre mezcla no se estaba realizando bien filtrándose combustible fuera de él, lo anterior también implica una inestabilidad operacional del reactor la cual finalizó una gran cantidad de veces en el apagado del reactor y por consiguiente en la imposibilidad de su operación.

Dado lo anterior se utilizaron relaciones de equivalencia de 2 y 2.3, parámetros para los cuales el reactor operó de manera estable. Se presenta el Gráfico N° 5.25 en donde el eje de la abscisa corresponde a la relación molar de aire empleada en el reactor denominada X, y el eje de las ordenadas corresponde a la relación molar de vapor empleada en el reactor denominada W_0 , lo anterior se presenta a fin de ilustrar los distintos puntos en los cuales se operó el reactor respecto a los puntos ilustrados en la Imagen N° 2.10.

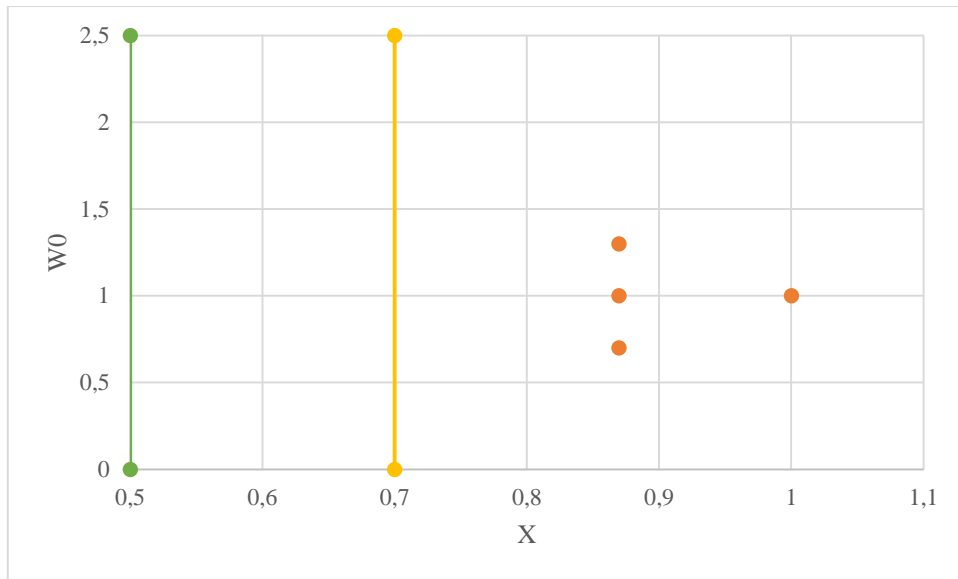


Gráfico N° 5.25 Rangos de operación del reactor respecto a los presentados en la imagen 2.10

Como se observa en el Gráfico N° 5.25 los puntos operados (naranjos) distan mucho de los rangos óptimos de conversión los cuales se encuentran entre los rangos X de 0.5 y 0.7 separados por las líneas verticales amarilla y verde, debiendo inyectar una mayor cantidad de aire para lograr realizar la operación del reactor. Si se analiza la Imagen N° 2.10 es posible observar que para una relación de equivalencia de 2.86 ($X=0.7$) las temperaturas bordean los 2000 K, y siguiendo la tendencia de los resultados obtenidos por los autores rusos, conforme aumentó el contenido de oxígeno presente en la mezcla mayor ha de ser la temperatura alcanzada en la zona de reacción, al observar el Gráfico N° 5.26, se puede observar el cumplimiento de esta tendencia en donde para mayor presencia de oxígeno (menor relación de

equivalencia), mayor es la temperatura alcanzada dentro del reactor, sin embargo si bien se alcanzó en promedio una temperatura máxima en operación cercana a 1018 °C (1291 K) para una relación de equivalencia $\phi=2$, esta dista mucho del orden de magnitud teórico que se debiera obtener dada la gran cantidad de oxidante disponible para quemar el combustible en el reactor.

Dado lo anterior se podría suponer que las temperaturas obtenidas son producto de la reacción endotérmica del vapor de agua dentro del reactor, sin embargo nuevamente en el Gráfico N° 5.26 se puede observar que al adicionar vapor de agua al reactor, este aumenta su temperatura máxima alcanzada respecto a la línea base para una relación de equivalencia $\phi=2$, y para una relación de equivalencia $\phi=2.3$ con proporción de vapor: combustible 0.7:1 y 1:1, a excepción de la experiencia realizada con una proporción vapor combustible de 1.3:1 en donde la temperatura promedio de la línea base fue mayor a la temperatura de la experiencia con vapor.

El aumento de la temperatura al adicionar vapor de agua con respecto a la operación de la línea base sin adición de vapor es un fenómeno observado ya con anterioridad, en donde el aumento de la temperatura se relaciona con el incremento de la velocidad de filtración en un medio poroso inerte [19], lo anterior tiene por implicancia un cambio en la cinética de los mecanismos de combustión, y por ende una mejora de la reacción química oxidante – combustible, predominante este factor con respecto a la reacción endotérmica del vapor de agua.

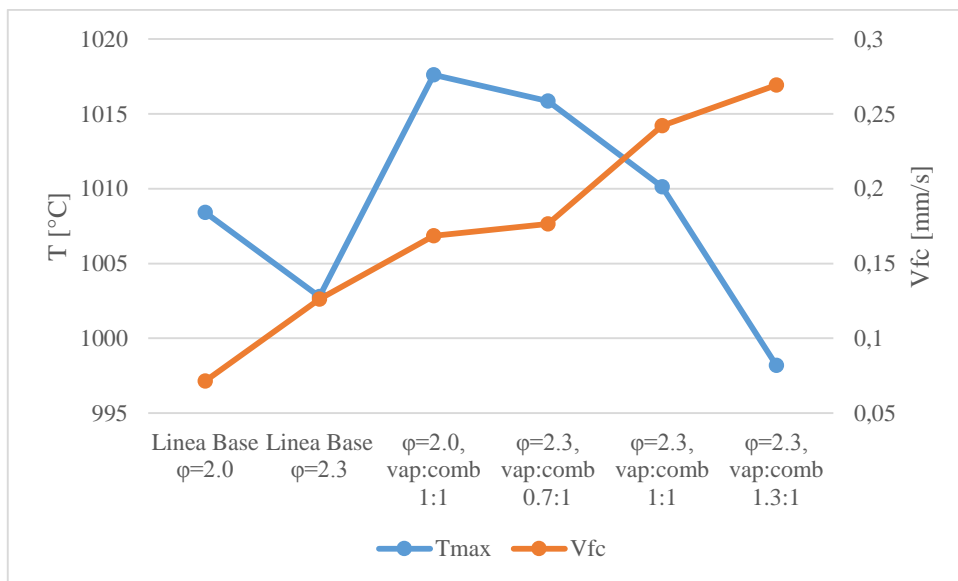


Gráfico N° 5.26 Comparación temperatura y velocidad frente de combustión en el reactor.

Como se mencionó, la tendencia presentada en el Gráfico N° 5.26 ya ha sido visualizada en experiencias pasadas [18], en donde se ha observado que al adicionar vapor de agua en distintas proporciones a un reactor de medios porosos, este presenta un aumento de temperatura conforme aumentó la proporción de vapor, lo anterior hasta llegar a un punto de inflexión en donde el adicionar vapor de agua en mayor proporción significa una disminución de la temperatura al interior del reactor, tal como se visualiza para la operación con relación de equivalencia $\phi=2.3$. También se puede observar que a medida que mayor es la proporción de vapor en la mezcla, mayor es la velocidad del frente de combustión, esta es una tendencia que también ha sido visualizada anteriormente [18] en la operación de reactores con adición de vapor de agua para la oxidación parcial. Lo anterior dista de lo ilustrado en la Imagen N° 2.10 en donde conforme aumentó el contenido de vapor en la mezcla, mayor debiese ser la temperatura obtenida en el frente de combustión.

Se evalúa el % de generación de hidrógeno, para las distintas pruebas realizadas resumiendo los resultados obtenidos en el Gráfico N° 5.27. Aquí se observa que existe una mayor utilización del metano disponible para las pruebas realizadas con una relación de equivalencia $\phi=2$, con respecto a las realizadas con una

relación de equivalencia de $\phi=2.3$, lo anterior puede ser atribuido a los cambios del equilibrio en la cinética de la combustión [18], es decir, acorde a lo observado anteriormente, a la mayor cantidad de oxígeno disponible para realizar la combustión dada la gran cantidad de combustible que se encuentra sin reaccionar dentro del reactor. Para el caso de la línea base, el operar con una relación de equivalencia 2 género un 4% más de hidrógeno en volumen en comparación al obtenido con una relación de equivalencia de 2.3. De igual forma al inyectar vapor en proporción 1:1 respecto al combustible se obtuvo un aumento del 9% para la menor relación de equivalencia con respecto a la de $\phi=2.3$.

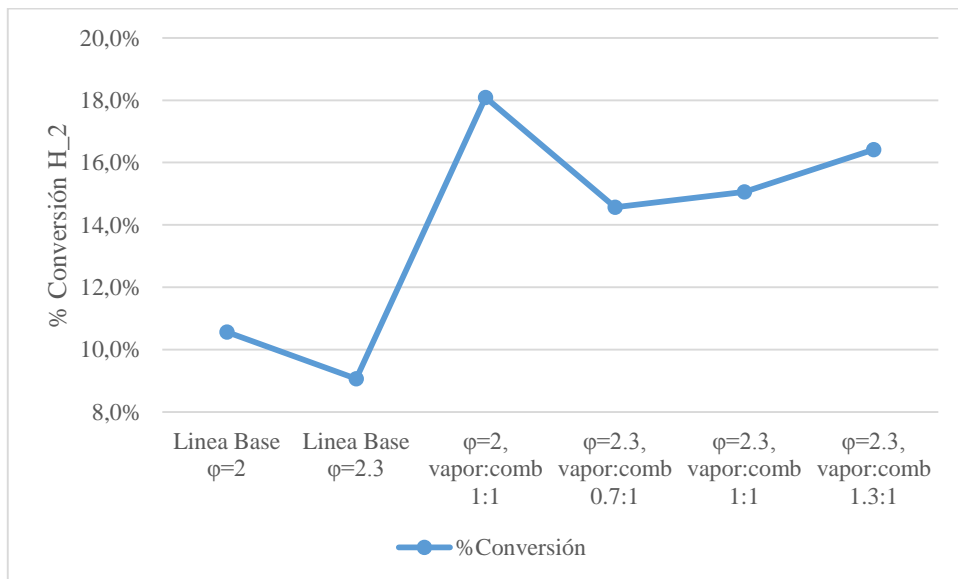


Gráfico N° 5.27 % Conversión de hidrógeno

Sin embargo en el Gráfico N° 5.27 también se observa la tendencia que a mayor relación vapor combustible mayor es el hidrógeno generado (pruebas con $\phi=2.3$), y por consiguiente, mayor el grado de utilización del combustible empleado, esto ya fue estudiado numéricamente por Dobrego [20], quien en su estudio concluyó que el adicionar una mayor concentración de vapor de agua en la inyección del reactor provee una mejora en la conversión de metano en hidrógeno, lo cual es observado en los resultados obtenidos en donde se observó un aumento de producción

de hidrógeno de un 41%, 39% y 44% con respecto a su línea base para inyección de vapor en proporción 0.7, 1 y 1.3 respectivamente (Ver Gráfico N° 5.28).

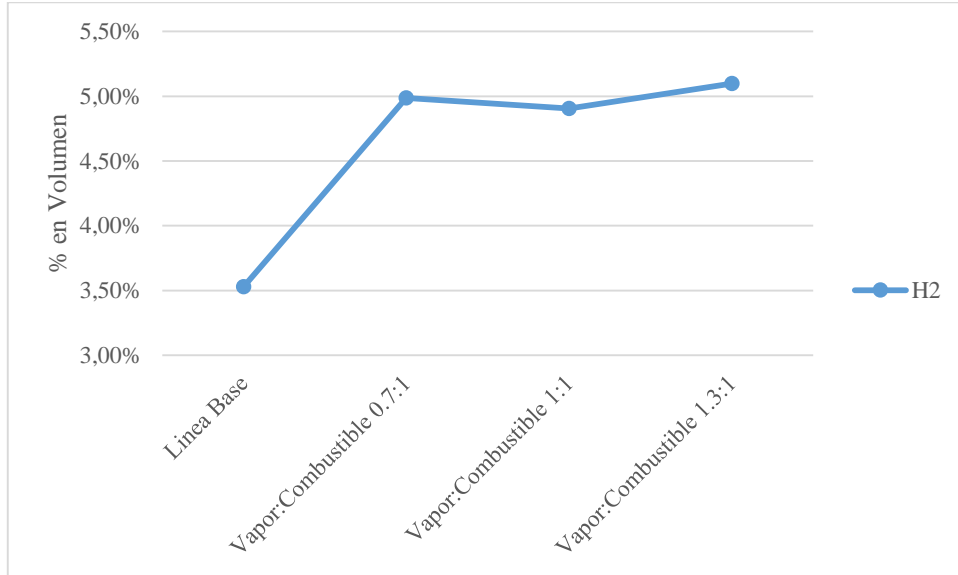


Gráfico N° 5.28 Generación de hidrógeno para $\phi=2.3$

Para finalizar se adjunta el Gráfico N° 5.29 en donde se visualiza la tendencia a la generación de hidrógeno en el gas de síntesis para las distintas configuraciones en donde se operó con inyección central de combustible. Se puede observar que a mayor inyección de vapor en el reactor, y al funcionar sin pre mezcla aire-combustible, este tiende a generar menor porcentaje de hidrógeno, lo cual hace semejanza con lo que se puede observar en las tablas de temperatura en donde para aquellos pasos en donde se realizó inyección central de combustible existe una menor temperatura de reacción alcanzada dentro del reactor, la cual incluso significó el apagado del reactor para aquellos parámetros en donde el flujo de vapor resultó más significativo. Tomando en cuenta los resultados, estos no son concluyentes respecto a los parámetros óptimos de conversión de hidrocarburos en gas de síntesis.

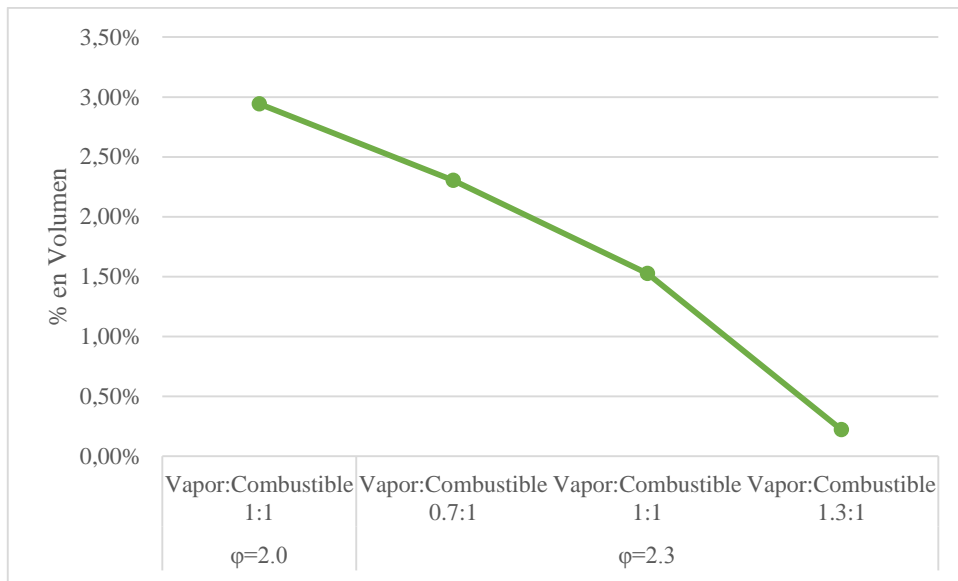


Gráfico N° 5.29 Generación de hidrógeno para operación sin pre mezcla

CAPÍTULO 6

6. Conclusiones

En la presente investigación se logró operar un reactor de flujo recíproco para oxidación parcial de combustible, inyectando vapor de agua al reactor. Se realizaron pruebas cortando la inyección lateral del combustible al reactor, e inyectando una mezcla de vapor-aire por los costados y el combustible por el centro del reactor, para esta configuración no se logró operar de manera estable el reactor observándose un decaimiento en la temperatura como también la disminución de la generación de hidrógeno conforme mayor era el porcentaje de vapor en la mezcla.

Para las pruebas sin separar pre mezcla aire – combustible se observó que se obtuvo una mayor temperatura y una mayor conversión de hidrógeno mientras menor fuera la relación de equivalencia ($\phi=2$, con respecto a $\phi=2.3$), obteniendo un aumento en la conversión de un 16.5% para la prueba línea base y uno de 20.1% para la prueba con adición de vapor en proporción 1:1, de igual forma se obtuvo un aumento de temperatura de 5.6 °C y de 1.7 °C, para la línea base y para la prueba con adición de vapor en proporción 1:1 respectivamente. Lo anterior es explicado y relacionado con la gran cantidad de metano detectado en las muestras analizadas, lo cual quiere decir que existe una gran capacidad de mejora producto del alto porcentaje de combustible que no está reaccionando al interior del reactor, el cual al tener mayor cantidad de aire disponible, provee un leve aumento de temperatura, como también un aumento en la conversión del combustible en gas de síntesis.

También se mantuvo constante la relación de equivalencia ($\phi=2.3$) y se fueron variando los porcentajes de vapor en la mezcla que ingresa al reactor (0.7, 1 y 1,3 respecto al combustible), se observó un aumento en la velocidad del frente de combustión de un 39.8%, 91.9% y un 113.4% con respecto a la línea base. Respecto a

la tasa de generación de hidrógeno, estas aumentaron en un 60,6%, 66,1% y 81% respectivamente con respecto a la línea base. Lo anterior es explicado por los cambios en la cinética de la combustión [18], lo anterior quiere decir que existe una mejora en la reacción química oxidante – combustible, esto también se visualiza en la temperatura en donde al adicionar vapor en proporciones 0.7:1 y 1:1 respecto al combustible se observa un aumento de la temperatura (13.1 °C y 7.3 °C respectivamente), sin embargo para la proporción 1.3:1 se observa un decaimiento de la temperatura de 4.6 °C, lo cual ya ha sido visualizado anteriormente [18] y denota que existe un punto de inflexión en donde la reacción endotérmica del vapor de agua se torna significativa.

Por último no se logró comprobar los rangos óptimos de conversión de hidrocarburo en gas de síntesis planteados por Dorofeenko y Polianczyk [5], más si algunas semejanzas respecto al comportamiento de la temperatura, entre ellas se encuentran que para la oxidación parcial de combustible en mezclas ricas existe un aumento de temperatura conforme mayor es el oxígeno disponible en la mezcla, también que al adicionar vapor de agua existe un aumento de temperatura en la zona de reacción, lo cual se cumplió al adicionar vapor a la línea base en proporciones 0.7:1 y 1:1 medido respecto al combustible suministrado.

CAPÍTULO 7

7. Trabajos Futuros

Se presentan recomendaciones para futuros trabajos al operar reactores de flujo recíproco.

- Darle una mayor importancia a la pre mezcla – aire combustible, realizando un sistema externo al reactor que garantice su correcta combinación, teniendo especial énfasis en garantizar que la presión de mezclado de ambos sea equivalente.
- Al trabajar con adición de vapor realizar un sistema de precalentado de aire con el objetivo de evitar la formación de condensado de vapor en la línea de admisión del reactor.
- Disponer de un sistema de trampa para el condensado de vapor en la línea de admisión del reactor.
- Realizar un estudio manteniendo constante la relación de equivalencia, del efecto de adicionar vapor de agua en distintas proporciones, a fin de encontrar aquel punto en donde la reacción endotérmica toma una mayor significancia respecto a la reacción exotérmica aire – combustible.
- A fin de replicar los resultados numéricos de Dorofeenko y Polianczyk, se debe contar con un reactor recíproco en el cual el perfil de temperatura sea de forma trapezoidal, es decir, los cambios de dirección del reactor deben ser ajustados a fin de que el equipo cuente con las condiciones para garantizar la reacción.
- Mejorar el sistema de aislación a fin de minimizar las pérdidas térmicas al ambiente.

Bibliografía

- [1] A. Egerton, K. Gagan, and F.J. Weinberg, "The mechanism of smoldering in cigaretter," *Combust. Flame*, vol. 7, p. 73:81, 1963
- [2] T. Takeno, K. Sato, and K. Hase, "A theoretical study on an excess enthalpy flame," *Eighteen Symp. Combust. Inst.*, vol. 18, pp. 465-471, 1980.
- [3] K. Hanamura, R. Echigo, and S. Zhdanok, "Superadiabatic combustion in a porous médium," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 36, no. 13, pp. 3201 – 3209, 1993
- [4] L. A. Kennedy, A. A. Fridman, and A. V. Saveliev, "Superadiabatic Combustion in Porous Media: Wave Propagation, Instabilities, New type of Chemical Reactor," *Fluid Mech. Res.*, vol. 22, no. 2, 1995
- [5] Dorofeenko, S. O., & Polianczyk, E. V. (2016). Conversion of hydrocarbon gases to synthesis gas in a reversed-flow filtration combustion reactor. *Chemical Engineering Journal*, 292, 183-189.
- [6] Glushko, V. P., & Medvedev, V. A. (1990). *Thermal constants of substances*. New York: Hemisphere Publishing Company.
- [7] Mujeebu, M. A., Abdullah, M. Z., Bakar, M. A., Mohamad, A. A., Muhad, R. M. N., & Abdullah, M. K. (2009). Combustion in porous media and its applications—A comprehensive survey. *Journal of environmental management*, 90(8), 2287-2312.
- [8] Mathis, W. M., & Ellzey, J. L. (2003). Flame stabilization, operating range, and emissions for a methane/air porous burner. *Combustion Science and Technology*, 175(5), 825-839.
- [9] Pickenäcker, O., Pickenäcker, K., Wawrzinek, K., Trimis, D., Pritzkow, W. E. C., Müller, C., ... & Heymer, H. (1999). Innovative ceramic materials for porous-medium burners. *Interceram*, 48(5), 326-330.
- [10] Aldushin, A. P., Rumanov, I. E., & Matkowsky, B. J. (1999). Maximal energy accumulation in a superadiabatic filtration combustion wave. *Combustion and Flame*, 118(1), 76-90.
- [11] Babkin, V. S., Drobyshovich, V. I., Laevskii, Y. M., & Potytnyakov, S. I. (1983). Filtration combustion of gases. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 19(2), 147-155.

- [12] Zhdanok, S., Kennedy, L. A., & Koester, G. (1995). Superadiabatic combustion of methane air mixtures under filtration in a packed bed. *Combustion and Flame*, 100(1), 221-231.
- [13] Nsofor, E. C., & Adebisi, G. A. (2001). Measurements of the gas-particle convective heat transfer coefficient in a packed bed for high-temperature energy storage. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 24(1), 1-9.
- [14] Kennedy, L. A., & Saveliev, A. V. (1995). Superadiabatic combustion in porous media: wave propagation, instabilities, new type of chemical reactor. *International Journal of Fluid Mechanics Research*, 22(2).
- [15] ROSAS, J. “Aplicación de la tecnología de combustión en medios porosos inertes en oxicomustión y generación de gas de síntesis”, Valparaíso, UTFSM, 2016.
- [16] SUBIABRE, G. “Diseño e implementación de un reactor de medio poroso inerte de flujo recíproco con suministro separado de aire y combustible”, Valparaíso, UTFSM, 2016.
- [17] Kamal, M. M., & Mohamad, A. A. (2006). Combustion in porous media. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: Journal of Power and Energy*, 220(5), 487-508.
- [18] Araya, R., Araus, K., Utria, K., & Toledo, M. (2014). Optimization of hydrogen production by filtration combustion of natural gas by water addition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(14), 7338-7345.
- [19] Toledo, M. G., Utria, K. S., González, F. A., Zuñiga, J. P., & Saveliev, A. V. (2012). Hybrid filtration combustion of natural gas and coal. *international journal of hydrogen energy*, 37(8), 6942-6948.
- [20] Dobrego, K. V., Gnezdilov, N. N., Lee, S. H., & Choi, H. K. (2008). Partial oxidation of methane in a reverse flow porous media reactor. Water admixing optimization. *International journal of hydrogen energy*, 33(20), 5535-5544.
- [21] Oficina de Cambio Climático, Ministerio del Medio Ambiente. Inventario nacional de gases de efecto invernadero de Chile, serie temporal 1990-2010 [en línea] < http://www.snichile.cl/sites/default/files/documentos/2014_iin_cl.pdf > [consulta: 30 noviembre 2016]

Anexos

Anexo A

Listado de chequeo operación reactor de flujo recíproco.

Listado de chequeo para trabajo con Reactores de Medio Porosos de Flujo Recíproco					
Fecha					
Tipo de Medición				Cargo	Rol
Flujo de Gas Natural		[l/min]			
Flujo de Aire		[l/min]			
Flujo de Vapor		[l/min]-[V]			
Supervisor					
Operadores					
Seguridad				SI	NO
Equipamiento con elementos de protección personal	Overall				
	Zapatos de seguridad				
	Caretas faciales				
	Guantes				
Extintores habilitados y cargados					
Vías de escapes despejadas					
	ITEM	SCAN	SI	NO	
Puesta en Marcha	Revisión de válvulas de admisión y escape abiertas				
	Encender Compresor				
	Dar paso de aire				
	Regular presión y caudal				
	Comprobar fugas de aire				
Encendido	Cerrar válvula de admisión y escape indicadas en procedimiento				
	Dar paso de GLP para mechero				
	Regular presión y caudal				
	Comprobar fugas de gas con detector de gases				
	Insertar mechero o soplete				
	Verificar válvula de admisión abierta y válvula de escape opuesta abierta.				
Desarrollo de prueba	Corroborar encendido y colocar tapón.				
	Medición de temperatura con cámara termográfica y con sensor de temperatura superficial				
Apagado	Ajustar nuevos caudales de ser necesario				
	Cerrar paso de GLP				
	Aumentar flujo de aire				
	Comprobar temperatura de reactor				
	Apagar compresor				
	Cerrar válvulas de paso				
	Desenergizar el sistema				
DATA LOGGER					
OBSERVACIONES					

Anexo B

Caracterización de la caldera

Caracterización de Caldera

Lorena Espinoza, Daniel Maluenda

5 Octubre, 2016

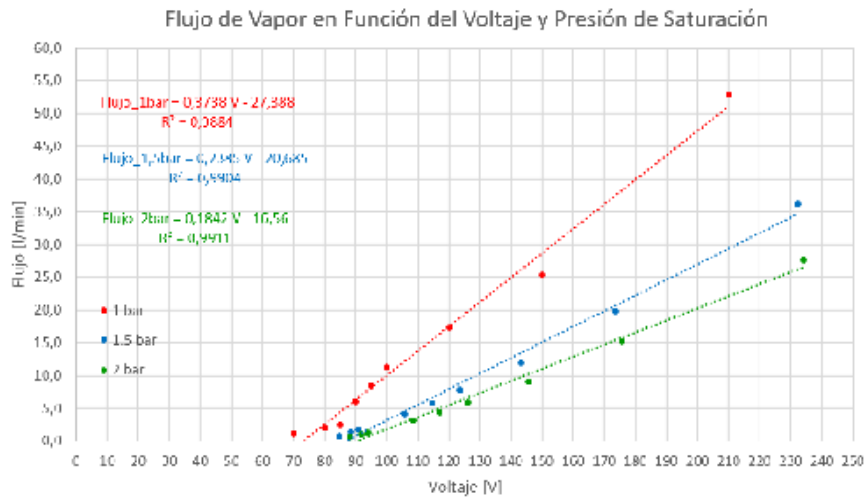


Figura 1: Representación gráfica de flujos de vapor medidos en función del voltaje para distintas presiones de saturación.

Cuadro 1: Valores de flujo calculados

1 bar			1,5 bar			2 bar		
Voltaje [V]	Flujo [l/min]	$\pm e_f$	Voltaje [V]	Flujo [l/min]	$\pm e_f$	Voltaje [V]	Flujo [l/min]	$\pm e_f$
210,0	52,9	0,6	232,3	36,2	0,4	234,1	27,7	0,3
150,0	25,4	0,5	173,6	19,9	0,4	175,6	15,2	0,3
120,0	17,4	0,4	143,2	11,9	0,3	145,5	9,1	0,2
100,0	11,3	0,2	123,5	7,7	0,1	126,1	5,9	0,1
95,0	8,5	0,2	114,5	5,8	0,1	117,1	4,4	0,1
90,0	6,1	0,2	105,6	4,2	0,1	108,5	3,2	0,1
85,0	2,5	0,2	90,8	1,7	0,1	94,0	1,3	0,1
80,0	2,0	0,3	88,5	1,4	0,2	91,7	1,1	0,2
70,0	1,2	0,2	84,8	0,8	0,1	88,2	0,6	0,1

Con e_f , error absoluto en el cálculo de flujo.

Diseño experimental y análisis de propagación del error:

Para el cálculo de flujo de vapor producido en litros por minuto, se procede a realizar ensayos de laboratorio en base al registro de variación de masa del equipo y el volumen de vapor condensado para un valor de voltaje predefinido.

La instalación se compone de una balanza, un condensador, un variador de voltaje, un cronómetro y un multítester. El equipo se instala sobre la balanza de forma tal de, una vez alcanzadas las condiciones de operación (100°C, 1bar), proceder a registrar los valores iniciales y finales de masa del equipo y volumen de vapor condensado además de la temperatura de este último y el voltaje prefijado para la medición.



Figura 2: Detalle de instalación de pruebas.

De esta forma, se calcula el flujo de vapor tanto en base a la diferencia de masa registrada, como respecto al volumen de vapor condensado durante el experimento. Cabe señalar que cada medición considera una duración de 10 minutos, tanto para el registro en sí mismo, como para el tiempo entre mediciones.

Por otro lado, para determinar los flujos para una presión de operación distinta se considerarán los mismos registros de variación en masa y volumen de condensado, pero utilizando en los cálculos posteriores el valor de volumen específico correspondiente a tales condiciones de presión, es decir:

	1 bar	1,5 bar	2 bar
$v_{vap} [m^3/kg]$	1,69393	1,15929	0,885682

Flujo en base a masa:

$$F_m = \frac{\Delta m}{\Delta t} \cdot (v_{vap} \cdot 60 \cdot 10^3) [l/min]$$

Flujo en base a volumen condensado:

$$F_v = \frac{\Delta ml}{\Delta t} \cdot (\rho_c \cdot v_{vap} \cdot 60 \cdot 10^{-3}) [l/min]$$

Donde:

F_m : flujo de vapor en base a masa en [l/min]

F_v : flujo de vapor en base a volumen condensado en [l/min]

v_{vap} : volumen específico de vapor saturado en [m^3/kg]. $v_{vap} = v_{vap}(P^\circ_{operacion})$

ρ_c : densidad del líquido condensado en [kg/m^3]. $\rho_c = \rho_c(T^\circ_{condensado})$

Δm : diferencia en masa del equipo durante la medición en [kg].

$$\Delta m = (m_2 - m_1) \pm \delta \Delta m \quad \text{con} \quad m_1 = m_1 \pm \delta m \quad m_2 = m_2 \pm \delta m$$

Δml : diferencia en volumen de vapor condensado durante la medición en [ml].

$$\Delta ml = (ml_2 - ml_1) \pm \delta \Delta ml \quad \text{con} \quad ml_1 = ml_1 \pm \delta ml \quad ml_2 = ml_2 \pm \delta ml$$

Δt : diferencia de tiempo durante la medición en [s].

$$\Delta t = (t_2 - t_1) \pm \delta \Delta t \quad \text{con} \quad t_1 = t_1 \pm \delta t \quad t_2 = t_2 \pm \delta t$$

En cuanto a los instrumentos de medición utilizados, se tiene:

Cuadro 2: Características de equipos de medición.

	Equipo	Unidad	Rango	Resolución	$\pm e_{inst}$
Digital	Balanza	[kg]	0 a 30	0,005	0,005
	Cronómetro	[s]	-	1	1
	Voltímetro	[V]	-	0,1	0,1
Análogo	Termómetro	[°C]	-20 a 110	1	0,5
	Probeta	[ml]	50 a 500	5	2,5
			10 a 210	2	1
			0 a 100	1	0,5

Ello determina el error absoluto asociado al valor registrado ($\pm e_{inst}$), siendo 1/2 de la unidad más pequeña para equipos análogos, e igual a la última cifra significativa para equipos digitales.

$$\delta m = 0,001[kg] \rightarrow \delta \Delta m = 2 \cdot \delta m = 0,002[kg]$$

$$\delta t = 1[s] \rightarrow \delta \Delta t = 2 \cdot \delta t = 2[s]$$

$$\delta ml = (\delta ml \cdot 0,5)[ml] \rightarrow \delta \Delta ml = 2 \cdot \delta ml$$

Luego, la propagación del error sobre el cálculo de flujos resulta:

$$\delta F(x, y) = \left| \frac{\partial F}{\partial x} \right| \delta x + \left| \frac{\partial F}{\partial y} \right| \delta y$$

$$\delta F_m(\Delta m, \Delta t) = (v_{vap} \cdot 2 \cdot 60 \cdot 10^3) \cdot \left(\frac{\delta m}{\Delta t} + \frac{\Delta m}{\Delta t^2} \delta t \right) [l/min]$$

$$\delta F_v(\Delta ml, \Delta t) = (v_{vap} \cdot \rho_c \cdot 2 \cdot 60 \cdot 10^{-3}) \cdot \left(\frac{\delta ml}{\Delta t} + \frac{\Delta ml}{\Delta t^2} \delta t \right) [l/min]$$

Dado el comportamiento del error asociado al cálculo, se observa que el flujo en base a volumen de condensado presenta menor error absoluto para los puntos de operación registrados, por ende los valores presentados en Cuadro 1 corresponden a los valores con menor error para cada punto de operación.

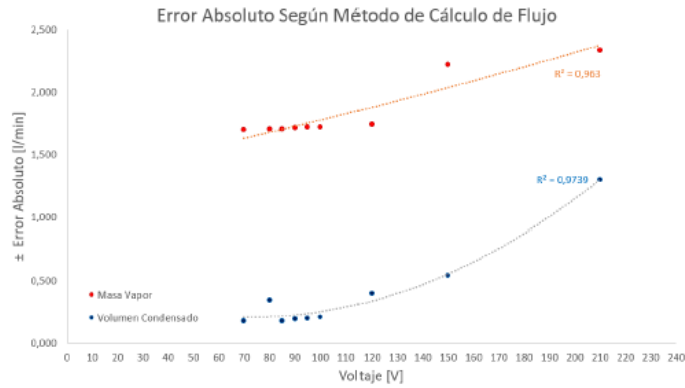


Figura 3: Representación gráfica de errores absolutos asociados a cada metodología de cálculo de flujos.

Por otro lado, en condiciones de presión distintas a 1 bar, se requiere aplicar una corrección sobre los voltajes a utilizar de forma tal de satisfacer el balance de energía del sistema. Por medio de un balance térmico, es posible corregir el voltaje en función de la presión de saturación considerada según ecuación 3.

Balance de Energía:

$$W_e = Q_v + Q_p \quad (1)$$

$$\frac{V^2}{R_e} = \dot{m}(h_{sat} - h_{liq}) + \frac{(T_{sat} - T_{amb})}{R_{eq}} \quad (2)$$

$$V = \sqrt{R_{eq} \cdot [\dot{m}(h_{sat} - h_{liq}) + \frac{(T_{sat} - T_{amb})}{R_{eq}}]} \quad (3)$$

Donde:

W_e : potencia eléctrica [W]

Q_v : energía asociada al vapor [W]

Q_p : pérdidas térmicas del sistema [W]

V : voltaje suministrado [V]

R_e : resistencia eléctrica [Ω]

\dot{m} : flujo másico de vapor [kg/s]

h_{sat} : entalpía a la presión de saturación [J/kg]

h_{liq} : entalpía del agua inicial [J/kg]

T_{sat} : temperatura a la presión de saturación [$^{\circ}C$]

T_{amb} : temperatura ambiente [$^{\circ}C$]

R_{eq} : resistencia térmica equivalente [$^{\circ}C/W$]

Dado que las características resistivas del equipo son propias de su geometría y diseño, R_{eq} es un parámetro constante que puede estimarse a partir del análisis del punto crítico donde la potencia eléctrica de entrada se iguala a las pérdidas térmicas con el ambiente.

$$W_e = Q_p$$

En base a la regresión lineal de los datos medidos en condiciones experimentales ($100^{\circ}C$, 1 bar - ecuación 4), el voltaje para el cual no se produce flujo de vapor es de 73.3 [V]. Reemplazando tal valor en ecuación 3, resulta una resistencia térmica de $0.485[^{\circ}C/W]$.

$$F = 0,3738 \cdot V - 27,388[l/min] \rightarrow V_{crit} = \frac{27,388}{0,3738} = 73,3[V] \quad (4)$$

$$R_{eq} = 0,485[^{\circ}C/W]$$

Por otro lado, según especificaciones de la resistencia eléctrica utilizada (1.5 kW, 220v) se tiene:

$$W_e = V \cdot I = \frac{V^2}{R} \rightarrow R_e = \frac{220^2}{1500} = 32[\Omega]$$

A partir de la información anterior, y suponiendo una condición inicial de líquido subenfriado a $20^{\circ}C$ 1 bar, es posible corregir los valores de voltaje para cada condición de presión a tratar en base a los resultados experimentales obtenidos.

Corrección en base a masa:

$$V_m = \sqrt{32 \cdot \left[\frac{\Delta m}{\Delta t} (h_{sat} - h_{liq}) + \frac{(T_{sat} - T_{amb})}{R_{eq}} \right]}$$

V_m : voltaje corregido en base a masa

Corrección en base a volumen condensado:

$$V_v = \sqrt{32 \cdot \left[\frac{\Delta ml}{\Delta t} \frac{\rho}{10^6} (h_{sat} - h_{liq}) + \frac{(T_{sat} - T_{amb})}{R_{eq}} \right]}$$

V_v : voltaje corregido en base a volumen condensado

Al obtener los errores absolutos derivados del cálculo, se observa que el procedimiento en base a volumen de condensado es menor para todo el rango de puntos de medición, respecto al cálculo en base a diferencia de masa de vapor tanto para 1.5 como 2 bar de presión.

$$\delta V_m(\Delta m, \Delta t) = \frac{32}{\alpha} \cdot \left[\frac{\Delta h}{\Delta t} \delta m + \frac{\Delta h \Delta m}{\Delta t^2} \delta t \right]$$

$$\delta V_v(\Delta ml, \Delta t) = \frac{32 \cdot \rho}{\beta \cdot 10^6} \cdot \left[\frac{\Delta h}{\Delta t} \delta ml + \frac{\Delta h \Delta ml}{\Delta t^2} \delta t \right]$$

Con:

$$\Delta h = (h_{sat} - h_{liq})$$

$$\Delta T = (T_{sat} - T_{amb})$$

$$\alpha = \sqrt{32 \cdot \left(\frac{\Delta m}{\Delta t} \Delta h + \frac{\Delta T}{R_{eq}} \right)}$$

$$\beta = \sqrt{32 \cdot \left(\frac{\Delta ml}{\Delta t} \Delta h \frac{\rho}{10^6} + \frac{\Delta T}{R_{eq}} \right)}$$

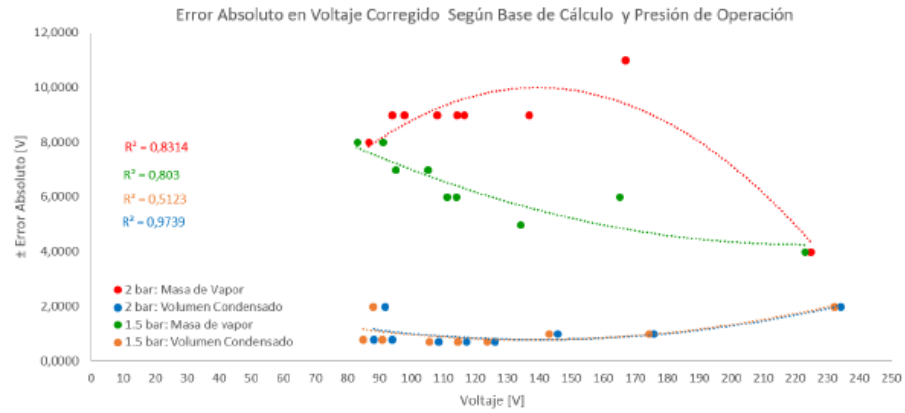


Figura 4: Representación gráfica de errores absolutos en corrección de voltaje, según cada metodología de cálculo.

Cuadro 3: Errores absolutos en voltaje corregido según método de cálculo.

1,5bar		2bar	
$\pm e_{v,m}$ [V]	$\pm e_{v,v}$ [V]	$\pm e_{v,m}$ [V]	$\pm e_{v,v}$ [V]
4	2	4	2
6	1	11	1
5	1	9	1
6	1	9	0,7
6	1	9	0,7
7	1	9	0,7
7	1	9	0,8
8	2	9	2
8	1	8	0,8

Siendo $e_{v,m}$ y $e_{v,v}$ los errores absolutos en la corrección de voltajes resultantes del cálculo en base a masa y volumen de condensado respectivamente.

Finalmente, la corrección de los voltajes necesarios para cada condición de presión se desarrolla en base a los registros de variación en volumen de condensado, resultados presentados en Cuadro 1.

Procedimiento de uso cromatógrafo de gases Clarus 580

Procedimiento de uso Cromatógrafo de Gases Clarus 580

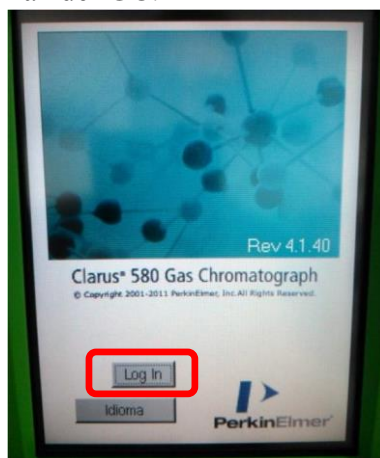
Elaborado por: Sebastián Caro

Versión: Diciembre 2014

Este procedimiento se ha preparado para informar el modo de uso del Cromatógrafo de gases Clarus 580 (en adelante GC) a nivel usuario para el análisis de muestras gaseosas utilizando el Detector de Conductividad Térmica (TCD).

1. Encendido

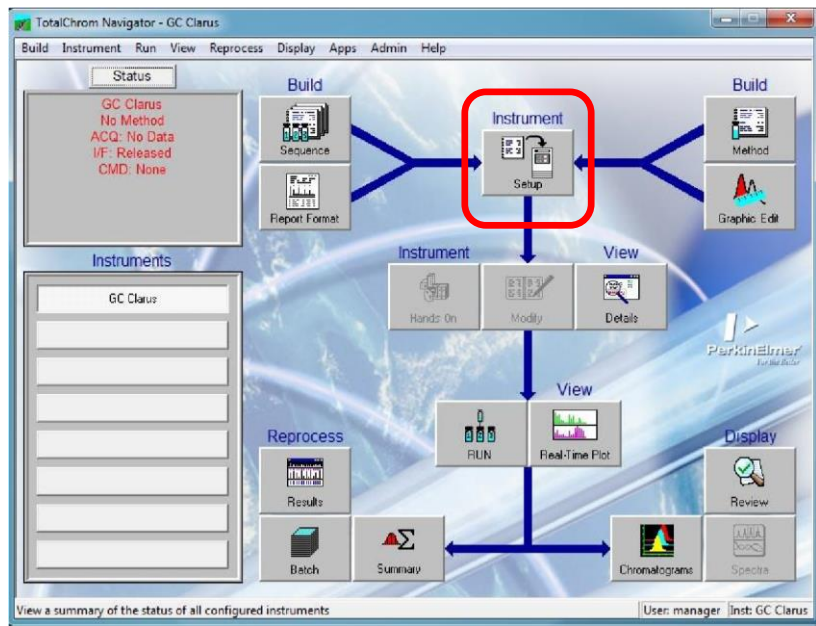
- 1.1. Apertura de las válvulas (2 válvulas en la misma línea – 1 antes y 1 después del manómetro-) de paso de Helio, que se utiliza como gas portador.
- 1.2. Encendido del GC mediante interruptor ubicado en el costado inferior derecho.
- 1.3. “Log in” (a) en la interfaz del GC.



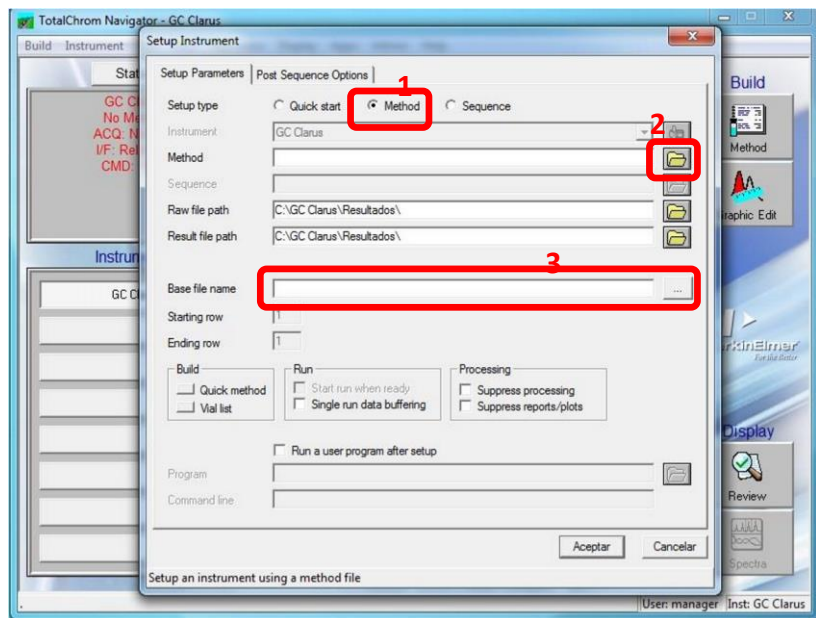
a.

2. Preparación

- 2.1. Encendido del PC, ingresar como usuario mec01, sin password.
- 2.2. Abrir el software “TC Navigator” (hay un acceso directo en escritorio) en modo administrador e ingresar con el user: manager y el password: tcclarus.
- 2.3. En la interfaz del programa, click en “Setup” (b)
- 2.4. Click en “method” (c1) para cargar el método seleccionando el archivo llamado “Mols” (c2).
- 2.5. Ingresar un nombre reconocible para el archivo de salida de los resultados (c3).
- 2.6. A partir de este momento, el PC toma control del GC, configurando las condiciones necesarias para la ejecución del método de detección. Esta configuración se lleva a cabo mientras la interfaz del GC indica en la pantalla del TCD (d): “Not ready” y dura hasta que indique “Ready” (e2). Además, antes de continuar con la siguiente sección, se debe esperar a que el GC indique una diferencia de potencial 0.98-0.99 mV (e1), tardando cerca de 45 minutos.



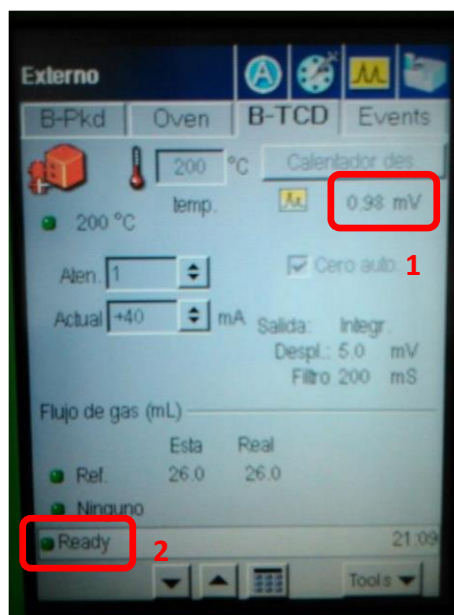
b.



c.



d.



e.

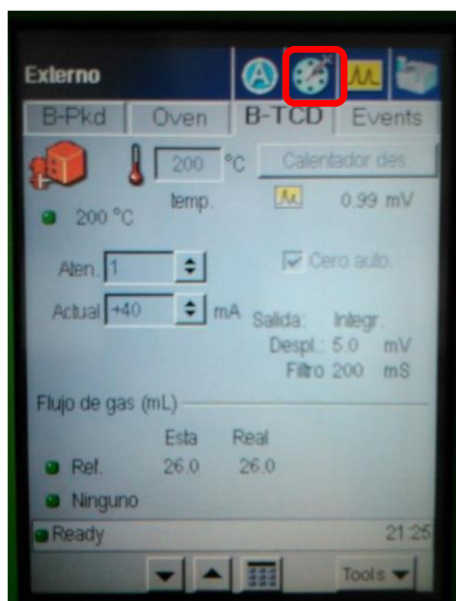
3. Muestra

- 3.1. Verificar estado de la jeringa a utilizar.
- 3.2. “Ambientar” jeringa mediante la toma de muestras desde la bolsa de muestreo, expulsando el contenido aspirado al ambiente (repetir unas 3 veces).
- 3.3. Toma de muestra con jeringa desde la bolsa de muestreo.
- 3.4. Seleccionar y anotar un volumen inicial a inyectar.

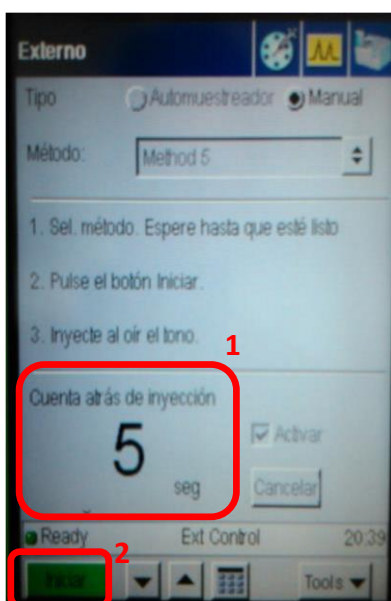
4. Inyección de la muestra

- 4.1. En el GC, seleccionar el modo de inyección de muestra (f).
- 4.2. Presionar “iniciar” (g2) para iniciar la cuenta regresiva de 5 segundos (g1), dentro de los cuales el contenido de la jeringa debe ser ingresado por el canal B (ubicado en la parte superior del GC) (h). -En el canal B, con la jeringa se debe sobrepasar una membrana para luego proceder con la inyección de la muestra a una velocidad constante-.
- 4.3. A partir de que la cuenta regresiva llegó a cero, el GC comienza a analizar la muestra, lo que dura cerca de 12 minutos.

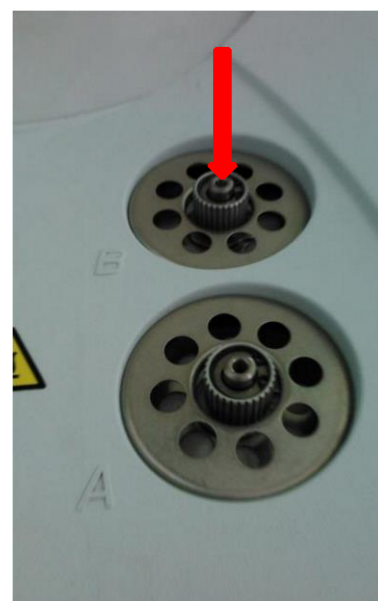
NOTA: Los gases detectados por el método son H₂, N₂, CH₄, CO, CO₂ y aparecen en los siguientes tiempos (aprox.) de análisis: 0,7; 0,25; 1,6; 2,8 y 9.8 min respectivamente.



f.



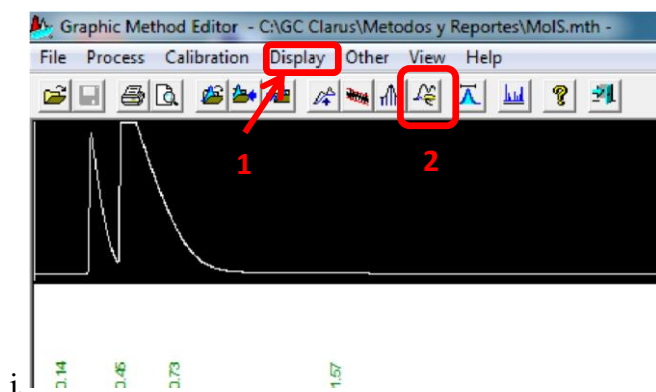
g.



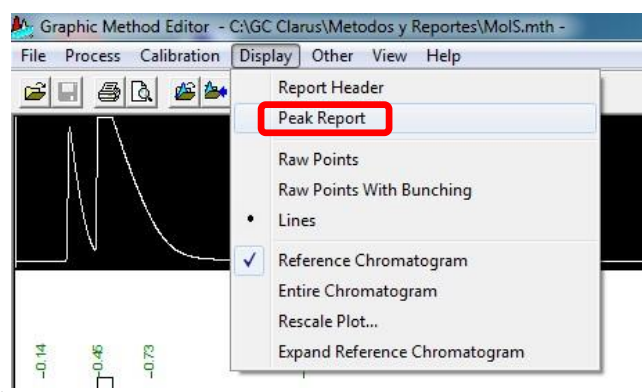
h.

5. Interpretación de resultados

- 5.1. Abrir el software “Graphic Method” como administrador, se encuentra en “Inicio”, “Todos los Programas”, “TotalChrom Workstation”.
- 5.2. En el software abrir el archivo de resultado guardado con el nombre asignado en 2.5, lo que permitirá la visualización y tratamiento de los datos obtenidos mediante un cromatograma.
- 5.3. Para ver los resultados del área, se debe seleccionar “Display” (i1) y luego “Peak report” (j)



i.

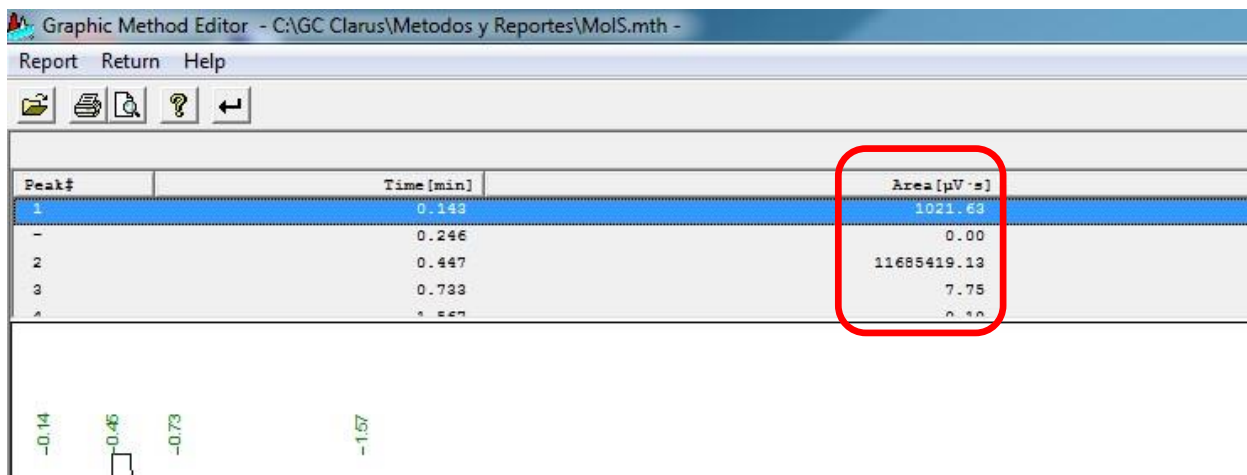


j.

NOTA: Los resultados del cromatograma se muestran en función del área bajo la curva (k), las cuales deben estar dentro de los rangos que se especifican en Tabla 1. Si el área de un componente se encuentra fuera del rango –para el cual el GC está calibrado-, será necesario repetir el análisis inyectando un volumen diferente de muestra como sigue: si el área del componente es mayor que la mayor área de su rango, se debe inyectar un volumen menor al inicialmente inyectado, por otra parte, si el área del componente es menor que la menor área de su rango, se debe inyectar un volumen mayor al inicialmente inyectado. Si bien el software realiza una integración automática del área correspondiente en el cromatograma, estos resultados no son correctos, por lo que se debe realizar una integración manual mediante “manual integration” (i2), borrando las líneas base de integración y agregando los nuevos dominios para cada tramo de integración. El usuario puede identificar estos dominios a partir de los tiempos de aparición de cada componente.

Tabla 1: Rango de áreas para cromatograma ($\mu\text{V}\cdot\text{s}$)

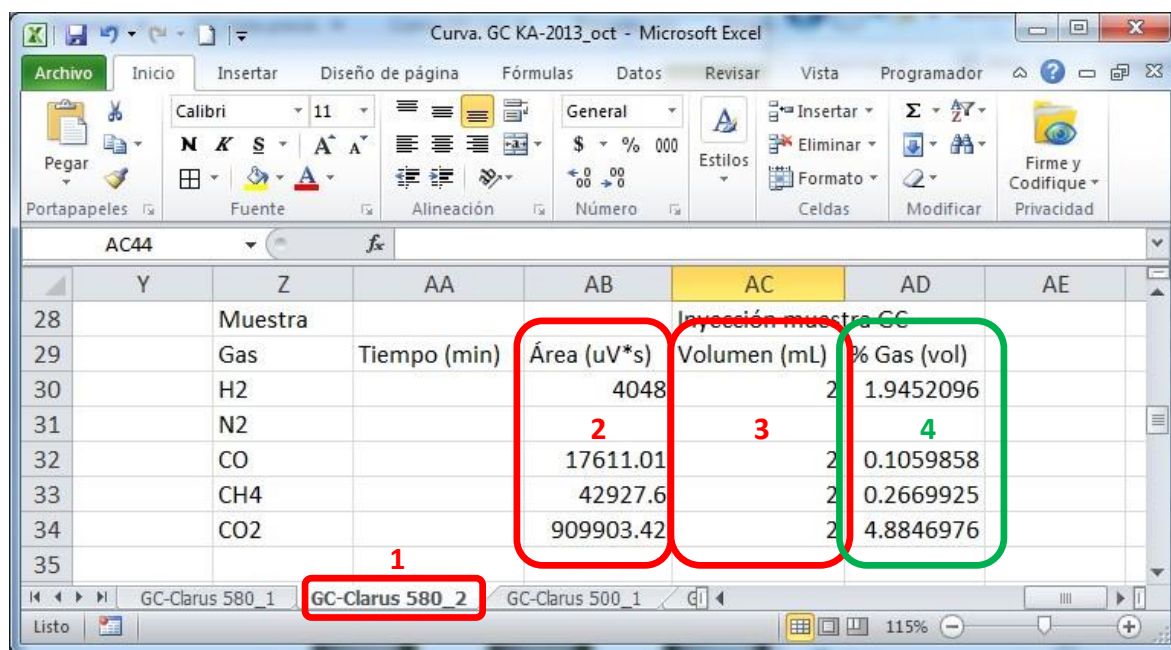
Componente	Mínimo	Máximo
H ₂	1.662,10	5.537,63
CH ₄	37.004,91	161.902,49
CO	48.422,20	202.184,85
CO ₂	633.879,57	2.866.434,90
N ₂	2.47.674,77	9.488.228,01



k.

5.4. Anotar las áreas de los componentes de interés para posterior conversión

5.5. Abrir el archivo Excel “Curva. GC KA-2013_oct.xlsx” en la pestaña “CG-Clarus 580_2” (11).



l.

5.6. Ingresar los valores de las áreas para conversión de cada componente en (12)

5.7. Ingresar el volumen de la muestra inyectada para análisis (mismo de paso 3.4) en (13) en ml.

5.8.Registrar el resultado mostrado en (14) correspondiente al porcentaje volumétrico del componente en la muestra analizada.

6. Apagado

6.1.Pulsar “Tools” (m), “Lanzar” (n), “Sí” (ñ).

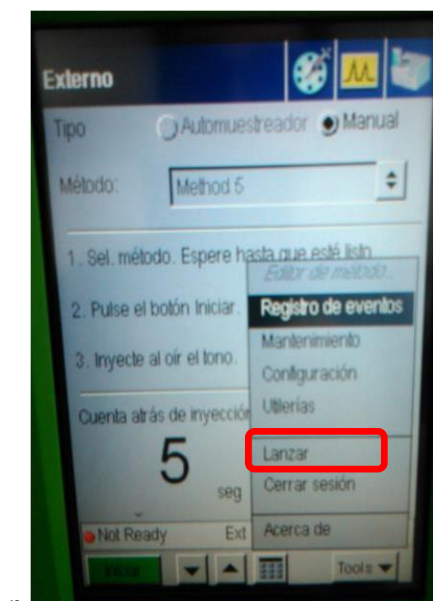
6.2.En el menú TCD (d), presionar sobre la temperatura a configurar (o) –se pondrá azul- e ingresar mediante el teclado de la parte inferior (p): 100°C.

6.3.Esperar a que la temperatura alcance 100°C (q1) y se indique “Ready” (q2).

6.4.Pulsar “Tools” (m), “Cerrar sesión” (r), “Sí” (s).

6.5.Apagar el equipo mediante interruptor en costado inferior derecho, mismo interruptor de 1.2.

6.6.Cerrar válvulas de Helio.





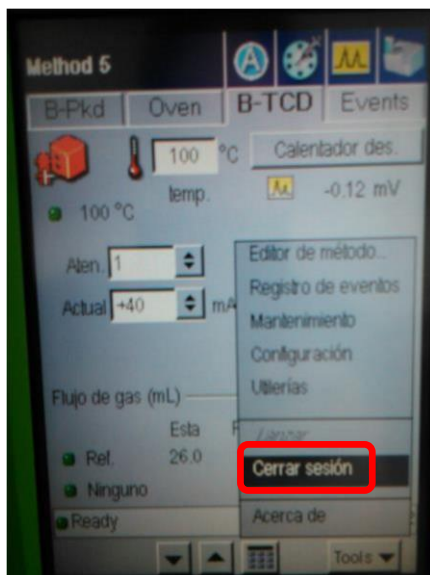
o.



p.



q.



r.



s.