

2021

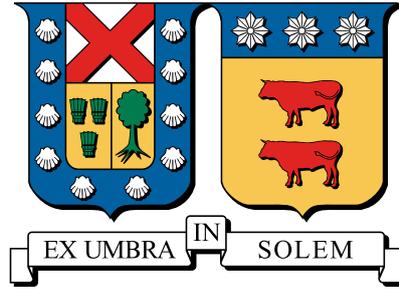
# EFECTO TÉRMICO DEL USO DE ESFERAS HUECAS EN REACTORES DE MEDIOS POROSOS INERTES E HÍBRIDOS PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO Y GAS DE SÍNTESIS

FIERRO RIVAS, MATÍAS ALONSO

---

<https://hdl.handle.net/11673/52735>

*Repositorio Digital USM, UNIVERSIDAD TECNICA FEDERICO SANTA MARIA*



**UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA**  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA  
VALPARAÍSO- CHILE

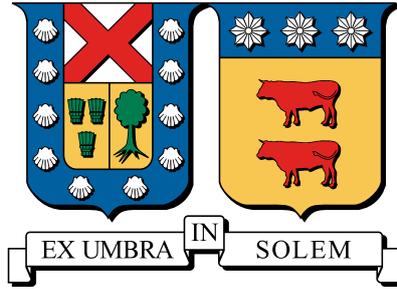
**EFECTO TÉRMICO DEL USO DE ESFERAS  
HUECAS EN REACTORES DE MEDIOS POROSOS  
INERTES E HÍBRIDOS PARA LA PRODUCCIÓN  
DE HIDRÓGENO Y GAS DE SÍNTESIS**

**Matías Alonso Fierro Rivas**

Magíster en Ciencias de la Ingeniería Mecánica

2021





**UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA**  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA  
VALPARAÍSO- CHILE

**EFFECTO TÉRMICO DEL USO DE ESFERAS HUECAS EN REACTORES DE  
MEDIOS POROSOS INERTES E HÍBRIDOS PARA LA PRODUCCIÓN DE  
HIDRÓGENO Y GAS DE SÍNTESIS**

**MATÍAS ALONSO FIERRO RIVAS**

Tesis de grado para optar al grado de:  
**Magíster en Ciencias de la Ingeniería Mecánica**  
y al título de:  
**Ingeniero Civil Mecánico**

Profesor Guía: Dr. Ing. Mario Toledo Torres

Profesor Correferente: Dr. Ing. Rodrigo Barraza Vicencio

Profesor Correferente externo: Dr. Ing. Vojislav Jovicic



TITULO DE LA TESIS:

**EFFECTO TÉRMICO DEL USO DE ESFERAS HUECAS EN REACTORES DE MEDIOS POROSOS INERTES E HÍBRIDOS PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO Y GAS DE SÍNTESIS**

AUTOR:

**Matías Alonso Fierro Rivas**

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

Dr. Ing. Mario Toledo Torres .....

Dr. Ing. Rodrigo Barraza Vicencio .....

Dr. Ing. Vojislav Jovicic .....

VALPARAÍSO CHILE- 2021

*”For millions of years, mankind lived just like the animals. Then something happened which unleashed the power of our imagination. We learned to talk and we learned to listen. Speech has allowed the communication of ideas, enabling human beings to work together to build the impossible. Mankind’s greatest achievements have come about by talking, and its greatest failures by not talking. It doesn’t have to be like this. Our greatest hopes could become reality in the future. With the technology at our disposal, the possibilities are unbounded. All we need to do is make sure we keep talking.”*

*Stephen Hawking*

---

# Agradecimientos

Nadie llega a ninguna parte solo, y yo no llegué a este punto solo. Estoy profunda y completamente agradecido de cada una de las personas que estuvo presente, directa o indirectamente, en mi pasar por la universidad. En especial, a mi padre por el temple y paciencia, a mi madre por su amor y devoción, a mis hermanos por las risas y la confianza, a mis amigas y amigos por las palabras de aliento y los buenos momentos, y a mi profesor guía por tener siempre buena disposición y por darme el espacio para crecer y desarrollarme intelectualmente.



---

# Abstract

Filtration combustion or combustion in porous media is a partial or total fuel oxidation process in the presence of a solid phase, exposing a more dynamic heat transfer process than conventional combustion technologies. Usually, solid spheres as packed bed constitute the solid phase, and its thermal performance has a direct effect on the chemical reactions, and due to the energy recirculation, on the combustion process in general. The hypothesis of this work is to achieve higher hydrogen and syngas production in both inert and hybrid porous media combustion, due to the thermal effect of hollow spheres as inert solid media. An analysis of the heat transfer mechanisms is developed, considering the internal radiation of the hollow spheres and their density reduction in contrast with solid spheres. Then, a one-dimensional model based on a two-temperature approximation (gas and solid) is presented, which considers two chemical schemes, a four steps scheme for homogeneous reactions at equivalence ratios between 0.4 and 1.6, and a three steps scheme for heterogeneous reactions. The model is contrasted with experimental data, which results agree satisfactorily. Both results indicate that the use of hollow spheres (HS), in contrast to solid spheres (SS), shows higher temperatures and velocities of propagation of the combustion front. In the inert case, at the stoichiometric point the HS case presents a positive difference in the solid and gas phase temperatures for 168 K and 20K, respectively in contrast with the SS case. However, both HS and SS cases do not present notable differences in the combustion products. Nevertheless, for the hybrid case, the HS case shows higher concentrations and generation rates in 7.6 % and 12.0 %, for the hydrogen and carbon monoxide, respectively in contrast to the SS case.

**Keywords** *Filtration combustion, Inert porous media, Hybrid porous media, Hollow spheres, Hydrogen, Syngas*



---

# Resumen

La combustión por filtración, o combustión en medios porosos, trata de la oxidación parcial o total de un combustible en presencia de una fase sólida, logrando un proceso de transferencia de calor más dinámico que las tecnologías de combustión convencionales. La fase sólida es un lecho poroso que suele estar conformado por esferas sólidas, cuyo comportamiento térmico posee un efecto directo en las reacciones químicas, y por ende en el proceso de combustión en general debido a la recirculación de energía. Este trabajo de título tiene como hipótesis una mayor producción de hidrógeno en procesos de combustión en medios porosos inertes e híbridos, dado el efecto térmico de las esferas huecas como medio sólido inertes, en contraste con el uso de esferas sólidas. Se desarrolla un análisis de los mecanismos de transferencia de calor, considerando la radiación interna de las esferas huecas y su reducción de densidad en comparación con esferas sólidas. A continuación, se presenta un modelo unidimensional basado en una aproximación de dos temperaturas (gas y sólido) utilizando un esquema químico para reacciones homogéneas de cuatro pasos para relaciones de equivalencia entre 0.4 y 1.6 y un esquema químico para reacciones heterogéneas de tres pasos. El modelo es contrastado con resultados experimentales, cuyos resultados concuerdan de manera satisfactoria. Ambos resultados señalan que el uso de esferas huecas (HS), en contraste con las esferas sólidas (SS), presentan mayores temperaturas y velocidades de propagación del frente de combustión. En el caso inerte, en el punto estequiométrico se registra una diferencia positiva en las temperaturas de la fase sólida y gaseosa por 168 K y 20 K, respectivamente, en contraste con el uso de esferas sólidas. El caso híbrido el caso HS muestra mayores concentraciones y tasas de generación de hidrógeno y monóxido de carbono, en un 7.6 % y 12.0 %, respectivamente, en contraste con el caso SS.

**Palabras Clave** *Combustión filtrada, medio poroso inerte, medio poroso híbrido, esferas huecas, hidrógeno, gas de síntesis*



---

# Índice general

<b>Agradecimientos</b>	<b>7</b>
<b>Abstract</b>	<b>9</b>
<b>Resumen</b>	<b>11</b>
<b>Nomenclatura</b>	<b>20</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>23</b>
1.1. Combustión en medios porosos inertes . . . . .	25
1.2. Combustión en medios porosos híbridos . . . . .	27
1.3. Esferas huecas como medio poroso en procesos de combustión filtrada . .	28
1.4. Hipótesis y objetivos . . . . .	29
<b>2. Caracterización de la transferencia de calor en el medio poroso</b>	<b>32</b>
2.1. Conducción . . . . .	35
2.2. Convección natural . . . . .	35
2.3. Radiación . . . . .	38
2.4. Conductividad y difusividad térmica efectiva del medio sólido . . . . .	41
<b>3. Cinética de reacciones y balance químico</b>	<b>44</b>
3.1. Esquema químico homogéneo de cuatro pasos . . . . .	46
3.2. Esquema químico heterogéneo de tres pasos . . . . .	48
<b>4. Ecuaciones gobernantes y discretización</b>	<b>51</b>
4.1. Combustión en medios porosos inertes - Ecuaciones gobernantes . . . . .	52
4.1.1. Ecuación de conservación de masa de la fase gaseosa . . . . .	52
4.1.2. Ecuación de conservación de especies . . . . .	53
4.1.3. Ecuación de conservación de energía para la mezcla de gases . . .	54

4.1.4. Ecuación de conservación de energía para el medio sólido . . . . .	55
4.2. Combustión en medios porosos híbridos - Ecuaciones gobernantes . . . . .	56
<b>5. Metodología</b>	<b>59</b>
5.1. Modelo de combustión filtrada . . . . .	60
5.2. Combustión en medios porosos inertes . . . . .	63
5.3. Combustión en medios porosos híbridos . . . . .	64
<b>6. Resultados y análisis</b>	<b>65</b>
6.1. Combustión en medios porosos inertes . . . . .	66
6.2. Combustión en medios porosos híbridos . . . . .	70
6.2.1. Validación del modelo . . . . .	71
6.2.2. Estudio numérico . . . . .	76
6.3. Análisis de resultados . . . . .	80
<b>7. Conclusiones</b>	<b>83</b>
<b>A. Temperatura promedio para la conductividad efectiva por radiación</b>	<b>85</b>
<b>B. Propiedades termo-físicas</b>	<b>87</b>
B.1. Coeficientes de difusividad másica binarios . . . . .	87
B.2. Otras propiedades . . . . .	89
<b>C. Discretización de las ecuaciones gobernantes</b>	<b>92</b>
C.1. Ecuación de conservación de especies . . . . .	93
C.2. Ecuación de conservación de energía para la mezcla de gases . . . . .	96
C.3. Ecuación de conservación de energía para el medio sólido en combustión en medios porosos inertes . . . . .	100
C.4. Ecuación de conservación de energía para el medio sólido en combustión en medios porosos híbridos . . . . .	103
<b>D. Rutina de adquisición de datos por Python</b>	<b>106</b>
<b>E. Código madre combustión en medio poroso inerte</b>	<b>107</b>
<b>F. Código madre combustión en medio poroso híbrido</b>	<b>108</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>109</b>

---

# Índice de figuras

1.1.	Esquema representativo del interior de un reactor de medios porosos inerte.	26
1.2.	Esquema representativo del interior de un reactor de medios porosos híbrido.	27
2.1.	Mecanismo de transferencia de calor dentro de la partícula y descripción geométrica para el caso de una esfera hueca. . . . .	32
2.2.	Capacidad calorífica volumétrica para caso HS según relación geométrica $h/r_p$ , en contraste con el caso SS. . . . .	34
2.3.	Conductividad efectiva a nivel partícula para esferas huecas para distintas relaciones geométricas $h/r_p$ . Conductividad de alúmina y del aire como referencia. . . . .	36
2.4.	Número de Rayleigh en función de $\Delta T$ según el diámetro de la cavidad $d_c$ en mm, considerando aire como fluido encapsulado. Eje de las abscisas representa la temperatura del fluido encapsulado. . . . .	38
2.5.	Esquema por capas y transferencia de calor por radiación. . . . .	39
2.6.	Conductividad efectiva de la fase sólida $k_{s,eff}$ para esferas huecas según $r_p$ , caso SS de referencia. . . . .	42
2.7.	Difusividad térmica efectiva del medio sólido $\alpha_{s,eff}$ para esferas huecas según $r_p$ , caso SS de referencia. . . . .	43
5.1.	Diagrama de flujo general del código. Las variables principales son $t$ , $Y_k$ , $T_g$ y $T_s$ . . . . .	61
6.1.	Perfil térmico de la fase gaseosa y sólida, en conjunto con el perfil de concentraciones en base másica a lo largo del reactor. Combustión en medio poroso inerte con esferas huecas a $\phi=1.6$ y a nueve minutos de simulación. . . . .	65

6.2. Temperaturas máximas de las fases sólida y gaseosa, y velocidades de propagación del frente de combustión según relación de equivalencia, tanto para esferas huecas como sólidas. Se adjunta la temperatura de llama adiabática del metano ( $T_{ad}$ ) como referencia. Resultados experimentales presentan el subíndice <i>–exp.</i> . . . . .	67
6.3. Concentraciones de los gases producto en base seca. Comparación entre resultados numéricos del caso HS y resultados experimentales. . . . .	69
6.4. Concentraciones de los gases producto. Comparación numérica entre el caso HS y el caso SS. . . . .	69
6.5. Yields del hidrógeno y del monóxido de carbono para relaciones de equivalencia mayores o iguales al punto estequiométrico. . . . .	70
6.6. Relación $H_2/CO$ según relación de equivalencia. . . . .	70
6.7. Perfil térmico de la fase gaseosa y sólida, en conjunto con el perfil de concentraciones en base másica para la mezcla de gases y en base volumétrica para el combustible sólido, a lo largo del reactor a diez minutos de simulación. Combustión en medio poroso híbrido con esferas huecas a $\phi=1.0$ , fracción volumétrica inicial del combustible sólido de 0.3. . . . .	71
6.8. Temperaturas máximas de las fases sólida y gaseosa, y velocidades de propagación del frente de combustión según fracción másica inicial del combustible sólido, para esferas huecas y sólidas. Resultados experimentales presentan el sufijo <i>–exp.</i> . . . . .	72
6.9. Concentraciones volumétricas de los gases producto, según fracción volumétrica inicial del combustible sólido. Resultados numéricos. . . . .	73
6.10. Concentración volumétrica en base seca para el hidrógeno, según fracción volumétrica inicial del combustible sólido. . . . .	73
6.11. Concentración volumétrica en base seca para el dióxido de carbono, según fracción volumétrica inicial del combustible sólido. . . . .	74
6.12. Concentración volumétrica en base seca para el monóxido de carbono, según fracción volumétrica inicial del combustible sólido. . . . .	74
6.13. Yield del hidrógeno según fracción volumétrica inicial del combustible sólido. . . . .	75
6.14. Yield del monóxido de carbono según fracción volumétrica inicial del combustible sólido. . . . .	75
6.15. Relación $H_2/CO$ de carbono según fracción volumétrica inicial del combustible sólido. . . . .	75

---

6.16. Temperaturas máximas de las fases gaseosa y sólida según $\gamma_o$ y $\phi$ (subíndice). . . . .	76
6.17. Velocidades de propagación del frente de combustión según $\gamma_o$ y $\phi$ (subíndice). . . . .	77
6.18. Concentración volumétrica del dióxido de carbono según $\gamma_o$ y $\phi$ (subíndice). . . . .	78
6.19. Concentración volumétrica del hidrógeno según $\gamma_o$ y $\phi$ (subíndice). . . . .	78
6.20. Concentración volumétrica del monóxido de carbono según $\gamma_o$ y $\phi$ (subíndice). . . . .	78
6.21. Yield del hidrógeno según $\gamma_o$ y $\phi$ (subíndice). . . . .	79
6.22. Yield del monóxido de carbono según $\gamma_o$ y $\phi$ (subíndice). . . . .	79
6.23. Relación $H_2/CO$ según $\gamma_o$ y $\phi$ (subíndice). . . . .	80
6.24. Perfil térmico de la fase gaseosa y sólida, en conjunto con el perfil de concentraciones en base másica para la mezcla de gases y en base volumétrica para el combustible sólido, a lo largo del reactor a 12.5 minutos de simulación. Combustión en medio poroso híbrido con esferas sólidas a $\phi=1.6$ , fracción volumétrica inicial del combustible sólido de 0.6.	81
A.1. Error relativo según gradiente de temperatura, $T_2$ en K. . . . .	86
B.1. Coeficientes de difusividad másica binarios para $N_2$ con seis especies químicas según temperatura variable. . . . .	88

---

# Índice de cuadros

3.1. Reacciones para el esquema químico homogéneo de cuatro pasos [40], en conjunto su energía libre de Gibbs [5] y entalpía total de formación [41] para una temperatura $T_g$ de 1500 K. . . . .	46
3.2. Parámetros de Arrhenius para el esquema químico de cuatro pasos homogéneo, adaptado de [40]. . . . .	48
3.3. Reacciones para el esquema químico heterogéneo de tres pasos [42], en conjunto a su entalpía total de formación para una temperatura $T_g$ de 1500 K [41]. . . . .	49
3.4. Parámetros de Arrhenius para el esquema químico de tres pasos heterogéneo, adaptado de [42]. . . . .	50
6.1. Variación de las temperaturas máximas y la velocidad de propagación del frente de combustión según coeficiente de corrección para la conductividad efectiva del medio sólido. . . . .	67
B.1. Polinomios para los coeficientes de difusividad másica respecto a $N_2$ para cada especie, en conjunto con el error relativo promedio (ERP) respecto a los valores obtenidos en la ecuación (B.1.1). . . . .	89
B.2. Polinomios para la capacidad calorífica según especie química, cuyo error relativo promedio (ERP) es tomado respecto a los Polinomios NASA [41]. Rango de validez: 298 - 2500 K. (*) Alúmina presenta valores en J/kg K y es obtenido a partir de los datos experimentales presentes en [50]. . . . .	89
B.3. Polinomios para la conductividad térmica según especie química, cuyo error relativo promedio (ERP) es tomado de los datos experimentales en [51]. Rango de validez: 273 - 2273 K. La conductividad de la alúmina es obtenido a partir de los datos experimentales presentes en [50] y el del carbón es estimado. . . . .	90

---

B.4. Entalpía sensible según especie química. Coeficiente resultante de la integración de la capacidad calorífica tomando como referencia $T_0 = 298$ (Ecuaciones (4.1.14) y (4.1.15)). Rango de validez: 298 - 2500 K. . . . .	90
B.5. Polinomios para las entalpías de formación según especie química, cuyo error relativo promedio (ERP) es tomado respecto a los Polinomios NASA [41]. Rango de validez: 298 - 2500 K. . . . .	91
B.6. Viscosidad dinámica de la mezcla de gases. Validez entre los 273 K y los 2273 K, EPR respecto a diferentes concentraciones de gases. Datos experimentales obtenidos de [51]. . . . .	91
B.7. Emisividad radiativa de la alúmina. Validez entre los 290 K y los 1920 K. Curva generada como valor medios del rango de datos experimentales presentes en [50]. . . . .	91
B.8. Energía libre de Gibbs para las reacciones homogéneas. Validez entre los 298 K y los 2500 K, EPR respecto a los datos experimentales [5]. . . . .	91

---

# Nomenclatura

## Sub-índices

bed	Lecho poroso	o	Inicial
c	Núcleo	out	Saliendo del sistema
E	Nodo este	P	Nodo central
e	Cara este	p	Partícula
eff	Efectivo	r, b	Reflexión en la superficie al borde del dominio
f	Combustible sólido	rad	Radiación
g	Medio gaseoso	s	Medio sólido
H	Zona híbrida	SS	Esfera sólida
HE	Reacción heterogénea	turb	Turbulencia
HO	Reacción homogénea	vol	En base volumétrica
HS	Esfera hueca	W	Nodo oeste
I	Material inerte	w	Cara oeste
i	Punto espacial arbitrario		
in	Entrando al sistema		
j	Reacción química arbitraria		
k	Especie química arbitraria		
mov	Movimiento		

## Super-índices

*	Corregido
n	Punto temporal arbitrario

## Símbolos

[X]	Concentración molar
$\alpha$	Difusividad térmica del medio sólido

$\alpha_g$	Coefficiente de subrelajación	$\bar{T}$	Temperatura promedio
$\beta$	Coefficiente exponencial de la temperatura de Arrhenius	$\phi$	Relación de equivalencia
$\beta_c$	Coefficiente de expansión volumétrica	$\rho$	Densidad
$\beta_v$	Coefficiente de intercambio de calor con el medio externo	$\sigma$	Constante de Stefan Boltzmann
$\Delta G^\circ$	Energía libre de Gibbs	$A$	Factor preexponencial de Arrhenius
$\Delta H^\circ$	Cambio de entalpía	$\alpha_f$	Coefficiente de intercambio de calor entre las fases
$\Delta h_f$	Entalpía total de formación	$A_r$	Sección transversal del reactor
$\Delta S^\circ$	Cambio de entropía del sistema	$B_r$	Transición radiativa
$\Delta t$	Paso temporal	$C_p$	Poder calorífico
$\Delta z$	Paso espacial	$D$	Coefficiente de difusión másica
$\dot{\omega}$	Tasa de consumo másico	$d$	Diámetro
$\dot{Q}$	Caudal volumétrico	$D_{bed}$	Diámetro del reactor
$\epsilon$	Porosidad	$E_b$	Potencia emitiva
$\epsilon_r$	Emisividad del medio sólido	$F$	Correlación de superficie del medio sólido
$\gamma$	Fracción volumétrica del combustible sólido	$f_2$ y $f_3$	Funciones peso
$\lambda$	Relación aire-combustible	$F_E$	Factor de forma
$\mu$	Viscosidad dinámica	$g$	Fuerza de gravedad
$\nu$	Viscosidad cinemática	$Gr$	Número de Grashof
$\nu'$	Coefficiente molar estequiométrico de los productos	$h$	Espesor del manto
$\nu''$	Coefficiente molar estequiométrico de los reactantes	$h/r_p$	Relación geométrica
		$h_s$	Entalpía sensible
		$h_T$	Entalpía total
		$k$	conductividad térmica
		$K_f$	Tasa de reacción 'forward'

$K_r$	Tasa de reacción 'reverse'	$Re$	Número de Reynolds
$L$	Largo del reactor	$T$	Temperatura
$M$	Número total de reacciones químicas	$t$	Dimensión temporal
$M_Q$	Representación del símbolo químico	$T_a$	Temperatura de activación de Arrhenius
$N$	Número total de especies químicas en el medio gaseoso	$u_g$	Velocidad de filtración
$p_a$	Presión atmosférica	$V$	Velocidad de difusión
$Pr$	Número de Prandtl	$v$	Parámetro geométrico
$Q$	Tasa de progreso de reacción	$v_{fc}$	Velocidad de propagación del frente de combustión
$q$	Flujo de calor	$Vol$	Volumen
$R$	Constante universal de los gases ideales	$W$	Masa molar
$r$	Radio	$X$	Fracción volumétrica
$r_s$	Coefficiente de corrección	$Y$	Fracción másica
$Ra$	Número de Rayleigh	Yield	Rendimiento de generación
		$z$	Dimensión espacial

---

# Capítulo 1

## Introducción

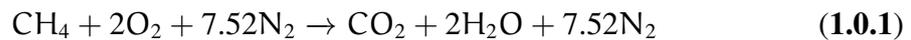
En las últimas décadas, el consumo energético mundial se ha incrementado de manera considerable debido al crecimiento de la población mundial, y al mismo tiempo, debido al aumento de la calidad de vida [1]. Gran parte de esta demanda energética ha sido y es suplida por procesos de combustión y sus tecnologías, que hoy en día contribuyen a problemáticas de interés mundial como el cambio climático y emisiones tóxicas [2]. Muchas medidas se han estado desarrollando para reducir la cantidad de emisiones y el consumo de combustibles fósiles, junto con sus derivados a modo de mitigar estas problemáticas, pero actualmente se está incentivando y promocionando el rol del hidrógeno como combustible del futuro [3].

El hidrógeno es el combustible con mayor poder calorífico por unidad de masa conocido hasta el momento, el cual cuando reacciona con oxígeno únicamente genera vapor de agua ( $H_2O$ ), no generando dióxido de carbono ni emisiones tóxicas como el monóxido de carbono. Entre estas y otras características hacen al hidrógeno el combustible del futuro, al ser totalmente amigable con el medio ambiente y presentar al mismo tiempo un potencial energético sin precedentes [4].

La combinación entre el monóxido de carbono y el hidrógeno se denomina gas de síntesis (Syngas), el cual posee un alto valor calorífico y es utilizado en varios procesos térmicos y químicos, y que en particular, si es filtrado es posible obtener hidrógeno.

Volviendo al tema de la combustión, este se define como un proceso químico en cual un combustible reacciona con un agente oxidante liberando energía en forma de calor (proceso exotérmico). Por ejemplo, el balance químico mostrado en la Ecuación 1.0.1, muestra la reacción del metano ( $CH_4$ ) con el oxígeno presente en el aire. Cuando el metano reacciona con el oxígeno se liberan 74.8 kJ/mol de energía en forma de calor y en lo sucesivo se forman otras especies químicas [5]. En esta ecuación se puede observar

que todo el oxígeno y el metano han reaccionado para formar dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y vapor de agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ), lo que ejemplifica un estado estequiométrico (todos los reactantes han sido consumidos). Cabe mencionar que en casos ideales, el nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) presente en el aire se considera inerte a cualquier reacción química, manteniéndose químicamente inalterable. De igual manera, el oxígeno no es el único agente oxidante en este tipo de reacciones, por ejemplo, el vapor de agua y el dióxido de carbono también pueden cumplir con este rol.



Bajo este concepto se puede definir la relación de equivalencia ( $\phi$ ), lo cual determina la cantidad de combustible y del agente oxidante en una mezcla dada, dado su punto estequiométrico. Esto se representa en la Ecuación (1.0.2), en donde se definen el flujo del combustible  $\dot{n}_C$  y del oxidante  $\dot{n}_O$  real, en comparación con el punto estequiométrico.

$$\phi = \frac{\dot{n}_C/\dot{n}_O}{(\dot{n}_C/\dot{n}_O)_{est}} \quad (1.0.2)$$

Si bien para  $\phi = 1$  se cumple el estado estequiométrico, para  $\phi < 1$  existe déficit de combustible, por lo cual es esperable que en los gases producto se encuentre el agente oxidante que no reaccionó, pero para el caso  $\phi > 1$  existe déficit del agente oxidante y se representa un caso de combustión incompleta. En este caso, y considerando déficit de oxígeno, los gases productos presentan concentraciones de monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ) y de hidrógeno ( $\text{H}_2$ ).

Ahora bien, la combustión filtrada o combustión en medios porosos se trata de la reacción de un combustible con algún agente oxidante, cuyo frente de llama se desplaza entre los porosos presentes en el medio sólido (por ende se llama medio poroso). Las reacciones químicas liberan energía en forma de calor, la cual es distribuida tanto en la fase gaseosa como en la sólida por diferentes mecanismos de transferencia de calor.

Existen distintas configuraciones en cuanto a la combustión, por ejemplo se han realizado desarrollos con flujos de premezcla, flujo no mezclado, con flujos recíprocos, en presencia de diferentes agentes oxidantes como también con combustibles en distintos estados.

Como el presente trabajo se considera únicamente flujos de premezcla, considerando el aire como único agente oxidante, los tres parámetros que definen las características de la fenomenología a estudiar son: La velocidad de filtración  $u_g$ , la relación de equivalencia  $\phi$  y el índice de porosidad del medio sólido  $\epsilon$ . Este último representa la fracción de volumen perteneciente a la fase gaseosa del volumen total, vale decir, el espacio perteneciente a la

fase gaseosa en relación al espacio utilizado entre la fase gaseosa y la sólida (Ecuación (1.0.3)).

$$\epsilon = \frac{\text{Vol}_g}{\text{Vol}_s + \text{Vol}_g} \quad (1.0.3)$$

La velocidad de filtración se define en la Ecuación (1.0.4), donde  $\dot{Q}_g$  es el caudal volumétrico del flujo de gas,  $A_r$  es la sección transversal del reactor a dicho flujo y  $\epsilon$  corresponde a la porosidad del reactor.

$$u_g = \frac{\dot{Q}_g}{\epsilon A_r} \quad (1.0.4)$$

El término  $\epsilon A_r$  hace de símil con el espacio o área disponible por donde el flujo de gas puede circular dentro del reactor. En la realidad, el área por donde fluye el caudal de gas no es constante a lo largo de un reactor. En el caso de un medio sólido constituido por partículas esféricas, los puntos de contacto entre esferas permiten la generación de poros por donde el flujo másico de la fase gaseosa puede circular. Dichos poros se encuentran distribuidos aleatoriamente dentro del reactor, y por ende los tamaños de los poros también son aleatorios, sin embargo se ha logrado demostrar que independiente del tamaño de partícula esférica, el índice de porosidad es aproximadamente de 0.4 [6].

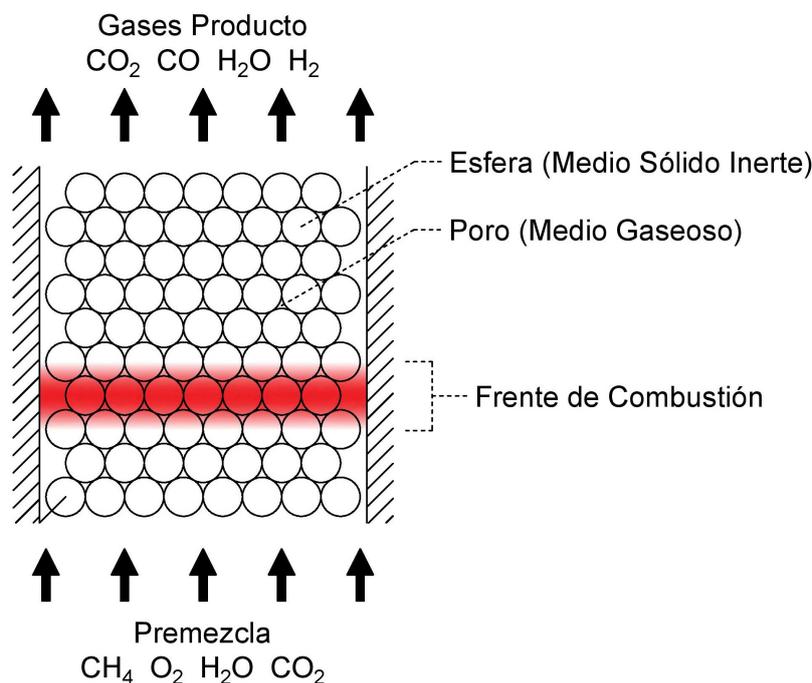
A continuación se describe en más detalle las configuraciones de la combustión filtrada presentes en este trabajo.

## 1.1. Combustión en medios porosos inertes

La combustión en medios porosos inertes solo contempla reacciones homogéneas, vale decir, las reacciones químicas solamente se llevan a cabo en la fase gaseosa dado que el medio sólido se considera inerte a las reacciones químicas (ver Figura 1.1). Siendo así, el calor liberado en la zona de combustión (frente de combustión) pasa desde la fase gaseosa a la sólida, el cual se distribuye a lo largo del sistema, y una vez alcanzado el equilibrio térmico, se pueden definir tres zonas distintas dentro de un reactor de medios porosos inertes.

La primera es la ya nombrada zona de combustión, en donde el combustible (metano en este caso) reacciona con el oxígeno presente el aire generando un frente de combustión que entrega calor al medio sólido, generando con ello gases producto y al mismo tiempo que se desplaza dentro del reactor a una cierta velocidad.

La sección anterior al frente de combustión (donde el metano y el aire aún no



**Figura 1.1:** Esquema representativo del interior de un reactor de medios porosos inertes.

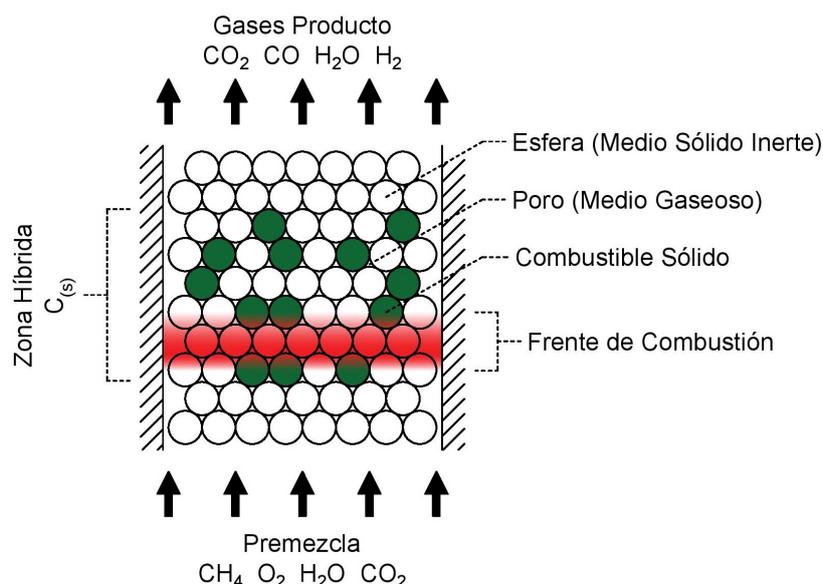
reaccionan) se le puede denominar como zona de precombustión. Esta sección aumenta su temperatura gracias al calor liberado en el frente de combustión y a su vez entrega calor a los flujos de premezcla entrantes, aumentando su temperatura antes de entrar a la zona de combustión.

La última sección se encuentra después de la zona de combustión y se le denomina como postcombustión. En esta sección los gases producto y el medio sólido presentan un equilibrio térmico a altas temperaturas, permitiendo que las especies químicas sigan reaccionando aún mucho después del frente de combustión.

Ya definidas las distintas zonas es posible observar que existe una recirculación de energía entre las diferentes secciones de forma continua. Esta recirculación de energía permite encontrar regímenes superadiabáticos en donde ya las temperaturas del medio sólido superan el estimado teórico en el caso de una llama adiabática. Esta característica especial permite la extensión de los límites de flamabilidad y estabilidad, haciendo posible operar con mezclas ricas, pobres, ultra ricas y ultra pobres [7–11], funcionar mezclas de distintos combustibles [12], además de poder utilizar combustibles de bajo poder calorífico con buenos índices de estabilidad [13].

## 1.2. Combustión en medios porosos híbridos

En la combustión en medios porosos híbridos, el medio sólido presenta una mezcla entre material inerte y combustible sólido, denominándose zona híbrida la sección del medio poroso donde se encuentra tal mezcla, tal y como se muestra en la Figura 1.2.



**Figura 1.2:** Esquema representativo del interior de un reactor de medios porosos híbrido.

El combustible sólido debido a las altas temperaturas y a los agentes oxidantes presentes en la fase gaseosa, se reduce mediante procesos de pirólisis, gasificación y combustión. Como consecuencia de tales procesos se libera energía en forma de calor y se presenta transferencia de masa desde la fase sólida a la gaseosa, lo cual cambia el balance de las reacciones además de la composición de los gases producto. Aquí las reacciones entre el combustible sólido y los agentes oxidantes se denominan heterogéneas al interactuar la fase sólida con la gaseosa, reacciones que acompañan a las homogéneas en un balance químico general.

Desde un punto de vista teórico, reacciones tanto homogéneas como heterogéneas presentan su propia velocidad de propagación del frente de combustión y no necesariamente presentan la misma posición, magnitud o dirección. De hecho, dado que el combustible sólido necesita energía para su pirólisis, gasificación y para la formación de compuestos gaseosos, el frente de combustión para la reacciones heterogéneas tiende a enfriar los perfiles de temperatura del medio sólido, y por ende también los del medio gaseoso circundante. Siendo así, se da esta dicotomía muy característica de la combustión

en medios porosos híbridos, en donde un frente de combustión entrega calor, mientras que el otro lo absorbe, generando un sistema disociado [14, 15].

Entre las aplicaciones de esta modalidad se cuenta con la generación de calor y aporte térmico, y generación de hidrógeno y gas de síntesis a partir de la gasificación de combustibles sólidos. Cabe mencionar que al presentar mayor estabilidad de proceso, de igual manera se puede utilizar combustibles sólidos de bajo valor energético. En la literatura se puede encontrar el uso de carbón [16–21], neumáticos [22] y biomasa [18, 21, 23–25].

En el caso de la generación de gas de síntesis, se han realizado numerosos estudios analizando la influencia de la adición de vapor de agua a la mezcla inicial de gases [18], la concentración en volumen del combustible sólido dentro de la matriz sólida [18, 19, 21, 23], la velocidad de filtración [16, 17, 20], el uso de premezclas pobres [24], ricas y ultra-ricas [20, 25] de combustible gaseoso.

### **1.3. Esferas huecas como medio poroso en procesos de combustión filtrada**

El rendimiento de los reactores de medios porosos depende tanto de la selección del material como de la geometría del medio sólido [26, 27]. La estructura y las propiedades termofísicas del material afectan directamente en el transporte de calor: La forma de la estructura determina el transporte de calor por radiación dado el espesor óptico (la distancia en la que viaja la radiación), afecta el transporte de calor por conducción dadas las superficies de contacto y las conexiones sólidas de la matriz porosa, influye también en el transporte de calor por convección dada las superficies del poro, además de afectar la forma en que el flujo se desarrolla en y entre los poros.

Las propiedades termofísicas del material como la conductividad térmica y la emisividad afectan de igual manera en la transferencia de calor, pero también otras propiedades son necesarias como un bajo coeficiente de expansión, alta resistencia térmica y altos puntos de fusión para poder así soportar altas temperaturas de manera estable.

Como medio poroso inerte, se suelen utilizar e investigar los lechos porosos constituidos por partículas de distintas geometrías, espumas cerámicas, entramados estructurados, entre otros. Los materiales y formas más utilizadas para los reactores de medios porosos son las espumas de Carburo de silicio (SiC), entramados hechos de fibras de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), espumas de Dióxido de zirconio ( $\text{ZrO}_2$ ) y estructuras de C/SiC [28].

La principal característica de estas configuraciones geométricas es una alta capacidad térmica con una gran superficie por volumen, favoreciendo así la recirculación de calor.

Las espumas cerámicas de alta porosidad (70-90 %) muestran una mejor transferencia de calor por convección entre el sólido y el gas debido a la gran superficie de contacto interna y a la buena conductividad térmica debido a la estructura sólida continua [29, 30]. Los lechos constituidos por partículas pueden variar en porosidad (30-90 %) dependiendo del tipo de partículas, pudiendo ser esferas, monturas y anillos [31, 32]. Este último tipo de estructura en comparación las espumas cerámicas, tiende a presentar menores espesores ópticos y transferencia de calor por conductividad térmica, debido a que los poros presentan espacios reducidos cerrados y los puntos de contacto entre las partículas constituyentes no son continuos.

Un hecho innovador que ha estado desarrollando en los últimos años, ha sido el utilizar esferas huecas en vez de esferas sólidas, como partícula constituyente del medio poroso en reactores de combustión filtrada. Esta idea nació primero del trabajo de título de Gustavo Ruiz [33] en donde se implementó un método de elementos discretos para la gasificación de combustible sólido en un reactor de medios porosos. Luego en la memoria de titulación de Cristóbal Gutiérrez [34] se realizó un estudio experimental entre las diferencias del uso de esferas huecas y sólidas, y de manera más reciente, en un artículo realizado Fierro et al [7], se realizaron un estudio numérico-experimental para premezclas pobres en combustible, en donde se caracterizan los mecanismos de transferencia de calor utilizando esferas huecas, se contrastaron resultados numéricos con resultados experimentales y se realiza un estudio paramétrico.

## 1.4. Hipótesis y objetivos

Entre los principales resultados en los trabajos anteriormente mencionados, se logra identificar que al usar esferas huecas, en contraste con esferas sólidas, en general las temperaturas de las fases gaseosas y sólidas aumentan, y las velocidades del frente de combustión en términos absolutos se incrementa. Sin embargo, aún no se ha podido investigar en profundidad los efectos térmicos del uso de las esferas huecas en premezclas ricas en combustible, ni tampoco su influencia en presencia de combustión sólido en un reactor de medios porosos híbridos, en pos de la producción de hidrógeno y gas de síntesis. Por tal, a modo cubrir esta brecha, el presente trabajo de tesis de grado tiene como hipótesis: Mejorar la producción de hidrógeno y gas de síntesis en procesos de combustión filtrada utilizando esferas huecas de alúmina y aire como fluido encapsulado, en contraste con el uso de esferas sólidas de alúmina.

El objetivo principal es desarrollar e implementar un modelo numérico para procesos de combustión en reactores de medios porosos tanto inertes como híbridos, el cual considere el uso de esferas huecas y sólidas.

Cuyos objetivos específicos se definen a continuación:

- Caracterizar los mecanismos de transferencia de calor en el medio sólido compuesto por esferas huecas
- Implementar un modelo cinética de reacciones para reacciones tanto homogéneas como heterogéneas
- Definir un modelo unidimensional para combustión filtrada con el uso esferas huecas y sólidas, en configuraciones tanto inertes como híbridas
- Obtener resultados numéricos del modelo y contrastar con resultados experimentales
- Realizar un estudio operacional perimétrico para la producción de hidrógeno y gas de síntesis

En primer lugar, se caracterizan los mecanismos de transferencia de calor en el medio sólido , con ello se desarrolla una conductividad efectiva, la cual luego se implementa en un modelo de combustión filtrada. El modelo se basa en el método de volúmenes finitos unidimensional, considera las fases sólida y gaseosa por separado, y presenta reacciones tanto homogéneas como heterogéneas. Dicho modelo se implementa en un código, cuyos resultados exponen los perfiles de temperatura de ambas fases, velocidad de propagación del frente de combustión y concentración de las especies químicas. Estos resultados señalan puntos de contraste entre el uso de esferas huecas y esferas sólidas.

Esta investigación se desarrolla de manera teórico-numérica con validación según resultados experimentales [34]. Antes de entrar en el desarrollo propiamente tal del modelo, a continuación se describen los supuestos asumidos y puntos principales del modelo:

- Se toma las fases sólida y gaseosa por separado
- Existe intercambio de energía (flujo de calor) entre las fases
- Existe pérdida de calor con el entorno por parte de la fase sólida
- Se considera un lecho poroso compuesto por esferas, por lo cual se asume una porosidad constante de 0.4

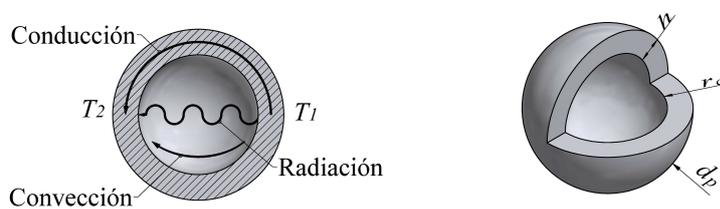
- La esfera o partícula constituyente del medio sólido se considera impermeable e inerte a las reacciones de la fase sólida
- Se asume una presión atmosférica constante a lo largo del dominio (gradiente de presión nulo)
- El combustible gaseoso es metano puro y entra al reactor como premezcla con aire atmosférico a temperatura ambiente.
- Se desprecian las interacciones de fuerza entre las fases, por lo cual no es necesario resolver la ecuación de momento para ambas fases.
- El esquema químico considera reacciones heterogéneas (4 pasos) y homogéneas (3 pasos), dentro de un rango de relación de equivalencia entre 0.4 y 1.6.
- Se ocupa el método de volúmenes finitos unidimensional
- La resolución de las ecuaciones de conservación discretizadas se lleva a cabo con el algoritmo de Thomas (TDMA)

---

## Capítulo 2

# Caracterización de la transferencia de calor en el medio poroso

El mecanismo de transferencia de calor tomando en consideración la esfera sólida (SS) como partícula constituyente del medio sólido, presenta conducción en el medio sólido dado los puntos de contacto entre las esferas, convección entre la fase sólida y la fase gaseosa, radiación entre la superficie interna del poro por parte del medio sólido y radiación entre la fase sólida y la fase gaseosa. Sin embargo, si las SS son reemplazadas por esferas huecas (HS), las propiedades termo-físicas (como la conductividad térmica y la densidad) ahora dependen tanto de la geometría a nivel de la partícula y de su composición. Si se considera que al interior de la esfera se encuentra un fluido confinado, el mecanismo de transferencia de calor presenta dos interacciones adicionales en el núcleo de la partícula: La convección del fluido encerrado y la radiación interna entre la superficie interior de manto, como se muestra en la Figura 2.1.



**Figura 2.1:** Mecanismo de transferencia de calor dentro de la partícula y descripción geométrica para el caso de una esfera hueca.

El presente capítulo expone primero los cambios en las propiedades termo-físicas dada una cierta geometría a nivel partícula, para posteriormente describir los diferentes mecanismos de transferencia de calor presentes a nivel partícula. Finalmente, se presenta

un esquema de transferencia de calor, el cual se implementa más tarde en el modelo de combustión en medios porosos en la ecuación de conservación de energía de la fase sólida.

Como se explica en el trabajo realizado por Antwerpen et al [35], la conductividad térmica efectiva de un lecho poroso  $k_{bed}$  en un reactor de medios porosos se puede obtener a partir de tres elementos principales,

$$k_{bed} = k_{eff}^* + k_{turb} + k_{mov} \quad (2.0.1)$$

El primer elemento  $k_{eff}^*$  considera los efectos de la conducción a través de la fase sólida, a través del área de contacto entre la fase sólida, a través de un fluido estancado, y debido a la radiación térmica.  $k_{turb}$  es la contribución del fluido debido a la turbulencia y los efectos de intercambio de energía, y el último término  $k_{mov}$  considera el movimiento de ambas fases.

El contexto físico a estudiar no considera movimiento de parte de la fase sólida, los efectos de turbulencia y de intercambio de energía (convección entre ambas fases) se presentan de manera directa en las ecuaciones de conservación de energía, por lo cual los dos últimos términos de la Ecuación (2.0.1) se desprecian. Siendo así el término  $k_{eff}^*$  se expande exhibiendo la contribución de las fases sólida y gaseosa, en conjunto con la radiación en la Ecuación (2.0.2).

$$k_{bed} = \epsilon k_g + (1 - \epsilon)k_p + k_{rad} \quad (2.0.2)$$

La porosidad  $\epsilon$  representa la fracción de volumen de la fase gaseosa,  $k_g$  es la conductividad de la mezcla gaseosa, los efectos por radiación se consideran en  $k_{rad}$  y la conductividad del material a nivel de partícula es  $k_p$ . Los pesos dados a las fases están dados según su fracción volumétrica, lo cual muestra concordancia con simulaciones con métodos de elementos finitos (FEM), como exponen en Zian Jia et al [36]. Ahora tomando cada fase por separado, la Ecuación (2.0.3) define la conductividad efectiva del medio sólido según la contribución de la radiación y la conductividad a nivel partícula.

$$k_{s,eff} = (1 - \epsilon)k_p + k_{rad} \quad (2.0.3)$$

Cabe mencionar que el término  $k_{rad}$  únicamente considera intercambio radiativo en la fase sólida, el efecto radiativo generado por la fase gaseosa dada las concentraciones de vapor de agua y dióxido de carbono se desprecia, debido a sus bajas concentraciones y la baja contribución a la transferencia de calor.

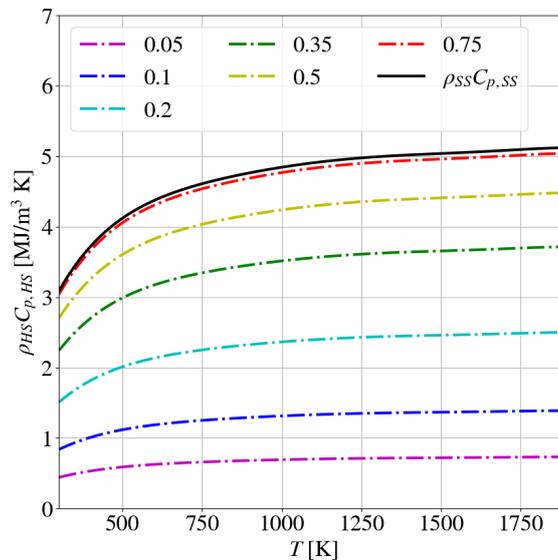
Ahora, teniendo en cuenta el caso HS (Medio poroso constituido por esferas huecas),

su geometría puede definirse como se muestra en la Figura 2.1. Donde  $d_p$  es el diámetro externo de la partícula,  $r_c$  es el radio del núcleo o cavidad confinada, y  $h$  es el espesor de la cáscara o manto. Como existe una relación entre los tres componentes, para simplificar, se considera el radio de la partícula  $r_p$  y el espesor de la cáscara como variables independientes de la geometría. Así, la densidad efectiva de la partícula puede definirse según la Ecuación (2.0.4), donde  $\rho_s$  es la densidad de la envoltura o material sólido, y  $\rho_c$  es la densidad del fluido contenido en el núcleo. De la misma manera la capacidad calorífica se describe según la Ecuación (2.0.5).

$$\rho_{HS} = \frac{\rho_s(r_p^3 - (r_p - h)^3) + \rho_c(r_p - h)^3}{r_p^3} \quad (2.0.4)$$

$$C_{p,HS} = \frac{\rho_s C_{p,s}(r_p^3 - (r_p - h)^3) + C_{p,c}\rho_c(r_p - h)^3}{\rho_{HS}r_p^3} \quad (2.0.5)$$

Considerando el fluido confinado como aire y la cáscara como alúmina, la diferencia máxima encontrada entre  $C_{p,HS}$  y  $C_{p,SS}$  con una relación  $h/r_p$  de 0.05 es de 0.01 %. Por lo tanto, es pertinente asumir  $C_{p,HS} \approx C_{p,SS}$ . Sin embargo, esta atribución se da por la diferencia de densidad entre el aire y la alúmina. Teniendo presente los cambios de densidad junto con el capacidad calorífica, se puede obtener un equivalente en volumen como se ilustra en la Figura 2.2, en donde a medida que aumenta la relación geométrica  $h/r_p$  la energía utilizada para elevar la temperatura disminuye.



**Figura 2.2:** Capacidad calorífica volumétrica para caso HS según relación geométrica  $h/r_p$ , en contraste con el caso SS.

## 2.1. Conducción

En el caso más simple, en el caso SS la conducción a nivel de partículas es la misma que la del material sólido ( $k_p = k_s$ ). Por otro lado, la partícula HS consiste en un sólido que envuelve un fluido, por lo que ambas conductividades están sujetas juntas al mismo flujo de calor. En general, se podría calcular analíticamente una conducción equivalente a nivel de partícula, que prepondera la conducción de ambos medios según una geometría dada. Sin embargo, en el caso de las geometrías esféricas hay una inconsistencia matemática, y un análisis directo no es factible (la integral presenta una división por cero).

No obstante, Zian Jia et al [36] desarrollaron un modelo que predice la conductividad efectiva a nivel partícula. Este modelo matemático considera el material sólido  $k_s$ , la conducción del fluido confinado  $k_c$ , el espesor de la capa esférica o manto  $h$  y el radio externo de la partícula  $r_p$ , según lo ilustra la Ecuación 2.1.1.

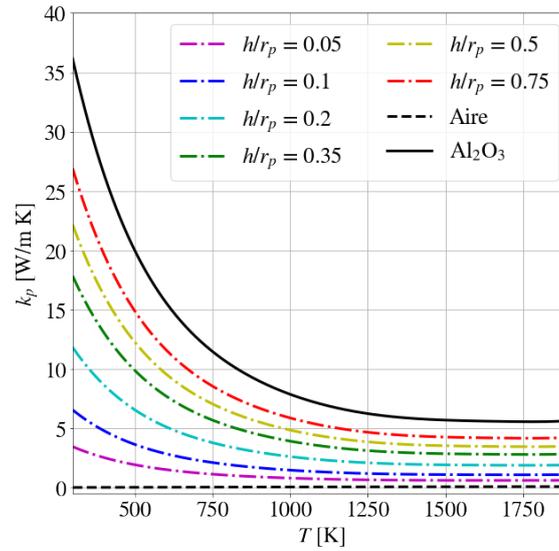
$$k_p = \frac{3 + \left(\frac{k_c}{k_s} - 1\right)(1 + 2v)}{3 + \left(\frac{k_c}{k_s} - 1\right)(1 - v)} k_s, \text{ con } v = \left(1 + \frac{h}{r_p}\right)^{-3} \quad (2.1.1)$$

Cabe mencionar que esta conducción efectiva a nivel partícula no considera la resistencia térmica interfacial, la cual se genera entre la superficie del medio sólido de la partícula y el gas externo circundante, dado que el tamaño de la partícula es lo suficientemente grande como deprecia dicho efecto.

Utilizando los mismos materiales mencionados anteriormente, es claro señalar que la conductividad efectiva a nivel partícula sólo se ve afectada por la relación geométrica  $h/r_p$ , tal como se muestra en la Figura 2.3. Como la alúmina tiene una mayor conductividad que el aire, a medida que el espesor de la capa  $h$  disminuye, la conductividad a nivel partículas también disminuye. Es pertinente declarar que este modelo tiene gran concordancia con simulaciones hechas ocupando el método de elementos finitos, a relaciones geométricas bajas ( $h/r_p < 0.25$ ) [36], y a medida que la relación geométrica sube, la precisión disminuye.

## 2.2. Convección natural

En el caso de la esfera hueca, el fluido contenido podría presentar convección natural debido a los gradientes de temperatura, la cual intensificaría la transferencia de calor dentro de la esfera. Sin embargo, para ciertas geometrías es tan reducido el volumen de aire al interior de la esfera que es probable que su aporte real sea despreciable.



**Figura 2.3:** Conductividad efectiva a nivel partícula para esferas huecas para distintas relaciones geométricas  $h/r_p$ . Conductividad de alúmina y del aire como referencia.

En un principio se ocupaba el número de Grashof [37] en donde se aseveraba que para un valores mayores a mil, se puede considerar la convección como proceso predominante, por otro lado, en estudios más recientes se hace relación del número de Rayleigh en conjunto con el número de Nusselt para determinar esta transición de conducción a convección natural [38], si bien en este trabajo se estudiaban esferas concéntricas y excéntricas, su estudio revela que en esferas huecas, la convección natural podría recién aparecer para un número de Rayleigh entre 900 y 1400.

Dado lo anterior, se hace uso del número de Rayleigh (Ecuación (2.2.1)), el cual hace relación entre el número de Grashof  $Gr$  y el número de Prandtl  $Pr$ , para estimar el movimiento del fluido frente a un gradiente de temperatura, y por tal la preponderancia de la convección frente a la conducción,

$$Ra = Gr_d Pr = \frac{g\beta_c(T_s - T)d^3}{\nu^2} \cdot \frac{C_p\mu}{k} \quad (2.2.1)$$

Donde  $d$  es el largo característico,  $g$  es la fuerza de gravedad,  $T_s$  y  $T$  son las temperaturas de la superficie de contacto y del fluido respectivamente, y el resto son propiedades termo-físicas del fluido en cuestión, como el coeficiente de expansión térmica  $\beta_c$ , la viscosidad cinemática  $\nu$ , la capacidad calorífica  $C_p$ , la viscosidad dinámica  $\mu$ , y la conductividad térmica  $k$ .

Adecuando este número adimensional a la esfera hueca, el largo característico queda en función del diámetro de la cavidad interior  $d_c$ , aplicando el método de la célula

unitaria [6, 8, 35, 38, 39] y además de relaciones termo-físicas, el número adimensional se reescribe como:

$$Ra = g \frac{d_c^3}{216} \cdot \frac{\beta_c(T) C_p(T) \rho(T)^2}{\mu(T) k(T)} \cdot \Delta T \quad \text{con} \quad \Delta T = (T_s - T) \quad (2.2.2)$$

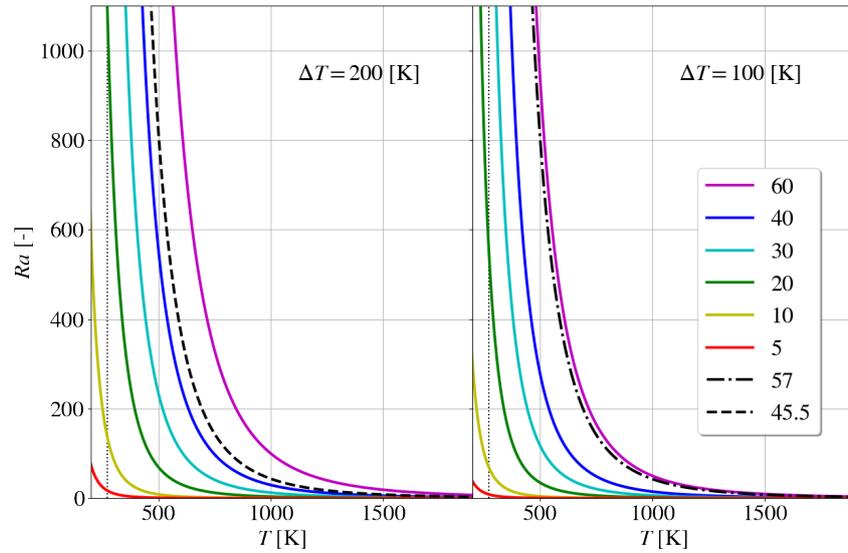
La primera componente toma en consideración la geometría de la cavidad y la fuerza de gravedad, la segunda toma todas las propiedades termo-físicas del fluido y la última componente considera la una diferencia de temperatura máxima entre el fluido y la superficie.

Como el método de célula unitaria expone que la diferencia máxima admisible entre partículas es de 200 [K] [6], el factor  $\Delta T$  no puede superar tal valor, teniendo así un valor máximo con el cual poder hacer variar el factor geométrico. Una estimación simple a evaluar, es que como la diferencia de temperatura máxima entre un punto de la esfera hueca y el opuesto es de 200 K, se asume que el fluido va tener una diferencia máxima entre las superficies opuestas de 100 K; Por otro lado, también se puede considerar una diferencia de temperatura máxima entre el fluido y la superficie de 200 K considerando a la porción de fluido posicionada en el extremo opuesto de la superficie. Ambos criterios representan un rango, estableciendo mínimo y un máximo con el cuál estudiar la influencia del diámetro de la cavidad.

Como se ve en la Ecuación (2.2.2), el número de Rayleigh está influenciado en gran medida por la temperatura del fluido, y si se gráfica en función de la temperatura, como se indica en la Figura 2.4, en el caso particular del aire, las propiedades termo-físicas de este hacen reducir considerablemente  $Ra$  a medida que aumenta la temperatura.

En la Figura 2.4 se expresan los dos rangos límites propuestos, la delgada línea vertical punteada representa la temperatura ambiente (25°C). Para los diámetros de cavidad más pequeños, ya para la temperatura ambiente es posible asumir nula convección, pero a medida que el diámetro la convección va tomando más preponderancia. Por lo mismo, como las temperaturas de operación en el presente trabajo son elevadas, se propone fijar un límite para suponer la nula convección, la cual consiste en que para los 500 K el número de Rayleigh debe ser menor a 800.

Tal criterio se encuentra delimitado por la líneas punto-guión y guión-guión de color negro en la Figura 2.4. Por lo cual se puede aseverar que para diámetros de cavidad menores a 45.5 mm existe nula convección, siendo este diámetro el límite geométrico máximo con el cual se desarrolla el modelo aquí presente. Cabe mencionar que el modelo se puede extender hasta un diámetro de 57 mm despreciando la convección presente, sea preponderante o no.



**Figura 2.4:** Número de Rayleigh en función de  $\Delta T$  según el diámetro de la cavidad  $d_c$  en mm, considerando aire como fluido encapsulado. Eje de las abscisas representa la temperatura del fluido encapsulado.

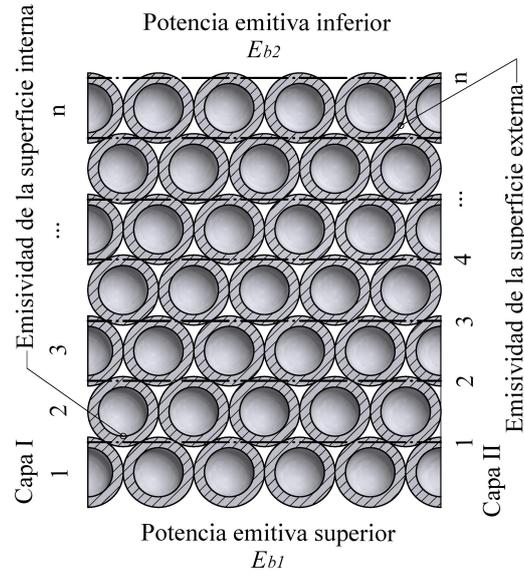
### 2.3. Radiación

Ahora bien, para poder definir la conductividad efectiva por radiación térmica de forma unidimensional se debe primero formular una estructura adecuada del medio poroso. Para analizar la radiación en una dimensión, supongamos que a lo largo del medio poroso, existe una región con una temperatura  $T_1$  y otra con una  $T_2$ , tal que  $T_1 > T_2$  para imponer intercambio radiativo de izquierda a derecha como se muestra en la Figura 2.5. Entre la región  $T_1$  y  $T_2$  existen varias capas de partículas que distan en  $d_p$  unas entre otras (Capa-I), y asumiendo en primera instancia que las esferas son sólidas, cada capa vertical de partículas recibe el flujo de calor radiativo de la capa anterior y que la pasa a la posterior, así sucesivamente.

Siendo así y asumiendo que cada capa de partículas es isotérmica, se define un flujo de calor por radiación unidimensional  $q_{rad}$  según las estipulaciones de Vortmeyer [39],

$$q_{rad} = \frac{F_E \cdot \sigma}{\frac{(1+\rho_{r,b})}{(1-\rho_{r,b})} + \frac{D_{bed}}{d_p}} (T_1^4 - T_2^4) = \frac{F_E \cdot \sigma}{1 + \frac{D_{bed}}{d_p}} (T_1^4 - T_2^4) \quad (2.3.1)$$

Donde  $\rho_{r,b}$  es la reflexión de radiación de la superficie al borde del dominio,  $D_{bed}$  es la profundidad del lecho poroso,  $F_E$  es el factor de forma y  $d_p$  es definido como el diámetro de la partícula. Para el caso aquí presente  $\rho_{r,b}$  es igual a cero, siendo así y asumiendo que  $D_{bed} \gg d_p$ , el factor uno en el denominador se vuelve despreciable. Luego ajustando



**Figura 2.5:** Esquema por capas y transferencia de calor por radiación.

la igualdad de tal manera que se obtenga una conductividad efectiva radiativa,

$$q_{\text{rad}} \frac{D_{\text{bed}}}{T_1 - T_2} = k_{\text{rad}} = F_E \sigma d_p \frac{T_1^4 - T_2^4}{T_1 - T_2} \quad (2.3.2)$$

Para simplificar la división entre las temperaturas se asume una temperatura promedio entre  $T_1$  y  $T_2$ . Esta suposición nace de un balance entre las potencias emitivas como se expone en la figura 2.5, y que respalda de igual manera la suposición de capas de partículas isotérmicas.

$$\frac{E_{b1} - E_{b2}}{\sigma(T_1 - T_2)} = \frac{T_1^4 - T_2^4}{T_1 - T_2} \approx 4\bar{T}^3 \quad (2.3.3)$$

Esta igualdad, si bien parece simple, su validez es amplia, según Kaviany [6] la diferencia entre las temperaturas no debe sobrepasar los 200 K (Método de la célula unitaria), pero para temperaturas altas esta suposición presenta errores relativos menores incluso para diferencias de 400 K (Anexo A). Siendo así finalmente queda definido  $k_{\text{rad}}$  para esferas sólidas, quedando por determinar el factor de forma  $F_E$ .

$$k_{\text{rad}} = 4F_E \sigma d_p \bar{T}^3 \quad (2.3.4)$$

En un artículo reciente hecho por Van Antwerpen et al [35], se comparaban distintos métodos para poder calcular el factor de forma. En él se destacan dos métodos que se aproximaban más a los datos experimentales realizados: El método de Kasperek &

Vortmeyer (1976) [35], y de Singh & Kaviany (1994) [8]. Entre los dos, para un rango cercano de porosidad a 0.4 son igualmente válidos y presentan resultados similares, pero por temas de flexibilidad y rapidez de cálculo se escoge el método de Kasperek & Vortmeyer, el cual hace uso de una función auxiliar de transición radiativa  $B_r$  (particular para  $\epsilon = 0.4$ ) y de la emisividad del medio sólido  $\epsilon_r$  para calcular el factor de forma.

$$F_E = \frac{\epsilon_r + B_r}{1 - B_r} \quad (2.3.5)$$

$$B_r = 0.149909 - 0.24791\epsilon_r + 0.290799\epsilon_r^2 - 0.20081\epsilon_r^3 + 0.00651042\epsilon_r^4 \quad (2.3.6)$$

La descripción anterior es válida para esferas sólidas, pero en el caso de la esferas huecas existe radiación térmica al interior de la partícula entre el manto sólido, el cual toma mayor influencia mientras más grande sea el gradiente de temperatura. Para agregar la radiación térmica interna en  $k_{rad,eff}$  se asume una capa vertical, pero esta vez de zonas de contacto entre partículas (Capa II en la Figura 2.5). Esto se debe a que se asume al núcleo como una porosidad encapsulada que es transparente a la radiación, dejando los puntos de contacto como capas isotérmicas a una distancia  $d_c$ , pero que se encuentra acoplada en serie a la radiación externa entre partículas. Por lo tanto, siguiendo el mismo procedimiento anterior para definir el aporte radiativo, se obtiene lo siguiente:

$$k_{rad,Capa-II} = 4F_E \sigma d_c \bar{T}^3 = 4\epsilon_r \sigma d_c \bar{T}^3 \quad (2.3.7)$$

En este caso al tener presente cavidades cerradas el factor de forma sería igual a uno, pero como no se trata de un cuerpo negro se debe aplicar la emisividad del manto. En consecuencia, al estar ambas capas en serie se suman para representar la conductividad efectiva por radiación térmica total del medio sólido.

$$k_{rad,HS} = 4F_E \sigma d_p \bar{T}^3 + 4\epsilon_r \sigma d_c \bar{T}^3 \quad (2.3.8)$$

Reordenando según los mismos parámetros geométricos queda finalmente:

$$k_{rad,HS} = 8(F_E r_p + \epsilon_r (r_p - h)) \sigma \bar{T}^3 \quad (2.3.9)$$

## 2.4. Conductividad y difusividad térmica efectiva del medio sólido

Los mecanismos de transferencia de calor anteriormente descritos representan una idealización del fenómeno físico real, y algunos puntos no son totalmente representados, como por ejemplo, la conducción del medio sólido toma la conductividad equivalente o intrínseca del material constituyente como un continuo, y por tal no toma en consideración el efecto de los puntos de contacto entre las esferas y la resistencia térmica que se genera en tales puntos. Otro ejemplo es la radiación ya que en el presente estudio la radiación viaja desde una capa isotérmica de esferas a la otra, en una estructura idealizada, pero en la realidad, esta estructura es totalmente aleatoria, en donde la transferencia de calor por radiación se hace sumamente compleja dada la geometría del poro, los distintos gradientes de temperatura en ella, la participación de los gases productos de la combustión (principalmente  $H_2O$  y  $CO_2$ ), el medio sólido como cuerpo semitransparente a la radiación, entre otros.

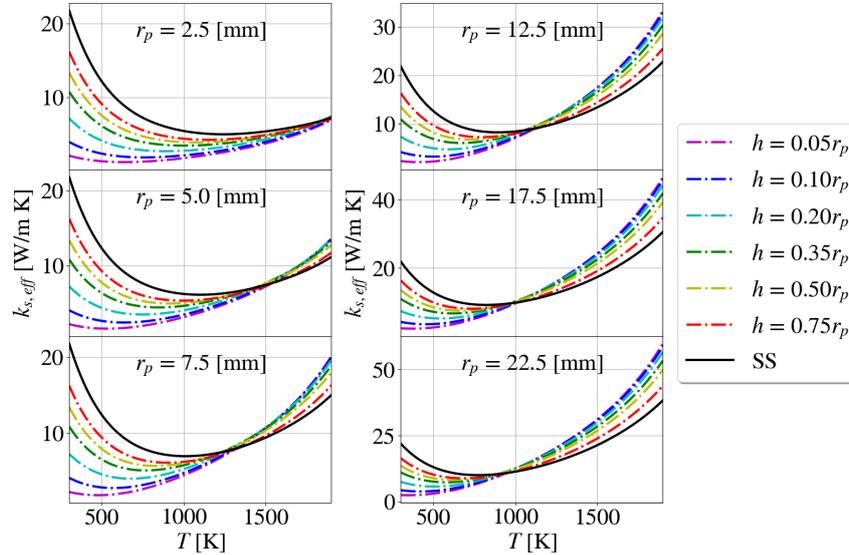
Dado lo anterior, una vez que todos los mecanismos de transferencia de calor anteriormente definidos y desarrollados se acoplen en una conductividad efectiva del medio, al final es necesario aplicar un coeficiente de corrección para poder integrar todas las variables no representadas. En la literatura es posible encontrar distintos factores de corrección según datos experimentales [6, 9, 10], pero en todos los casos el factor de corrección busca reducir la conductividad efectiva total a modo de integrar las resistencias térmicas generadas por los factores no representadas, a manera de lograr un buen contraste con los resultados experimentales.

Ahora, como es de esperar por lo presentado anteriormente, la conductividad térmica efectiva del medio sólido depende intrínsecamente de la geometría de la partícula, y más aún al tratarse de una esfera hueca, por lo mismo se propone analizar distintas geometrías de partículas para realizar una comparación entre ellas.

Primero, se toman seis radios dentro del rango definido por la suposición de no-convección, siendo  $r_p$  igual a 2.5, 5.0, 7.5, 12.5, 17.5 y 22.5 mm, y dentro de cada selección de radio de partícula se hace variar el espesor del manto sólido  $h$  en función del radio de  $r_p$ , teniendo la relación geométrica  $h/r_p$  igual a 0.05, 0.1, 0.2, 0.35, 0.5 y 0.75.

En consecuencia se tienen seis pruebas diferentes en donde se calculan la transición desde la esfera sólida, pasando a la hueca con un espesor considerable que después lentamente va disminuyendo, lo que geométricamente se traduce como el aumento del diámetro de la cavidad interior  $d_c$ .

Teniendo ya definido el muestreo, se utiliza las ecuaciones (2.0.3), (2.1.1) y (2.3.9) según los parámetros dados, cuyos resultados se presentan en la Figura 2.6.



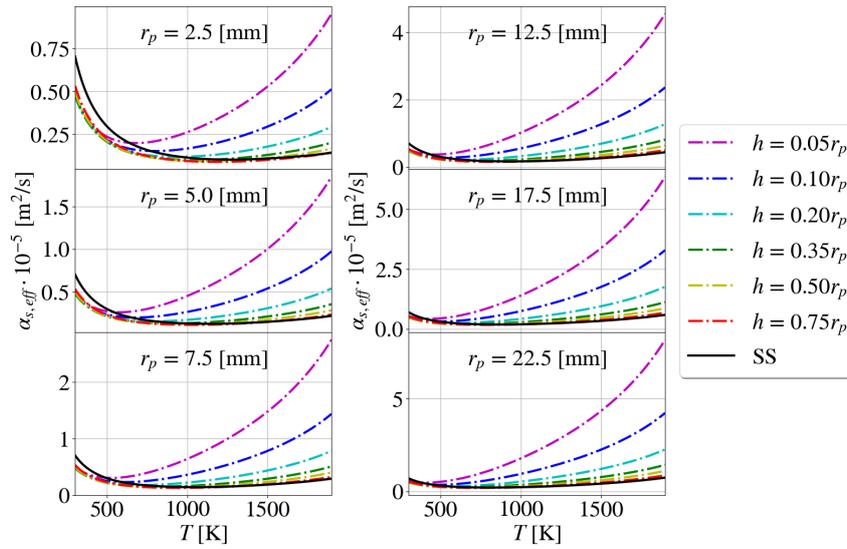
**Figura 2.6:** Conductividad efectiva de la fase sólida  $k_{s,eff}$  para esferas huecas según  $r_p$ , caso SS de referencia.

Es claro que en el muestreo existe una cierta transición de valores, por ejemplo para  $r_p$  igual a 2.5 mm, los valores son siempre menores al caso SS, y mientras menor sea el espesor mayor, menor será el valor, alcanzando un punto de superposición de todas las curvas para las temperaturas más elevadas, pero a medida que el radio de la partícula va aumentando este punto de superposición se va encontrando en temperaturas más bajas, llegando incluso a estar alrededor de los 900 K para un  $r_p$  igual a 22.5 mm.

Antes de este punto de superposición de curvas, a menor espesor, la conductividad térmica del medio sólido es más baja, pero una vez alcanzado este punto, los valores se invierten y para menores espesores se encuentran los valores más altos, llegando incluso a superar en un 50 % a los valores encontrados en SS para algunas muestras.

Lo anterior se da por el aumento de la influencia de la radiación térmica al interior de la partícula hueca, por que a medida que aumenta el radio y se disminuye el espesor, el diámetro de la cavidad  $d_c$  toma más preponderancia en la geometría, y por consecuencia en la conductividad efectiva del medio sólido.

Otro punto a analizar tomando en consideración la conductividad efectiva del medio sólido, es la difusividad térmica efectiva del medio sólido. Como se demostró anteriormente, si bien el calor específico se mostraba invariante respecto a cambios en la geometría, la densidad de la partícula si varia de manera considerable, y por tal, mientras menor sea el espesor, menor será la cantidad de energía que necesita la partícula para



**Figura 2.7:** Difusividad térmica efectiva del medio sólido  $\alpha_{s,eff}$  para esferas huecas según  $r_p$ , caso SS de referencia.

hacer variar su temperatura, por lo mismo los efectos en el cambio de geometría influyen de igual manera en la difusividad térmica del medio sólido,

$$\alpha_{s,eff} = \frac{k_{s,eff}}{\rho_{HS} C_{p,HS}} \quad (2.4.1)$$

Tomando en consideración esto último, se presentan los resultados en la Figura 2.7. Al igual que en el análisis anterior, para los diferentes radios en rangos de temperatura bajos, la difusividad térmica es menor a SS, pero mientras menor sea el espesor, antes intercepta la curva SS y para posteriormente aumentar a media que aumenta la temperatura. Para relaciones geométricas  $h/r_p$  mayores a 0.5, las curvas se acercan bastante a las SS, pero para relaciones geométricas menores la presencia de la radiación interna hace una clara diferencia, resultando una difusividad varias veces mayor a la SS y que crece aún más a medida que el radio de partícula aumenta.

---

## Capítulo 3

# Cinética de reacciones y balance químico

En un reactor de medios porosos se pueden encontrar dos clasificaciones de reacciones distintas: homogéneas y heterogéneas. Las reacciones homogéneas se llevan a cabo en una misma fase, vale decir gas-gas, mientras que las heterogéneas ocurren en más de una fase, por ejemplo sólido-gas. En el caso de un reactor de medios porosos inerte, únicamente ocurren reacciones homogéneas al estar todas las especies presentes en la fase gaseosa, mientras que en un reactor de medios poros híbrido se encuentran ambas, al reaccionar también las especies en la fase gaseosa con el combustible sólido. Antes de ir más en detalle, se describe a continuación la cinética de reacciones y balance químico de manera general, para posterior ir a cada casos en particular.

Todo balance químico se puede reducir a la siguiente expresión, en donde  $N$  es la cantidad de especies involucradas en  $M$  reacciones químicas diferentes, siendo  $\nu'_{kj}$  y  $\nu''_{kj}$  los coeficientes molares estequiométricos de la especie química  $k$  en la reacción  $j$ , de los reactantes y productos respectivamente; y finalmente  $M_{Q,k}$  el símbolo químico de misma especie  $k$ .

$$\sum_{k=1}^N \nu'_{kj} M_{Q,k} \leftrightarrow \sum_{k=1}^N \nu''_{kj} M_{Q,k} \quad \text{para la reacción } j = 1, \dots, M \quad (3.0.1)$$

Siendo así, la tasa de consumo másico de una especie  $\dot{\omega}_k$  se describe en función de su peso molecular  $W_k$  y de sumatoria de las tasas de progreso de reacción  $Q_j$ ,

$$\dot{\omega}_k = W_k \sum_{j=1}^M (\nu''_{kj} - \nu'_{kj}) Q_j \quad (3.0.2)$$

Ahora, la tasa de progreso de reacción, se describe en función de las tasas de reacción forward  $K_{fj}$  y reverse  $K_{rj}$  acompañadas de una multiplicatoria de la concentración molar de las especies involucradas en la reacción, reactantes para el caso 'forward' y productos en el caso 'reverse'.

$$Q_j = K_{fj} \prod_{k=1}^N [X_k]^{\nu'_{kj}} - K_{rj} \prod_{k=1}^N [X_k]^{\nu''_{kj}} \quad (3.0.3)$$

Por un lado, la tasa de reacción forward queda expresada en términos de ley empírica de Arrhenius, donde  $A_j$  es la constante o factor preexponencial,  $\beta_j$  es el exponente de la temperatura y  $T_{a,j}$  es la temperatura de activación, para una reacción  $j$  dada.

$$K_{fj} = A_j T_g^{\beta_j} \exp\left(\frac{-T_{a,j}}{T_g}\right) \quad (3.0.4)$$

Por otro lado, la tasa de reacción reverse depende de igual manera de  $K_{fj}$ , pero acompañada de una expresión de equilibrio, la cual depende de la presión  $p_a$ , y de un término que queda en función de la energía libre de Gibbs de la reacción  $\Delta G_j^\circ$ .

$$K_{rj} = \frac{K_{fj}}{\left(\frac{p_a}{RT_g}\right)^{\sum_{k=1}^N (\nu''_{kj} - \nu'_{kj})} \exp\left(\frac{\Delta S_j^\circ}{R} - \frac{\Delta H_j^\circ}{RT_g}\right)} = \left(\frac{p_a}{RT_g}\right)^{\sum_{k=1}^N (\nu'_{kj} - \nu''_{kj})} K_{fj} \exp\left(\frac{\Delta G_j^\circ}{RT_g}\right) \quad (3.0.5)$$

En algunos casos es posible despreciar la contribución de  $K_{rj}$  al estipular que la reacción no es reversible, lo cual es válido donde la energía libre de Gibbs toma valores negativos de gran magnitud en todo el rango de temperaturas previsto.

Finalmente, simplificando y orientando las expresiones según la fracción másica, la tasa de progreso de reacciones queda definida como:

$$Q_j = K_{fj} \rho_g^{n'} \prod_{k=1}^N \left(\frac{Y_k}{W_k}\right)^{\nu'_{kj}} - K_{rj} \rho_g^{n''} \prod_{k=1}^N \left(\frac{Y_k}{W_k}\right)^{\nu''_{kj}} \quad (3.0.6)$$

$$\text{con } n' = \sum_{k=1}^N \nu'_{kj}, \quad n'' = \sum_{k=1}^N \nu''_{kj} \quad (3.0.7)$$

Los coeficientes estequiométricos en la multiplicatoria pueden ser sustituidos por otras constantes, dependiendo del esquema químico global a utilizar. Fuera de lo anterior, las expresiones aquí señaladas son aplicables directamente a esquemas homogéneos,

mientras que para los esquemas heterogéneos se le agrega términos provenientes de la fase sólida, punto que se analizará en la sección 3.2.

### 3.1. Esquema químico homogéneo de cuatro pasos

El presente esquema químico es tomado a partir del trabajo de Abou-Taouk et al [40], el cual presenta una cinética de reacciones de cuatro etapas, optimizada bajo funciones peso  $f_2$  y  $f_3$  para asemejarse lo más posible a un mecanismo de reacción detallado (GRI-Mech 3.0 en conjunto con el software CHEMKIN). Este esquema presenta una reacción irreversible y tres reacciones de equilibrio y es válido dentro del rango de relación de equivalencia entre 0.4 y 1.6 con una gran exactitud de resultados, tanto a nivel de concentraciones, como para velocidades del frente de combustión y temperaturas en una llama libre. Las reacciones se encuentran a continuación en el Cuadro 3.1, en conjunto con su energía libre de Gibbs y su entalpía total de formación.

j	Reacción	$\Delta G$ [kJ/mol]	$\Delta h_f$ [kJ/mol]
1	$\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	-317.8	-24.81
2	$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$	-164.5	-250.2
3	$\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2$	-152.7	-276.3
4	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	117.9	-26.07

**Cuadro 3.1:** Reacciones para el esquema químico homogéneo de cuatro pasos [40], en conjunto su energía libre de Gibbs [5] y entalpía total de formación [41] para una temperatura  $T_g$  de 1500 K.

Dadas estas reacciones se generan las matrices de los coeficientes estequiométricos,

$$v'_{kj}{}^T = \begin{bmatrix} 1 & 0.5 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0.5 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0.5 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad v''_{kj}{}^T = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (3.1.1)$$

Siendo así, la tasa de progreso de la reacción irreversible  $j = 1$ , se escribe como:

$$Q_{1,\text{HO}} = K_{f1} \rho_g^{1.67} \left( \frac{Y_{\text{CH}_4}}{W_{\text{CH}_4}} \right)^{0.55} \left( \frac{Y_{\text{O}_2}}{W_{\text{O}_2}} \right)^{1.01} \quad (3.1.2)$$

Dos de las reacciones de equilibrio poseen funciones peso, las cuales quedan en función de la relación de equivalencia dada.

$$f_2(\phi) = \begin{cases} 1 & \text{para } \phi < 1.0 \\ -21.453\phi^4 + 117.46\phi^3 - 235.74\phi^2 + 203.75\phi - 63.02 & \text{para } 1.0 < \phi \end{cases} \quad (3.1.3)$$

$$f_3(\phi) = \begin{cases} 1 & \text{para } \phi < 1.2 \\ 20.253\phi^3 - 84.707\phi^2 + 115.43\phi - 50.531 & \text{para } 1.2 < \phi \end{cases} \quad (3.1.4)$$

Ahora, la primera reacción de equilibrio relaciona las concentraciones de hidrógeno, oxígeno y vapor. Siendo en este caso el valor de la tasa reverse reducido en comparación a la tasa forward debido a que la energía libre de Gibbs toma siempre valores negativos, pero de manera decreciente a medida que aumenta la temperatura (Anexo B.2, Cuadro B.8).

$$Q_{2,\text{HO}} = f_2(\phi) \left( K_{f2} \rho_g^{1.56} \left( \frac{Y_{\text{H}_2}}{W_{\text{H}_2}} \right)^{0.55} \left( \frac{Y_{\text{O}_2}}{W_{\text{O}_2}} \right)^{1.01} - K_{r2} \rho_g \left( \frac{Y_{\text{H}_2\text{O}}}{W_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^{1.0} \right) \quad (3.1.5)$$

$$\text{con } K_{r2} = \left( \frac{p_a}{RT_g} \right)^{0.56} K_{f2} \cdot \exp \left( \frac{\Delta G_2^0(T_g)}{RT_g} \right) \quad (3.1.6)$$

La segunda reacción de equilibrio relaciona las concentraciones de dióxido de carbono, monóxido de carbono y oxígeno, y al igual que la reacción de equilibrio anterior, el valor de la tasa 'reverse' simplemente frena la reacción, dado que igualmente la energía libre de Gibbs para esta reacción es siempre negativa.

$$Q_{3,\text{HO}} = f_3(\phi) \left( K_{f3} \rho_g^{1.5} \left( \frac{Y_{\text{CO}}}{W_{\text{CO}}} \right) \left( \frac{Y_{\text{O}_2}}{W_{\text{O}_2}} \right)^{0.5} - K_{r3} \rho_g \left( \frac{Y_{\text{CO}_2}}{W_{\text{CO}_2}} \right) \right) \quad (3.1.7)$$

$$\text{con } K_{r3} = \left( \frac{p_a}{RT_g} \right)^{0.5} K_{f3} \cdot \exp \left( \frac{\Delta G_3^0(T_g)}{RT_g} \right) \quad (3.1.8)$$

La tercera ecuación de equilibrio se denomina Water-Gas Shift Equation y relaciona las concentraciones de todas las especies producto de la reacción global. Aquí el valor de la tasa reverse si puede llevar a ser más preponderante que la tasa forward debido a que la energía libre de Gibbs para esta reacción toma valores negativos muy cercanos a cero para temperaturas ambiente y positivos en altas temperaturas.

$$Q_{4,H_2O} = K_{f4} \rho_g^2 \left( \frac{Y_{CO}}{W_{CO}} \right) \left( \frac{Y_{H_2O}}{W_{H_2O}} \right) - K_{r4} \rho_g^2 \left( \frac{Y_{CO_2}}{W_{CO_2}} \right) \left( \frac{Y_{H_2}}{W_{H_2}} \right) \quad (3.1.9)$$

$$\text{con } K_{r4} = K_{f4} \exp \left( \frac{\Delta G_4^0(T_g)}{RT_g} \right)$$

Los parámetros de Arrhenius para este esquema químico se presentan en el cuadro 3.2, los valores fueron modificados previamente para adaptarlos al sistema de dimensiones internacional.

j	A <sub>j</sub>	β <sub>j</sub> [-]	T <sub>a,j</sub> [K]
1	1.3681E+10	0.8	1.8367E+04
2	2.6450E+16	-1.48	2.0129E+04
3	7.3776E+11	-0.4	1.7864E+04
4	2.8360E+10	0.4	1.6534E+04

**Cuadro 3.2:** Parámetros de Arrhenius para el esquema químico de cuatro pasos homogéneo, adaptado de [40].

## 3.2. Esquema químico heterogéneo de tres pasos

El presente esquema es tomado a partir del trabajo de Kostenko et al [42], en donde se consideran tres reacciones irreversibles dependientes del carbón sólido, como combustible sólido disponible. Este esquema heterogéneo se presenta en el Cuadro 3.3.

En el caso de las reacciones heterogéneas, el presente modelo cinético considera que la tasa de progreso toma la concentración del combustible sólido en la matriz  $[X_f]$ , tal como se muestra en la Ecuación (3.2.1), donde  $\gamma$  representa la fracción volumétrica del combustible sólido en la fase sólida,  $\rho_f$  y  $\rho_I$  son las densidades del combustible y del medio inerte, respectivamente, al igual que  $W_f$  y  $W_I$  representan el peso molecular del combustible sólido y del medio inerte, respectivamente.

j	Reacción	$\Delta h_f$ [kJ/mol]
1	$C_{(s)} + H_2O \rightarrow H_2 + CO$	-583.5
2	$C_{(s)} + O_2 \rightarrow CO_2$	-1109.0
3	$C_{(s)} + CO_2 \rightarrow 2CO$	-557.4

**Cuadro 3.3:** Reacciones para el esquema químico heterogéneo de tres pasos [42], en conjunto a su entalpía total de formación para una temperatura  $T_g$  de 1500 K [41].

$$[X_f] = \gamma \frac{\rho_f + (1 - \gamma)\rho_I}{\gamma W_f + (1 - \gamma)W_I} \quad (3.2.1)$$

Con la concentración del combustible sólido en la fase sólida, la tasa de progreso se define en la Ecuación (3.2.2), donde el término  $\gamma F$  se define como el área de contacto efectivo del combustible sólido con la fase gaseosa. Cabe mencionar que el factor  $F$  es definido en el trabajo de Wakao y Kaguei [43], en donde se ilustra una correlación para el intercambio de energía entre las fase gaseosa y sólida (ver Sección 4.1.4).

$$Q_{j,HE} = k_{fj} \left( \prod_{k=1}^N [X_k]^{\nu'_{kj}} \right) \gamma F \quad \text{con} \quad F = \frac{6(1 - \epsilon)}{d_p} \quad (3.2.2)$$

Entonces, las tres reacciones heterogéneas descritas se encuentran a continuación, cuyos parámetros de Arrhenius se aprecian en el Cuadro 3.4.

$$Q_{1,HE} = k_{f1} \left( \frac{\rho_g Y_{H_2O}}{W_{H_2O}} \right) [X_f] \gamma F \quad Q_{2,HE} = k_{f2} \left( \frac{\rho_g Y_{O_2}}{W_{O_2}} \right) [X_f] \gamma F \quad (3.2.3)$$

$$Q_{3,HE} = k_{f3} \left( \frac{\rho_g Y_{CO_2}}{W_{CO_2}} \right) [X_f] \gamma F \quad (3.2.4)$$

Con la tasa de progreso de reacción, se puede obtener la tasa de consumo másico para las reacciones heterogéneas  $\dot{\omega}_{k,HE}$ . Este término se acopla al consumo másico para las reacciones homogéneas, para obtener la tasa total, la cual se acopla a las ecuaciones de conservación de especies.

j	A <sub>j</sub> [m <sup>3</sup> /kmol/s]	β <sub>j</sub> [-]	T <sub>a,j</sub> [K]
1	0.30E+15	0.0	3.9704E+04
2	0.10E+12	0.0	3.2485E+04
3	0.30E+15	0.0	4.3314E+04

**Cuadro 3.4:** Parámetros de Arrhenius para el esquema químico de tres pasos heterogéneo, adaptado de [42].

$$\dot{\omega}_k = \dot{\omega}_{k,HO} + \dot{\omega}_{k,HE} \begin{cases} \dot{\omega}_{k,HE} = W_k \sum_{j=1}^{M_{HE}} (\nu''_{kj} - \nu'_{kj}) Q_{j,HE} \\ \dot{\omega}_{k,HO} = W_k \sum_{j=1}^{M_{HO}} (\nu''_{kj} - \nu'_{kj}) Q_{j,HO} \end{cases} \quad (3.2.5)$$

En especial, el consumo másico del carbón  $\dot{\omega}_f$  juega un rol importante al estar integrado en las ecuaciones de conservación de masa para la fases sólida y gaseosa.

$$\dot{\omega}_f = \dot{\omega}_{f,HE} = -W_f \sum_{j=1}^{M_{HE}} Q_{j,HE} \quad (3.2.6)$$

---

## Capítulo 4

# Ecuaciones gobernantes y discretización

Ya caracterizados y definidos los mecanismos de transferencia de calor, la cinética de reacciones y el balance químico, a continuación se definen las ecuaciones gobernantes que rigen la fenomenología física a estudiar. Como se trabaja en dos contextos o modalidades distintas, primero se presentan las ecuaciones para la combustión filtrada en un reactor de medios porosos inerte, las cuales abarcan de manera global y completa todas las ecuaciones, para posteriormente pasar al caso de la combustión filtrada en un reactor de medios porosos híbrido, en donde las ecuaciones ya señaladas se complementan con elementos y términos correspondientes al combustible sólido.

En ambos casos, se toma la forma conservativa de las ecuaciones gobernantes para aplicar el método de volúmenes finitos, se discretiza según un esquema implícito en el tiempo, se aplica el esquema UPWIND en el término convectivo y el esquema de diferencias centradas en el término difusivo, obteniendo así un error de truncamiento de primer orden tanto en la dimensión espacial como en la temporal. Las condiciones iniciales y de borde del sistema en ambos casos, se definen a continuación, donde  $z$  es la variable espacial,  $L$  es el largo del reactor. La discretización de cada una de las ecuaciones gobernantes se presenta en el Anexo C.

$$T_g(z, 0) = T_s(z, 0) = T_o \quad Y_k(z, 0) = Y_{k,o} \quad (4.0.1)$$

$$T_g(0, t) = T_o \quad \frac{\partial T_s(0, t)}{\partial z} = 0 \quad Y_k(0, t) = Y_{k,o} \quad (4.0.2)$$

$$\frac{\partial T_g(L, t)}{\partial z} = \frac{\partial T_s(L, t)}{\partial z} = \frac{\partial Y_k(L, t)}{\partial z} = 0 \quad (4.0.3)$$

## 4.1. Combustión en medios porosos inertes - Ecuaciones gobernantes

La combustión filtrada en un reactor de medios porosos inerte se enmarca únicamente con reacciones homogéneas, vale decir, únicamente las especies químicas que se encuentran en la fase gaseosa reaccionan entre sí, dejando la fase sólida inerte frente a tales reacciones.

Para la descripción de la fenomenología física en este contexto, se toman las ecuación de conservación de masa de la fase gaseosa y de especies químicas, y las ecuaciones de conservación de energía en cada fase.

### 4.1.1. Ecuación de conservación de masa de la fase gaseosa

La primera ecuación describe los cambios que sufre el caudal másico de la mezcla de gases a lo largo del reactor. Como no existe intercambio másico entre las fases, esta ecuación queda definida a partir de la derivada total de la cantidad de masa, por lo cual queda compuesta únicamente por dos variables: la densidad de la mezcla de gases  $\rho_g$  y la velocidad de filtración  $u_g$ . La densidad de la mezclas de gases queda definida por la ley de los gases ideales, en donde únicamente queda afectada únicamente por la temperatura del gas. La presión se considera constante e igual a la presión atmosférica y la composición molar queda invariante.

Siendo así, la derivada temporal se desprecia, quedando únicamente el término convectivo.

$$\frac{D\rho_g}{Dt} = \frac{\partial\rho_g}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_g u_g)}{\partial z} = 0 \quad \rightarrow \quad \frac{\partial(\rho_g u_g)}{\partial z} = 0 \quad (4.1.1)$$

Al aplicar la integral de volumen, asumiendo un volumen de control  $V$ , para luego aplicar el teorema de la divergencia, queda una integral de superficie la cual se discretiza según las caras este "e" y oeste "w" del volumen de control. Aquí  $A_r$  representa el área transversal del reactor.

$$\int_V \frac{\partial(\rho_g u_g)}{\partial z} dV = \int_S \rho_g u_g \vec{n} dA_r \approx A_r (\rho_g u_g)_e - A_r (\rho_g u_g)_w = 0 \quad (4.1.2)$$

Dada la igualdad y considerando una área transversal del reactor constante, se afirma que la evaluación del término convectivo en las caras se mantiene constante en todo el dominio, y como se tiene este valor determinando en la frontera  $z = 0$ , es posible despejar

explícitamente la densidad del gas y la velocidad de filtración en una cara cualquiera  $i$ , conociendo la temperatura del gas en tal punto.

$$(\rho_g \mathbf{u}_g)_e = (\rho_g \mathbf{u}_g)_w = (\rho_g \mathbf{u}_g)_o \quad \rightarrow \quad u_{g,i} = \frac{\rho_g(T_{g,o})u_{g,o}}{\rho_g(T_{g,i})} = \frac{\rho_{g,o}u_{g,o}}{\frac{\rho_{g,o}T_{g,o}}{T_{g,i}}} = T_{g,i} \frac{u_{g,o}}{T_{g,o}} \quad (4.1.3)$$

Despejando, se obtiene que la densidad y la velocidad de filtración del gas quedan en función de la condición de borde.

$$\rho_{g,i} = \frac{\rho_{g,o}T_{g,o}}{T_{g,i}} \quad u_{g,i} = T_{g,i} \frac{u_{g,o}}{T_{g,o}} \quad (4.1.4)$$

### 4.1.2. Ecuación de conservación de especies

La segunda ecuación gobernante trata de la conservación de masa de las especies química. En ella encontramos los términos transiente, convectivo, difusivo y fuente. A diferencia de la ecuación anterior, además de la derivada total de la cantidad de masa de la especie  $k$ , se tiene el término fuente que nace a partir de la cinética de reacciones y el balance químico según el esquema químico escogido.

$$\frac{D\rho_k}{Dt} = \frac{\partial(\rho_g Y_k)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_g(u_g + V_k)Y_k)}{\partial z} = \dot{\omega}_k \quad (4.1.5)$$

Al desarrollar la derivada total, la componente convectiva presenta dos velocidades, la primera es la ya mencionada velocidad de filtración que es obtenida de la ecuación anterior, y la velocidad de difusión  $V_k$  de la especie. Esta velocidad responde a los gradientes de concentración de la especie, y para obtenerla se ocupa la aproximación de Hirschfelder y Curtiss [44] con una velocidad de corrección, suponiendo un coeficiente de difusión másica igual para todas las especies [44], quedando finalmente,

$$V_k = -D \frac{\nabla Y_k}{Y_k} \quad (4.1.6)$$

Para el presente trabajo, se ocupa el coeficiente de difusión másica de la molécula de nitrógeno ( $N_2$ ) al ser la especie más preponderante en la mezcla de gases independientemente de la relación de equivalencia (para  $\phi = 0.4$ ,  $Y_{N_2} = 0.75$  y para  $\phi = 2$ ,  $Y_{N_2} = 0.69$ ). Siendo así, el coeficiente de difusión másica  $D$  se obtiene a partir de los coeficiente binarios  $D_{jk}$ , donde la especie  $k$  es  $N_2$ . Cabe mencionar que  $D_{N_2}$  depende de las concentraciones de todas las especies presentes y de la temperatura de la fase gaseosa, como se muestra en el Anexo B.1.

$$D_{N_2} = \frac{1 - Y_{N_2}}{\sum_{j \neq N_2} X_j / D_{j, N_2}} \quad (4.1.7)$$

Ya definida esta componente, se desarrolla en totalidad la ecuación.

$$\frac{\partial(\rho_g Y_k)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_g u_g Y_k)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \rho_g D_{N_2} \frac{\partial Y_k}{\partial z} \right) + \dot{\omega}_k \quad (4.1.8)$$

### 4.1.3. Ecuación de conservación de energía para la mezcla de gases

Considerando las propiedades de una especie química cualquiera  $k$ , se tiene presente su entalpía sensible  $h_{s,k}$  y su capacidad calorífica  $C_{p,k}$ , y en conjunto, la mezcla de gases presenta una entalpía  $h_T$  que considera el aporte de cada especie según su fracción másica.

$$h_{s,k} = \int_{T_o}^{T_g} C_{p,k} dT_g \quad h_T = \sum_{k=1}^N h_{s,k} Y_k = \sum_{k=1}^N Y_k \int_{T_o}^{T_g} C_{p,k} dT_g \quad (4.1.9)$$

A continuación se define la ecuación de conservación de energía para la fase gaseosa, tomando la derivada total de la cantidad de energía, la difusión de energía por la conductividad térmica y por difusión másica, el intercambio de energía entre las fases y finalmente el calor liberado por el consumo de las especies químicas. Los términos de intercambio de energía se explican en más detalle en la Sección 4.1.4.

$$\epsilon \frac{D(\rho_g h_T)}{Dt} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \epsilon k_g \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) - \frac{\partial}{\partial z} \left( \epsilon \rho \sum_{k=1}^N h_{s,k} Y_k V_k \right) - \alpha_f (T_g - T_s) - \epsilon \sum_{k=1}^N \Delta h_{f,k}^o \dot{\omega}_k \quad (4.1.10)$$

Tomando en consideración la derivada total de la cantidad de energía presente en la fase gaseosa ( $\rho_g h$ ), esta se descompone netamente en la variación de la entalpía sensible al tener que la densidad de la mezcla de gases depende únicamente de la temperatura del gas.

$$\rho_g \frac{Dh_T}{Dt} = \rho_g \frac{\partial h_T}{\partial t} + \rho_g u_g \frac{\partial h_T}{\partial z} = \rho_g \left( \sum_{k=1}^N C_{p,k} Y_k \right) \left[ \frac{\partial T_g}{\partial t} + u_g \frac{\partial T_g}{\partial z} \right] + \rho_g \sum_{k=1}^N \int_{T_o}^{T_g} C_{p,k} dT_g \frac{DY_k}{Dt} \quad (4.1.11)$$

Volviendo a la expresión anterior, considerando el coeficiente de difusividad másica y

simplificando,

$$\begin{aligned} \epsilon \rho_g C_{p,g} \left( \frac{\partial T_g}{\partial t} + u_g \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) = \frac{\partial}{\partial z} \left( \epsilon k_g \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \epsilon \rho_g D_{N_2} \sum_{k=1}^N h_{s,k} \frac{\partial Y_k}{\partial z} \right) \\ - \alpha_f (T_g - T_s) - \epsilon \sum_{k=1}^N \omega_k (\Delta h_{f,k}^o + h_{s,k}) \end{aligned} \quad (4.1.12)$$

Ahora, como la capacidad calorífica y la entalpía de una especie  $k$  están relacionadas, se asume la primera como función polinómica respecto a la temperatura del gas, siendo así fácilmente integrable.

$$C_{p,k} = \alpha_{0,k} + \alpha_{1,k} T_g + \alpha_{2,k} T_g^2 + \alpha_{3,k} T_g^3 + \alpha_{4,k} T_g^4 \quad (4.1.13)$$

$$h_k = \int_{T_o}^{T_g} C_{p,k} dt = \alpha_{0,k} T + \alpha_{1,k} \frac{T^2}{2} + \alpha_{2,k} \frac{T^3}{3} + \alpha_{3,k} \frac{T^4}{4} + \alpha_{4,k} \frac{T^5}{5} + \alpha_{5,k} \quad (4.1.14)$$

$$\alpha_{5,k} = - \left( \alpha_{0,k} T_o + \alpha_{1,k} \frac{T_o^2}{2} + \alpha_{2,k} \frac{T_o^3}{3} + \alpha_{3,k} \frac{T_o^4}{4} + \alpha_{4,k} \frac{T_o^5}{5} \right) \quad (4.1.15)$$

#### 4.1.4. Ecuación de conservación de energía para el medio sólido

La fase sólida al ser inerte frente a las reacciones químicas y encontrarse estática en el volumen de control, no es necesario presentar la ecuación de conservación de masa, por lo cual se pasa directamente a la ecuación de conservación de energía.

Esta ecuación esta compuesta por un término transiente, un término difusivo y dos términos fuente, el primero corresponde al intercambio de calor entre fases, y el segundo a el intercambio de calor entre el medio sólido y el entorno.

$$\frac{\partial((1 - \epsilon)\rho_s C_{p,s} T_s)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( k_{s,eff} \frac{\partial T_s}{\partial z} \right) + \alpha_f (T_g - T_s) - \beta_v (T_s - T_o) \quad (4.1.16)$$

Donde  $\alpha_f$  es el coeficiente de intercambio de calor entre la fase sólida y la gaseosa, el cual toma en consideración la correlación de Nusselt definido por Wakao y Kaguei [43]. Y  $\beta_v$  corresponde al coeficiente de intercambio de calor con el medio ambiente externo, el cual se encuentra a temperatura ambiente  $T_o$ .

$$\alpha_f = \frac{6(1-\epsilon)}{d_p} \frac{k_g}{d_p} (2 + 1.1Pr^{1/3} Re^{0.6}) \quad \beta_v = \frac{4h_w}{D_{bed}} \quad (4.1.17)$$

Aquí,  $k_{s,eff}$  resulta del acople de las ecuaciones (2.0.3), (2.1.1) y (2.3.9), señaladas en la sección 2.

$$k_{s,eff} = (1-\epsilon)k_p + 8(F_E r_p + \epsilon_r(r_p - h)\sigma T_s^3) \quad (4.1.18)$$

## 4.2. Combustión en medios porosos híbridos - Ecuaciones gobernantes

Ya expuestos y definidos todos los términos presentes en las ecuaciones gobernantes para reacciones homogéneas, ahora es posible agregar las reacciones heterogéneas, en donde algunas ecuaciones son adaptadas para representar la influencia del combustible sólido.

La ecuación de conservación de masa de la fase gaseosa adquiere un término fuente proveniente del consumo del combustible sólido  $\dot{\omega}_f$ .

$$\frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_g u_g)}{\partial z} = -\dot{\omega}_f \quad (4.2.1)$$

Al igual que para el caso inerte, el término transiente se desprecia al tener la densidad de la mezcla de gases en función de las variables de estado, pero en este caso se debe evaluar paso a paso la composición del gas debido a la transferencia de masa de la fase sólida a la gaseosa.

$$\rho_g = \frac{p_a}{T_g R} \left( \frac{1}{\sum_{k=1}^N Y_k / W_k} \right) = \frac{p_a W_g}{T_g R} \quad (4.2.2)$$

Siendo así, aplicando el volumen de control y el teorema de la divergencia, la velocidad de filtración se obtiene de manera implícita para asegurar estabilidad de computo.

$$(\rho_g u_g)_e - (\rho_g u_g)_w = -\Delta z \dot{\omega}_f \quad (4.2.3)$$

$$\frac{\rho_{g,P} + \rho_{g,W}}{4} u_{g,W} + \frac{\rho_{g,E} - \rho_{g,W}}{4} u_{g,P} + \frac{\rho_{g,E} + \rho_{g,P}}{4} u_{g,E} = -\Delta z \dot{\omega}_f \quad (4.2.4)$$

La ecuación de conservación de especies no sufre alteración alguna al tener acoplado el consumo másico para reacciones homogéneas y heterogéneas (Sección 3.2).

En el presente modelo se asume que los procesos de pirólisis y de gasificación del combustible sólido consumen al 90 % de la energía disponible en éste cuando reacciona, y el 10 % restante se reparte entre la fase sólida (2 %) y la fase gaseosa (8 %). Esta distribución se justifica desde el hecho que la reacción heterogénea se lleva a cabo en la superficie del medio sólido, por lo cual gran parte de la energía liberada pasa directamente a la fase gaseosa. De igual manera cabe mencionar que esta suposición de la distribución y proporción de energía liberada se justifican en los resultados de la investigación.

Lo anterior se ve representado en la ecuación de conservación de energía del medio gaseoso como a continuación. El nuevo término es agregado al término fuente en la discretización de la ecuación y no es necesario reordenar el sistema matricial.

$$\frac{\partial(\epsilon\rho_g C_{p,g} T_g)}{\partial t} + \frac{\partial(\epsilon\rho_g C_{p,g} u_g T_g)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \epsilon k_g \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \epsilon\rho_g D_{N_2} \sum_{k=1}^N h_{s,k} \frac{\partial Y_k}{\partial z} \right) - \alpha_f(T_g - T_s) - \epsilon \sum_{k=1}^N \dot{\omega}_k (\Delta h_{f,k}^o + h_{s,k}) - 0.08(1 - \epsilon)\dot{\omega}_f (\Delta h_{f,f}^o + h_{s,f}) \quad (4.2.5)$$

Tomando ahora en consideración la fase sólida, la densidad de la zona híbrida esta constituida por el combustible sólido y las partículas inertes. Por tal es posible definir la densidad de la zona híbrida en función de la fracción volumétrica del combustible sólido  $\gamma$  como se muestra en la ecuación (4.2.6), donde  $\rho_H$ ,  $\rho_f$  y  $\rho_I$  son las densidades de la zona híbrida, del combustible sólido y del material inerte, respectivamente.

$$\rho_H = \gamma\rho_f + (1 - \gamma)\rho_I \quad (4.2.6)$$

Definida la densidad de la zona híbrida, ahora es posible obtener la ecuación de conservación de masa del medio sólido, la cual se reduce netamente al consumo del combustible sólido  $\dot{\omega}_f$ . Esto se justifica al asumir que a medida que se va consumiendo el combustible sólido, las mismas partículas inertes cercanas se van acomodando alrededor. Esto implica que no existe generación de partículas inertes, por tal las propiedades del sólido inerte se mantienen.

$$\begin{aligned} \frac{D\rho_H}{Dt} &= \frac{\partial\rho_H}{\partial t} = \rho_f \frac{\partial\gamma}{\partial t} + \rho_I \frac{\partial(1-\gamma)}{\partial t} \overset{0}{=} \dot{\omega}_f \\ \rho_f \frac{\partial\gamma}{\partial t} &= \dot{\omega}_f \quad \rightarrow \quad \gamma^{n+1} = \gamma^n + \frac{\Delta t}{\rho_f} \dot{\omega}_f^n \end{aligned}$$

Pasando ahora a la ecuación de conservación de energía del medio sólido, bajo el mismo análisis anterior se desarrolla la derivada total de la cantidad de energía, para posteriormente agregar los términos de transporte y generación.

$$\frac{D(\rho_H h_{T,H})}{Dt} = \frac{\partial(\gamma\rho_f h_{s,f})}{\partial t} + \frac{\partial((1-\gamma)\rho_I h_{s,I})}{\partial t} \quad (4.2.7)$$

$$\frac{D(\rho_H h_{T,H})}{Dt} = \rho_f \left( h_{s,f} \frac{\partial\gamma}{\partial t} + \gamma C_{p,f} \frac{\partial T_s}{\partial t} \right) + \rho_I \left( h_{s,I} \frac{\partial(1-\gamma)}{\partial t} \overset{0}{=} + (1-\gamma) C_{p,I} \frac{\partial T_s}{\partial t} \right) \quad (4.2.8)$$

$$\begin{aligned} (1-\epsilon)(\gamma\rho_f C_{p,f} + (1-\gamma)\rho_I C_{p,I}) \frac{\partial T_s}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial z} \left( k_{H,eff} \frac{\partial T_s}{\partial z} \right) + \alpha_f (T_g - T_s) - \beta_v (T_s - T_o) \\ &\quad - 0.02(1-\epsilon)\dot{\omega}_f (\Delta h_{f,f}^o + h_{s,f}) \quad (4.2.9) \end{aligned}$$

Aquí, la conducción efectiva de la zona híbrida  $k_{eff,H}$  pondera sus términos respecto a la fracción volumétrica del combustible sólido. Donde el factor de forma  $F_E$  se calcula en base a la alúmina al asumir emisividades equivalentes con respecto al combustible sólido.

$$k_{H,eff} = (1-\epsilon)[(1-\gamma)k_p + \gamma k_f] + 8F_E \sigma r_p T_s^3 + (1-\gamma)8\epsilon_r \sigma (r_p - h) T_s^3 \quad (4.2.10)$$

---

# Capítulo 5

## Metodología

En la presente sección se describe la metodología de implementación del modelo de manera general, para posteriormente exponer los puntos específicos en la metodología para cada caso.

El primer objetivo del modelo es validar sus resultados numéricos con resultados experimentales, por lo cual se toma el trabajo de título de Cristóbal Gutiérrez [34] como referencia. El trabajo de Cristóbal considera combustión en medios porosos inertes e híbridos ocupando tanto esferas sólidas como esferas huecas, los principales parámetros operacionales presentes en su trabajo se exponen a continuación:

- Reactor de medios porosos de forma cilíndrica regular
- Alúmina como material constituyente de la fase sólida
- Porosidad de 0.4
- Combustible de premezcla de metano (96.3 % de pureza) con aire atmosférico
- Rangos de relación equivalencia entre 1.0 y 1.3
- Velocidad de filtración de 25 cm/s

Aquí cabe señalar que en general los resultados experimentales presentan una gran variabilidad y error experimental, en este caso las mediciones presentan un error experimental estimado del 10 % para la velocidad del frente de propagación y concentraciones de los gases productos en base seca, y 50 K para la medición de temperaturas. Dado lo anterior, no se consideran los resultados experimentales en términos absolutos, si no más bien sus tendencias.

## 5.1. Modelo de combustión filtrada

El modelo presentado se implementa en un código en lenguaje de programación Fortran 90. El diagrama de flujo general del código se puede apreciar en la Figura 5.1. En un principio se fijan y calculan todos los parámetros y condiciones iniciales, además de constantes, para luego calcular las propiedades termofísicas de ambas fases.

Posteriormente empieza un proceso iterativo definido por el paso de tiempo ( $\Delta t$ ) y el tiempo final ( $t_{\text{Final}}$ ), en donde se solucionan las ocho ecuaciones de conservación presentes (seis por cada especie química y dos ecuaciones de energía correspondientes a cada fase), para finalmente actualizar las variables principales y las propiedades termofísicas antes de pasar al siguiente iteración. Una vez alcanzado el tiempo final, el código genera tres archivos que almacenan los resultados de la simulación.

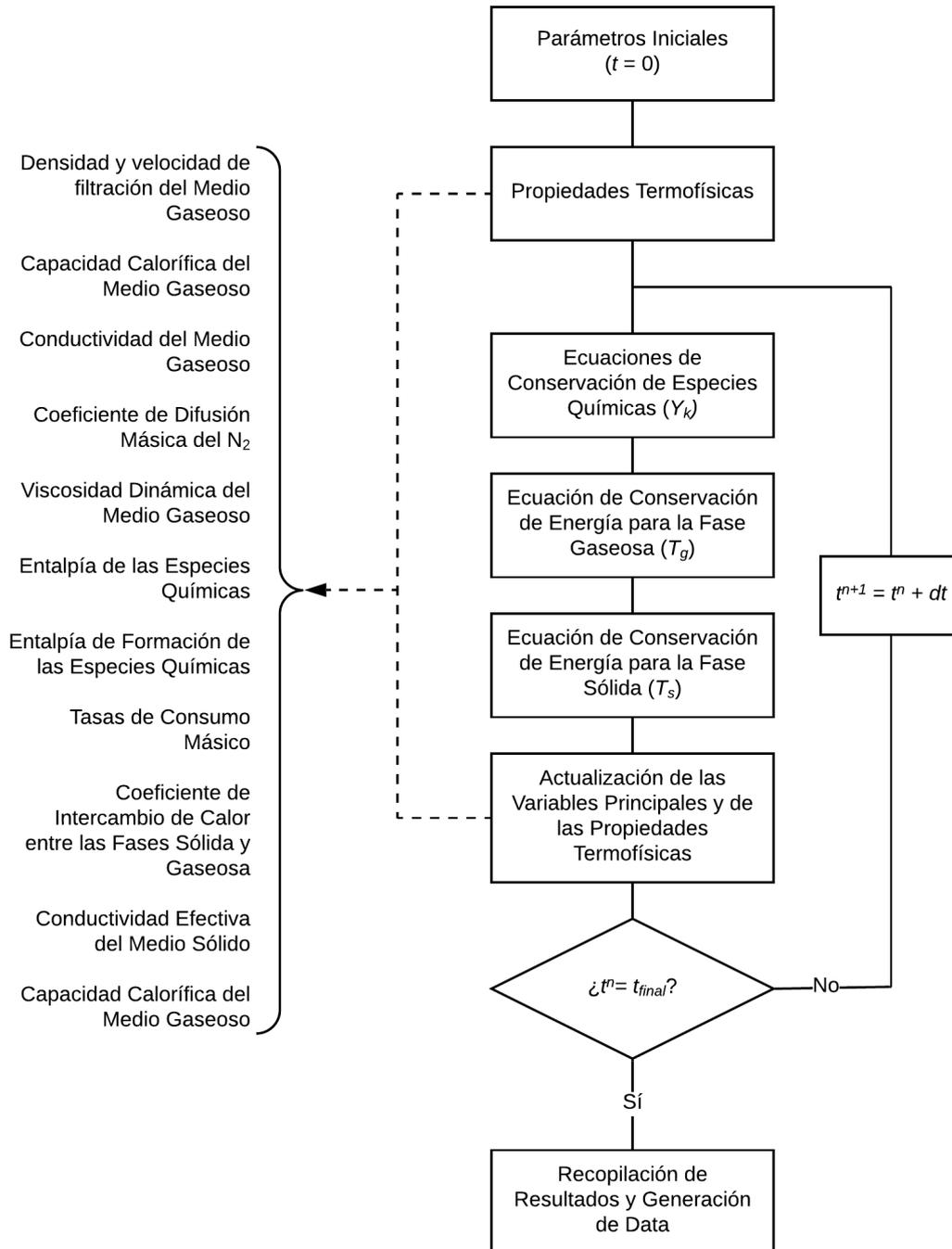
Más en detalle, dado que la cinética química postulada por Abou-Taouk et al [40] emplea pasos de tiempo con orden de magnitud más bajos que los microsegundos ( $\Delta t < 10^{-6}$ ), y considerando estabilidad de cómputo y tiempos de simulación alrededor de los diez minutos, se decide utilizar un paso de tiempo igual a  $2.0E-6$  y un coeficiente de relajación  $\alpha_g$  de 0.8 para el cálculo de la temperatura de la fase gaseosa (Ecuación (5.1.1)). Esto permite una estabilización en la resolución de las ecuaciones de conservación referentes al medio gaseoso, y que se justifica al tener un proceso transiente que llega a un punto pseudo-estacionario y al tener escalas de tiempo con mayor orden de magnitud al paso de tiempo ( $t_{\text{final}} \gg \Delta t$ ).

$$T_g^{n+1} = T_g^n + \alpha_g(T_g^* - T_g^n) \quad (5.1.1)$$

En la Ecuación (5.1.1),  $T_g^n$  representa la temperatura del medio gaseoso en el paso de tiempo  $n$  y  $T_g^*$  representa la temperatura del medio gaseoso después de haber resuelto la ecuación de conservación de energía del medio gaseoso. Esta expresión amortigua los errores resultantes de las inestabilidades presentes en el medio gaseoso, y por ende permite el cómputo estable del código.

El dominio espacial escogido corresponde a cien veces el radio de la partícula constituyente ( $L = 0.28$  m) y un paso espacial de 0.1 mm, teniendo así 2800 nodos espaciales en total. Cabe mencionar que con los pasos espacial y temporal se logra la independencia de malla.

De igual manera, considerando los altos tiempos de cálculo, y la independencia de cómputo de las ecuaciones de conservación y las propiedades termofísicas, se implementa en el código rutinas MPI (Message Passing Interface) para realizar cómputos en paralelo, reduciendo así notoriamente los tiempos de cálculo.



**Figura 5.1:** Diagrama de flujo general del código. Las variables principales son  $t$ ,  $Y_k$ ,  $T_g$  y  $T_s$ .

El código se implementa en el clúster de alto rendimiento (HPC Cluster) del Centro Regional de Informática de Erlangen (RRZE, por sus siglas en alemán) perteneciente a la

Friedrich Alexander Universität Erlangen-Nürnberg, en Erlangen, Alemania. Para correr una simulación en el clúster, se ocupa un nodo independiente de cuatro procesadores en el servidor 'Woody'. Como es posible ocupar más de un nodo a la vez, se pueden hacer varias simulaciones con distintas configuraciones de manera simultánea. Por lo mismo, en vez de tener de modificar constantemente el código, se tiene un código madre el cual genera una cantidad definida de códigos con una cierta configuración para su implementación, reduciendo los tiempos de configuración, teniendo control total sobre los parámetros a modificar y evitando así errores de programación.

Una vez que termina el computo de la simulación, el código genera tres diferentes archivos que almacenan los resultados obtenidos. El primero de ellos almacena las variables principales ( $Y_k$ ,  $T_s$  y  $T_g$ ) en el último paso de tiempo iterado, lo cual representa una foto del reactor al final de la simulación; el segundo archivo presenta las concentraciones en base másica y volumétrica de las especies químicas al final del reactor al final de la simulación, y el último archivo muestra las temperaturas máximas de ambas fases y su posición en el reactor, además de la variaciones de monóxido de carbono y de hidrógeno en concentraciones másicas al final del reactor, a lo largo del tiempo simulado.

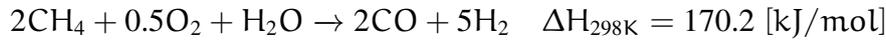
Estos archivos son leídos por una rutina escrita en Python (Anexo D), a modo de procesar las variables principales, calcular la velocidad de propagación del frente de combustión, estimar las tendencias de convergencia y de estabilidad.

Una simulación se considera finalizada cuando alcanza un estado pseudo-estacionario, el cual se determina según los siguientes criterios de convergencia y estabilidad.

1. La variación de la temperatura máxima de la fase sólida de los últimos 45 s de simulación debe ser menor a 1.5 K
2. La tasa de convergencia de la temperatura del medio sólido debe ser menor a  $10^{-6}$  y no debe presentar tendencias ascendentes
3. La diferencia entre la posición de las temperaturas máximas de ambas fases debe ser constante
4. La temperatura de la fase gaseosa al final del reactor debe ser menor a 500 K

Los resultados a obtener y a analizar son las temperaturas máximas de ambas fases, la velocidad de propagación del frente de combustión, y las concentraciones de los gases productos en base volumétrica al final del reactor. Para premezclas ricas (relaciones de equivalencia mayores o igual a uno) se caracteriza el Syngas producido a partir de las concentraciones de hidrógeno y monóxido de carbono obtenidas, se calcula el yield

(rendimiento de generación de una especie química) de hidrógeno y monóxido de carbono (Ecuaciones (5.1.2) y (5.1.3), respectivamente) y la relación relación hidrógeno/monóxido de carbono presente (Ecuación (5.1.5)). El yield de hidrógeno y monóxido de carbono se calculan en base del reformado auto-térmico (reformado de vapor y oxidación parcial [45, 46]), el cual representa el máximo valor esperable. Sin embargo, para el caso de la combustión en medios porosos híbrido, el yield de monóxido de carbono se calcula respecto al flujo de moles disponibles (Ecuación (5.1.4)), al tener la influencia de carbono presente en combustible sólido, suponiendo que este se consume de manera completa en la zona de postcombustión [25].



$$\text{Yield}_{\text{H}_2} = 100 \frac{\text{H}_{2,\text{out}} \%_{\text{vol}}}{2.5\text{CH}_{4,\text{in}} \%_{\text{vol}}} [\%] \quad (5.1.2)$$

$$\text{Yield}_{\text{CO}} = 100 \frac{\text{CO}_{\text{out}} \%_{\text{vol}}}{\text{CH}_{4,\text{in}} \%_{\text{vol}}} [\%] \quad (\text{Inerte}) \quad (5.1.3)$$

$$\text{Yield}_{\text{CO}} = 100 \frac{\text{CO}_{\text{out}} \%_{\text{vol}} \cdot u_{\text{out}} \rho_{\text{CO}} / W_{\text{CO}}}{\text{CH}_{4,\text{in}} \%_{\text{vol}} \cdot u_{\text{in}} \rho_{\text{CH}_4} / W_{\text{CH}_4} + v_{\text{fc}} \gamma_o (1 - \epsilon) \rho_{\text{C}} / W_{\text{C}}} [\%] \quad (\text{Híbrido}) \quad (5.1.4)$$

$$\text{H}_2/\text{CO} = \frac{\text{H}_{2,\text{out}} \%_{\text{vol}}}{\text{CO}_{\text{out}} \%_{\text{vol}}} [-] \quad (5.1.5)$$

## 5.2. Combustión en medios porosos inertes

El primer acercamiento con el modelo es bajo combustión en medios porosos inertes. Para poder validar el modelo con los resultados experimentales expuestos en [34], es necesario primeramente calibrar el modelo a manera de obtener resultados más representativos. La calibración toma en consideración la conductividad efectiva del medio sólido según un coeficiente de corrección  $r_s$ , tal y como se muestra en la Ecuación (5.2.1).

$$k_{s,\text{eff}}^* = r_s \cdot k_{s,\text{eff}} \quad (5.2.1)$$

Una vez calibrado el modelo y validado con los resultados experimentales presentes, se toman trece puntos entre las relaciones de equivalencia 0.4 y 1.6 con el fin de hacer un barrido entre mezclas ricas y pobres, y así contrastar resultados entre el uso entre esferas

huecas y sólidas.

Los parámetros operacionales para la calibración, la validación y las simulaciones en el rango de equivalencia ya mencionado siguen las características del trabajo experimental expuesto al inicio de esta sección [34]. Más en detalle, la partícula constituyente considera un diámetro de 5.6 mm para las esferas huecas una relación geométrica  $h/r_p$  igual a 0.25 y se considera metano puro premezclado con aire ingresando al reactor a temperatura ambiente.

Cabe mencionar que el trabajo experimental [34] presenta en el caso HS, esferas huecas de diámetros entre 3.5 y 5.5 mm con relación geométrica desconocida, por lo cual es esperable tener diferencias representativas.

El código madre para el modelo de combustión en medios porosos inertes que considera tanto esferas huecas como sólidas se denomina 'GET\_MPI.f90', el cual se encuentre adjunto en el Anexo E.

### 5.3. Combustión en medios porosos híbridos

Una vez calibrado y validado el modelo para la combustión en medios porosos inertes, pasa a ser turno del modelo para la combustión en medios porosos híbridos.

Al igual que en la sección anterior, primeramente este modelo se valida con los resultados experimentales disponibles [34]. Aquí se tiene presente una relación de equivalencia fijo en el punto estequiométrico y se hace variar la concentración volumétrica inicial del combustible sólido en medio sólido desde 0 a 70 %, manteniendo inalterables los otros parámetros ya mencionados. Al igual que en el caso de la combustión en medios porosos inertes, en el caso HS se esperan tener diferencias representativas por las razones ya mencionadas anteriormente.

Posterior a la validación, se presenta un estudio numérico que considera tres relaciones de equivalencia: 1.0, 1.3 y 1.6, cada una con 7 concentraciones volumétricas iniciales del combustible sólido desde 10 a 70 %.

El código madre para el modelo de combustión en medios porosos híbrido que considera tanto esferas huecas como sólida, se denomina 'GET\_MPH.f90', el cual se encuentre adjunto en el Anexo F.

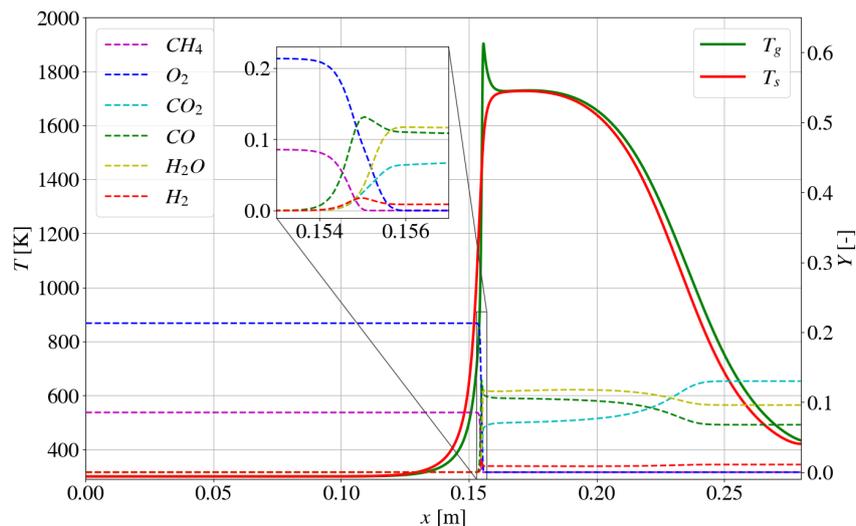
---

## Capítulo 6

### Resultados y análisis

Primeramente se muestran los resultados de una simulación en particular a modo de preámbulo, para posteriormente ver los resultados del modelo de combustión en medios porosos inertes, y finalmente los resultados de la combustión en medios porosos híbridos. En estas dos secciones se presentan las temperaturas máximas de las fases, velocidades del frente de combustión, concentraciones de los gases producto y características del gas de síntesis.

La Figura 6.1 señala los perfiles térmicos y de concentraciones dentro de un reactor de medios porosos inerte con esferas huecas, para una relación de equivalencia de 1.6 y nueve minutos de simulación.



**Figura 6.1:** Perfil térmico de la fase gaseosa y sólida, en conjunto con el perfil de concentraciones en base másica a lo largo del reactor. Combustión en medio poroso inerte con esferas huecas a  $\phi=1.6$  y a nueve minutos de simulación.

Aquí cabe señalar que la premezcla aire-metano hace ingreso al reactor en la posición  $x = 0$ , al lado izquierdo de la figura, con dirección hacia la derecha. Siendo así, se puede apreciar claramente como el perfil térmico de la fase sólida entrega calor a la fase gaseosa antes de entrar a la zona de combustión. Esta zona de combustión se observa en el cuadro ampliado en donde se ilustran las concentraciones en base másica de las especies químicas, se estima que esta zona de combustión posee una longitud aproximada de 2 milímetros para este caso en particular. De igual manera, en esta zona la fase gaseosa muestra su peak de temperatura para luego bajar a la misma temperatura que la fase sólida. Posterior a la zona de combustión, los gases siguen reaccionando hasta encontrarse en equilibrio ya al final del reactor ( $x \approx 0.24$  m), cuando las temperaturas alcanzan los 850 K aproximadamente.

## 6.1. Combustión en medios porosos inertes

Todas las simulaciones realizadas toman en consideración un tiempo simulado de 9 minutos, cumpliéndose en este punto todos los criterios de convergencia señalados. Para la validación del modelo para la combustión en medios porosos inertes se calibra la conductividad efectiva con un coeficiente de corrección. Después de probar diferentes coeficientes de corrección entre 1.0 y 0.06, el mejor valor encontrado es  $r_s = 0.08$ . Este valor entrega los resultados más representativos en comparación con los datos experimentales, tal y como se muestra en la Figura 6.2. Cabe mencionar que este coeficiente se mantiene fijo en cada una de las simulaciones realizadas y esta considerado en todos resultados expuestos en el presente trabajo.

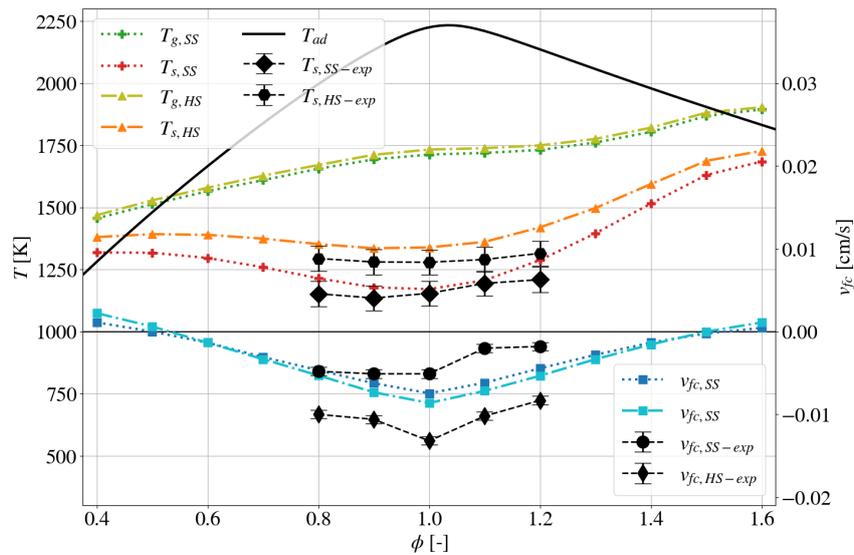
Más en detalle, a medida que se fijan coeficientes de correcciones altos (por ejemplo, mayores a 0.08) la temperatura máxima de ambos medios descienden y la velocidad de propagación del frente de combustión aumenta, y viceversa, si este coeficiente de corrección se reduce, las temperaturas máximas de ambas fases tienden a aumentar reduciéndose al mismo tiempo la velocidad de propagación del frente de combustión, tal como se aprecia en el Cuadro 6.1. Esto se justifica al considerar que mientras más bajo sea la conductividad efectiva del medio sólido, la difusión térmica se reduce, permitiendo una mayor acumulación de calor, y por ende se presentan mayores temperaturas en el medio sólido. Por otra parte la fase gaseosa, dado los mayores gradientes de temperatura en la fase sólida, más energía recibe de parte de esta fase antes de que la combustión se realice completamente, presentando peaks de temperatura más altos en la fase gaseosa, y al mismo tiempo se desacelera la velocidad del frente de combustión al restringir la difusividad térmica del medio sólido, el cual es el único agente estabilizador y factor de

ignición en la combustión filtrada.

**Cuadro 6.1:** Variación de las temperaturas máximas y la velocidad de propagación del frente de combustión según coeficiente de corrección para la conductividad efectiva del medio sólido.

$r_s$	$T_g$ [K]	$T_s$ [K]	$v_{fc}$ [cm/s]
0.10	1709.10	1119.22	-0.008476
0.09	1710.98	1172.32	-0.007817
0.08	1712.72	1183.94	-0.007217
0.07	1715.48	1204.46	-0.006889

En la Figura 6.2 se aprecian las temperaturas máximas de ambas fases y las velocidades de propagación, considerando tanto esferas huecas como sólidas. Adicionalmente se exponen los resultados experimentales y la temperatura de la llama adiabática del metano a modo de referencia, la cual es calculada a partir del software Cantera en combinación con GRI-MECH 3.0 Chimestry [41].



**Figura 6.2:** Temperaturas máximas de las fases sólida y gaseosa, y velocidades de propagación del frente de combustión según relación de equivalencia, tanto para esferas huecas como sólidas. Se adjunta la temperatura de llama adiabática del metano ( $T_{ad}$ ) como referencia. Resultados experimentales presentan el subíndice  $-exp$ .

Tomando en consideración las temperaturas máximas del medio sólido, los resultados numéricos concuerdan con los resultados experimentales, encontrándose los puntos numéricos dentro de la barra de error superior de los puntos experimentales. Se observa claramente que las temperaturas HS son superiores a las temperaturas en el caso SS a lo largo del rango de relación de equivalencia expuesto, presentándose la máxima

diferencia alrededor del punto estequiométrico. Las menores temperaturas para ambos casos se presentan cerca del punto estequiométrico, pero a medida que aumenta la relación de equivalencia a partir del punto estequiométrico, las temperaturas para ambos casos aumentan y tienden a acercarse, ocurriendo lo mismo para las relaciones de equivalencia menores a uno, pero a menores temperaturas.

Por otro lado, las temperaturas máximas del medio gaseoso no presentan diferencias tan notables como en el caso del medio sólido, en promedio la diferencia entre el caso HS y SS son 20 K, siendo la temperatura de la fase gaseosa para el caso HS mayor en todo el rango de relación de equivalencia expuesto. Ambas temperaturas tienden a aumentar a medida que va aumentando la relación de equivalencia, y esto se debe principalmente a la reducción de las concentraciones de  $N_2$  a medida que aumenta la relación de equivalencia.

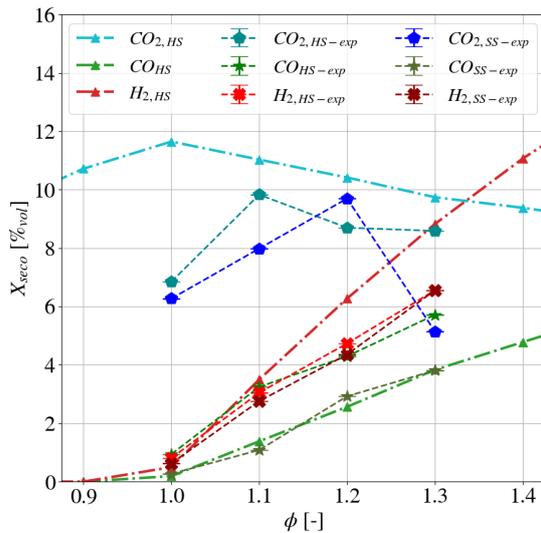
Considerando ahora las velocidades de propagación del frente de combustión, entre los resultados experimentales y numéricos no existe una clara concordancia. Esto se debe principalmente a la dificultad en la obtención de este resultado tanto experimental como numéricamente. Sin embargo, los resultados numéricos y experimentales señalan que en términos absolutos, la velocidad de propagación del frente de combustión para el caso HS es mayor que el caso SS. Las tendencias que presenta el modelo concuerdan con la teoría señalando las zonas sub- y superadibáticas. Cuando las velocidades de propagación pasan de aguas arriba a aguas abajo (vale decir, de valores negativos a positivos), las temperaturas de los medios gaseoso y sólido pasan a superar la temperatura de llama adiabática del metano (línea continua negra), a partir de estos puntos de empiezan las zonas superadiabáticas, que en este caso se representan en dos secciones, la primera para  $\phi$  menores a 0.6, y la segunda para  $\phi$  mayores a 1.4.

Las concentraciones de los gases producto en base volumétrica se pueden apreciar en las Figuras 6.3 y 6.4. La Figura 6.3 presenta los resultados numéricos y experimentales en base seca (sin considerar las concentraciones de vapor de agua), mientras que la Figura 6.4 expone únicamente resultados numéricos a lo largo del rango de relación de equivalencia discutido en esta sección.

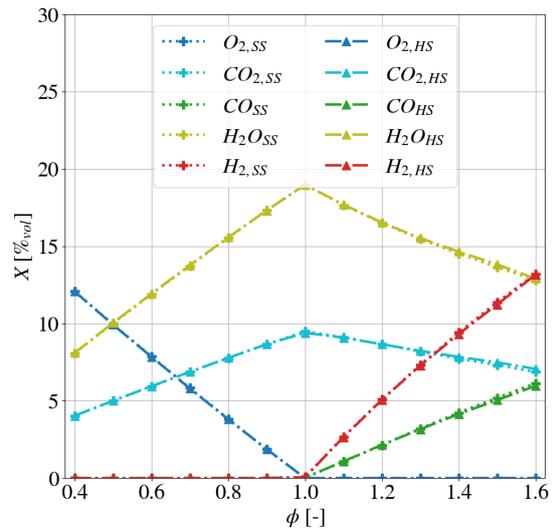
Considerando las concentraciones de los gases producto en base volumétrica seca, los resultados numéricos y experimentales presentan clara concordancia. Ambos resultados exponen que a medida que aumenta la relación de equivalencia desde el punto estequiométrico, las concentraciones de hidrógeno y monóxido de carbono aumentan.

Ahora considerando netamente los resultados numéricos a lo largo del rango de relación equivalencia, en la Figura 6.4 se pueden apreciar que las concentraciones de los gases productos concuerdan con la teoría tanto para mezclas ricas, como para mezclas pobres. Para mezclas ricas existen concentraciones considerables de hidrógeno

y monóxido de carbono que van aumentando a medida que aumenta la relación de equivalencia desde el punto estequiométrico, mientras que para mezclas pobres, las concentraciones de oxígeno aumentan a medida que se reduce la relación de equivalencia desde el punto estequiométrico. En el caso de las concentraciones de vapor de agua y dióxido de carbono, estos encuentran su peak en el punto estequiométrico. La diferencia entre el uso de esferas huecas y esferas sólida se hace únicamente perceptible para relaciones de equivalencia altos, con una diferencia aproximadamente de 0.5 %.



**Figura 6.3:** Concentraciones de los gases producto en base seca. Comparación entre resultados numéricos del caso HS y resultados experimentales.



**Figura 6.4:** Concentraciones de los gases producto. Comparación numérica entre el caso HS y el caso SS.

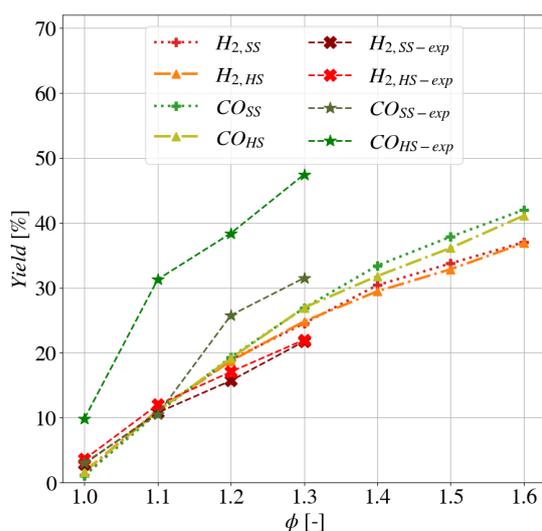
En cuanto a las características del gas de síntesis, los yields de hidrógeno y monóxido de carbono se ilustran en la Figura 6.5, mientras que la relación  $H_2/CO$  se expone en la Figura 6.6.

Los rendimientos de generación de especie (yield) en general tienden a crecer a medida que aumenta la relación de equivalencia. Tanto para resultados experimentales como numéricos, el yield de monóxido de carbono tiende a ser más alto que el yield de hidrógeno. Los resultados numéricos señalan que no hay diferencias sustanciales en el uso de esferas huecas respecto a las esferas sólidas, y las máximas diferencias entre el caso HS y SS en resultados numéricos se encuentran en las relaciones de equivalencia 1.4 y 1.5.

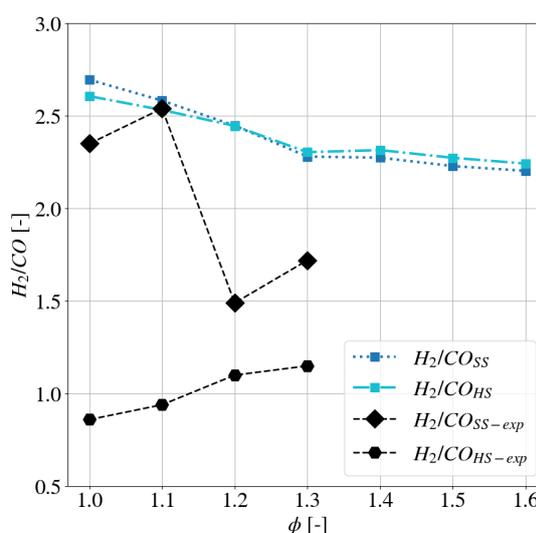
La relación  $H_2/CO$  presente en la Figura 6.6, muestra grandes diferencias entre los resultados experimentales y numéricos, debido principalmente a las bajas concentraciones

de hidrógeno y monóxido de carbono para relaciones de equivalencia cercanas al punto estequiométrico, lo cual amplifica las diferencia entre las relaciones de  $H_2/CO$ .

Los resultados numéricos señalan que la relación decrece gradualmente con el aumento de la relación de equivalencia. Para puntos cercanos al punto estequiométrico la relación  $H_2/CO$  con el uso de esferas sólidas tiende a ser mayor que con el uso de esferas huecas, pero para relaciones de equivalencia mayores a 1.2, el uso las esferas huecas presentan mayores índices de  $H_2/CO$ .



**Figura 6.5:** Yields del hidrógeno y del monóxido de carbono para relaciones de equivalencia mayores o iguales al punto estequiométrico.



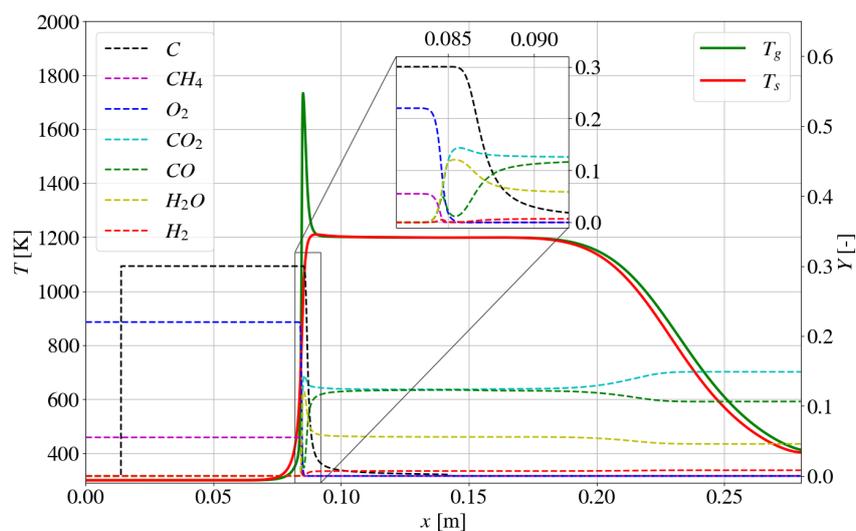
**Figura 6.6:** Relación  $H_2/CO$  según relación de equivalencia.

## 6.2. Combustión en medios porosos híbridos

Esta sección se divide en dos partes. La primera compara los resultados numéricos con los resultados experimentales obtenidos en [34], para luego pasar a la segunda parte que trata de un estudio netamente numérico. En este caso, todas las simulaciones realizadas terminaron a un tiempo de simulación igual a 10 minutos, a excepción del caso SS con  $\phi = 1.6$ , en donde se simularon 12.5 minutos.

A modo de preámbulo, se presenta la Figura 6.7 que muestra los perfiles térmicos y las concentraciones de las especies químicas a lo largo del reactor luego de diez minutos de simulación.

Para una relación de equivalencia igual la unidad, el frente de combustión se mueve



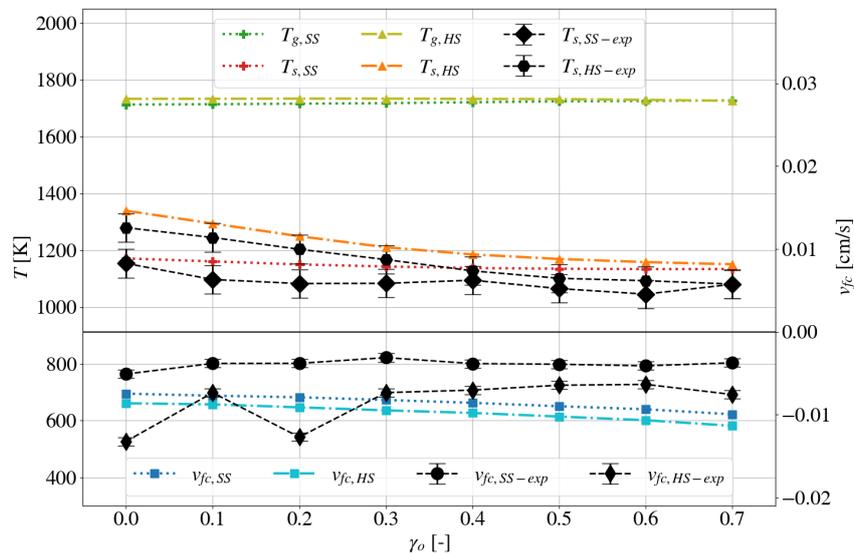
**Figura 6.7:** Perfil térmico de la fase gaseosa y sólida, en conjunto con el perfil de concentraciones en base másica para la mezcla de gases y en base volumétrica para el combustible sólido, a lo largo del reactor a diez minutos de simulación. Combustión en medio poroso híbrido con esferas huecas a  $\phi=1.0$ , fracción volumétrica inicial del combustible sólido de 0.3.

aguas arriba, vale decir, en contra la dirección del flujo de premezcla, y esto en la Figura 6.7 se representa con la propagación del frente de combustión desde el lado derecho hacia el izquierdo. Siendo así, a medida que el frente de combustión va avanzando (peak de temperatura del medio gaseoso), la temperatura del medio sólido aumenta y queda estabilizada alrededor de los 1200 K. A diferencia de la combustión inerte, el combustible sólido influye en las concentraciones del medio en dos zonas: En la zona de combustión y en la zona postcombustión. En la zona de combustión, el flujo de calor desde la fase gaseosa hacia la fase sólida genera un aumento de temperatura en este último, el cual permite la reacción temprana del combustible sólido y posteriormente, el combustible sólido restante sigue reaccionando con los gases producto de la combustión gracias a la inercia térmica del medio sólido. En este caso, gran parte del combustible sólido presente reacciona en la zona de combustión, y la estabilización de reacciones se da al final del reactor (lado izquierdo) con temperaturas menores a 800 K.

### 6.2.1. Validación del modelo

Aquí se contrastan los resultados experimentales con los numéricos, para una relación de equivalencia fija igual al punto estequiométrico y variando la concentración volumétrica inicial del combustible sólido en la zona híbrida en medio sólido ( $\gamma_o$ ).

Las temperaturas máximas de las fases y las velocidades de propagación del frente de combustión se presentan en la Figura 6.8. Tomando en consideración las temperaturas máximas, existe gran concordancia entre los resultados numéricos y experimentales, ambos demuestran que a medida que aumenta la fracción volumétrica inicial del combustible sólido, tanto para el caso HS como para el SS, la temperatura máxima del medio sólido tiende a descender, de igual manera, a medida que  $\gamma_o$  se incrementa, la diferencia entre las temperaturas máximas de los casos HS y SS tiende a reducirse hasta prácticamente sobrelaparse ambas curvas. Esto responde a que a medida que aumenta  $\gamma_o$ , el consumo de energía de las reacciones endotérmicas se incrementa, reduciendo la temperatura de equilibrio entre la fase sólida y gaseosa, y a su vez la presencia e influencia del medio sólido inerte se reduce.



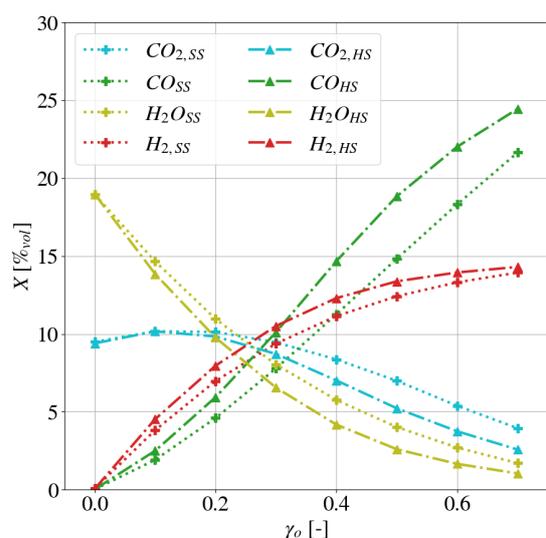
**Figura 6.8:** Temperaturas máximas de las fases sólida y gaseosa, y velocidades de propagación del frente de combustión según fracción másica inicial del combustible sólido, para esferas huecas y sólidas. Resultados experimentales presentan el sufijo *-exp*.

Por otro lado, se puede observar que no existe grandes variaciones en la temperatura de la fase gaseosa respecto a  $\gamma_o$ . Para ambos casos (HS y SS) la temperatura de la fase gaseosa tiende a mantenerse constante, y ambas curvas tienden a sobreponerse a medida que aumenta la fracción volumétrica inicial del combustible sólido.

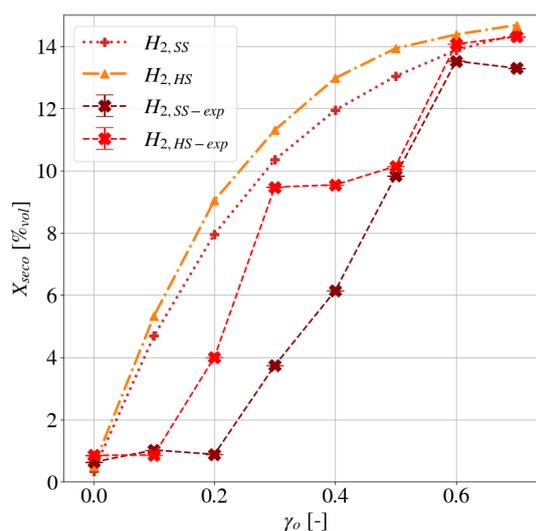
Las velocidades de propagación del frente de combustión presentan discrepancias entre los resultados numéricos y experimentales. Para el caso numérico, a medida que aumenta  $\gamma_o$  tiende a aumentar la velocidad de propagación, mientras que para el caso experimental, estas tienden a disminuir. En el caso numérico, esto se debe principalmente a que el calor específico del combustible sólido es más bajo comparado con el de la

alúmina, siendo más fácil calentar el medio sólido en la zona de combustión, y por tanto, más fácil es la propagación del frente de llama.

Ahora tomando en consideración las concentraciones de los gases producto, las concentraciones volumétricas de los resultados numéricos se presenta en la Figura 6.9, mientras que el contraste entre los resultados numéricos y experimentales se presentan en las Figuras 6.10, 6.11 y 6.12, en donde se exponen las concentraciones volumétricas en base seca.



**Figura 6.9:** Concentraciones volumétricas de los gases producto, según fracción volumétrica inicial del combustible sólido. Resultados numéricos.

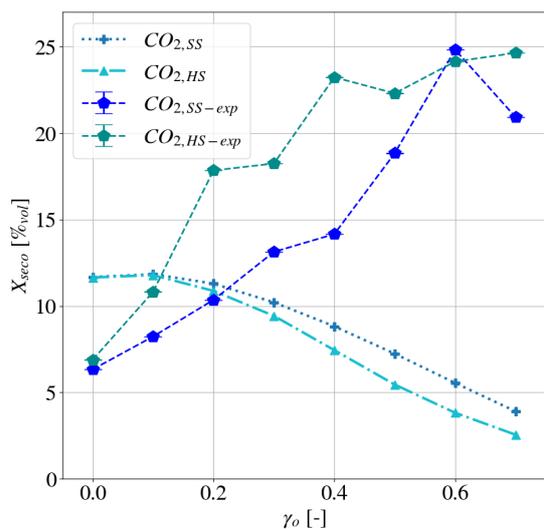


**Figura 6.10:** Concentración volumétrica en base seca para el hidrógeno, según fracción volumétrica inicial del combustible sólido.

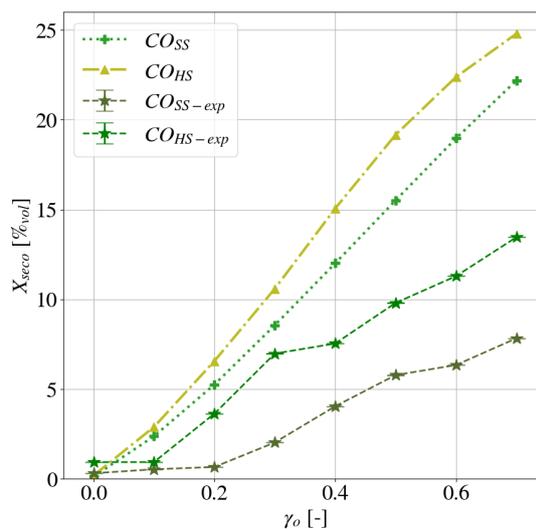
Considerando netamente los resultados numéricos, como se expone en la Figura 6.9, para ambos casos (HS y SS) a medida que aumenta  $\gamma_o$ , las concentraciones de dióxido de carbono y vapor de agua disminuyen, mientras que las concentraciones de hidrógeno y monóxido de carbono aumentan. Existe una significativa diferencia entre el uso de esferas huecas respecto a las esferas sólidas, las concentraciones de hidrógeno y monóxido de carbono son mayores en el caso HS, sin embargo para  $\gamma_o$  altos, las diferencias entre las concentraciones de hidrógeno de ambos casos tienden a reducirse.

Contrastando a continuación los resultados numéricos y experimentales según concentraciones volumétricas en base seca, las concentraciones de hidrógeno presentan clara concordancia presentando ambos resultados la misma tendencia con puntos sobrepuestos tanto a bajos como altos  $\gamma_o$ , ambos resultados señalan que existe una mayor presencia de hidrógeno para el caso HS. En el caso numérico, la máxima diferencia

entre el caso HS y SS es de 1 % para un  $\gamma_o$  de 0.4. Las concentraciones de dióxido de carbono presentan diferentes tendencias, aquí los resultados numéricos señalan que las concentraciones de  $\text{CO}_2$  son menores para el caso HS, lo cual concuerda con las concentraciones de monóxido de carbono, siendo mayores de igual manera para el caso HS. Para el CO, las tendencias entre los resultados numéricos y experimentales exponen similitudes de manera cualitativa.



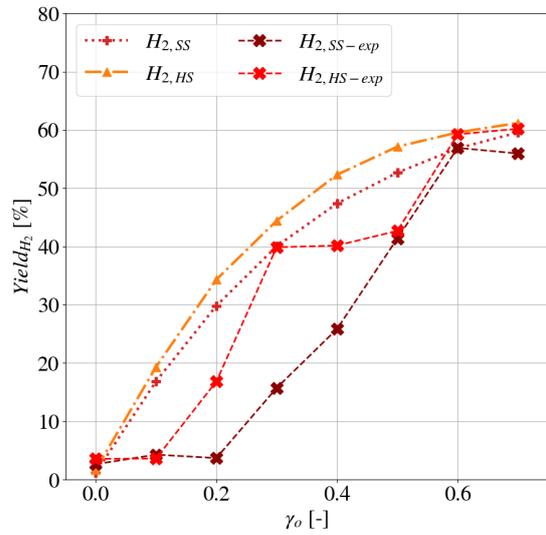
**Figura 6.11:** Concentración volumétrica en base seca para el dióxido de carbono, según fracción volumétrica inicial del combustible sólido.



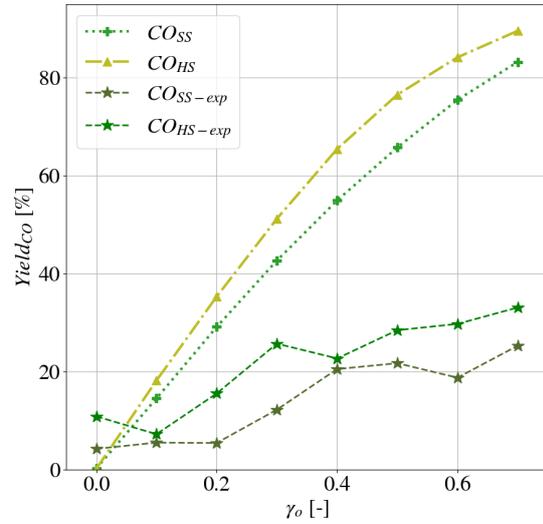
**Figura 6.12:** Concentración volumétrica en base seca para el monóxido de carbono, según fracción volumétrica inicial del combustible sólido.

Tomando en consideración el rendimiento de generación de hidrógeno y de monóxido de carbono, estos se pueden apreciar en las Figuras 6.13 y 6.14, respectivamente. Ambos yields tienden a aumentar a medida que se incrementa el  $\gamma_o$  y es mayor en el caso HS. En el caso del hidrógeno, los resultados numéricos muestran similitudes y tendencias en concordancia con los resultados experimentales. Sin embargo, los resultados numéricos en el caso del monóxido de carbono tienden a alejarse de los resultados experimentales a medida que aumenta  $\gamma_o$ .

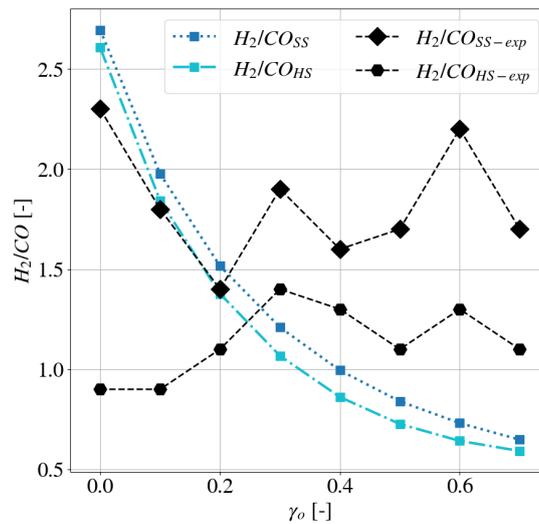
Por último, la relación  $\text{H}_2/\text{CO}$  es presentado en la Figura 6.15. Aquí los resultados numéricos señalan que a medida que aumenta  $\gamma_o$ , la relación disminuye, siendo ligeramente mayor para el caso SS. Esto responde a que las concentraciones de monóxido crecen a una mayor tasa respecto a las concentraciones de hidrógeno, siendo aún mayor en el caso HS.



**Figura 6.13:** Yield del hidrógeno según fracción volumétrica inicial del combustible sólido.



**Figura 6.14:** Yield del monóxido de carbono según fracción volumétrica inicial del combustible sólido.



**Figura 6.15:** Relación  $H_2/CO$  de carbono según fracción volumétrica inicial del combustible sólido.

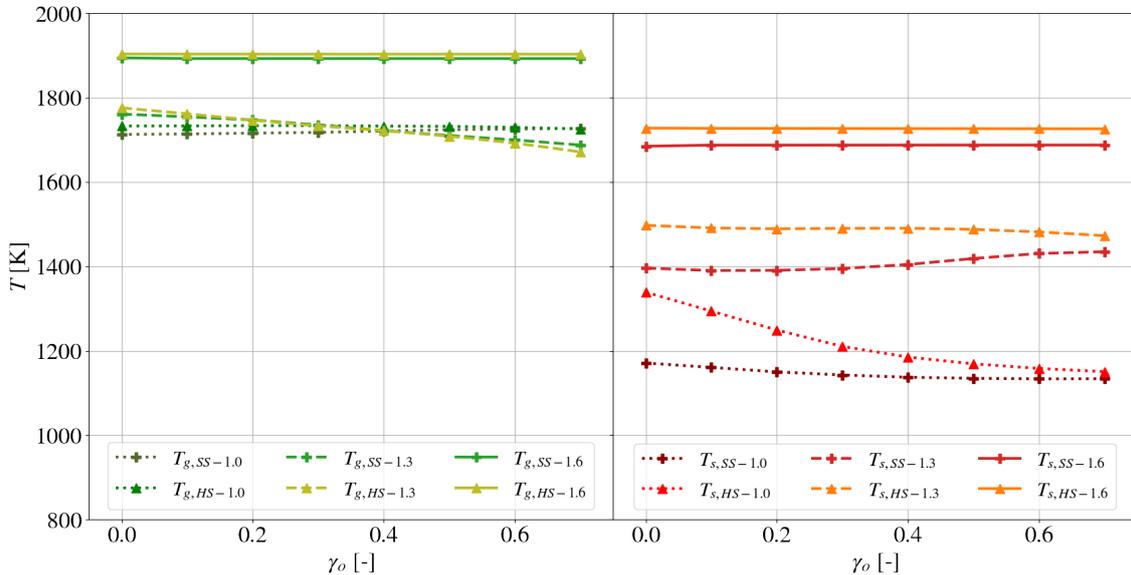
### 6.2.2. Estudio numérico

A continuación se presentan los resultados numéricos de las simulaciones realizadas variando tanto la concentración volumétrica inicial del combustible sólido, como la relación de equivalencia.

En las gráficas de esta sección, la relación de equivalencia se muestra en el subíndice del grupo de resultados correspondiente, por ejemplo, para el caso de la temperatura del medio gaseoso para el caso HS y para una relación de equivalencia igual a 1.6, este se denota  $T_{g,HS-1.6}$ .

Las temperaturas máximas de las fase gaseosa y sólida, y las velocidades de propagación del frente de combustión, se ilustran en las Figuras 6.16 y 6.17, respectivamente.

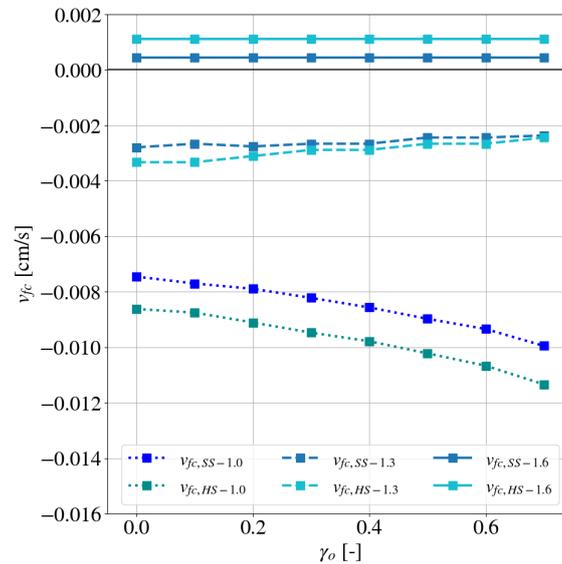
Tomando en primer lugar las temperaturas de la fase sólida, en general a medida que aumenta la relación de equivalencia, aumenta la temperatura máxima del medio sólido, siendo siempre mayor para el caso HS. Para  $\phi = 1.3$ , la diferencia entre las temperaturas se reduce a medida que aumenta  $\gamma_o$ , encontrándose en un punto medio, pero para  $\phi = 1.6$  las temperaturas se mantienen prácticamente inalterables rondando los 1700 K aproximadamente.



**Figura 6.16:** Temperaturas máximas de las fases gaseosa y sólida según  $\gamma_o$  y  $\phi$  (subíndice).

Por otro lado, las temperaturas de la fase gaseosa no presentan grandes diferencias entre HS y SS para todas las relaciones de equivalencia. En el punto estequiométrico, la temperaturas de ambos casos tienden a encontrarse a medida que aumenta  $\gamma_o$ , mientras

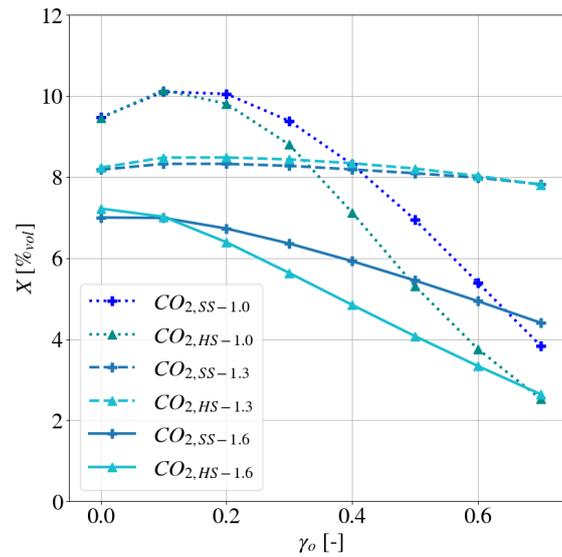
que para  $\phi = 1.3$  la temperatura de la mezcla de gases tiende a disminuir a medida que aumenta  $\gamma_o$ . Para  $\phi = 1.6$  las temperaturas se mantienen constante alcanzando los 1900 K aproximadamente.



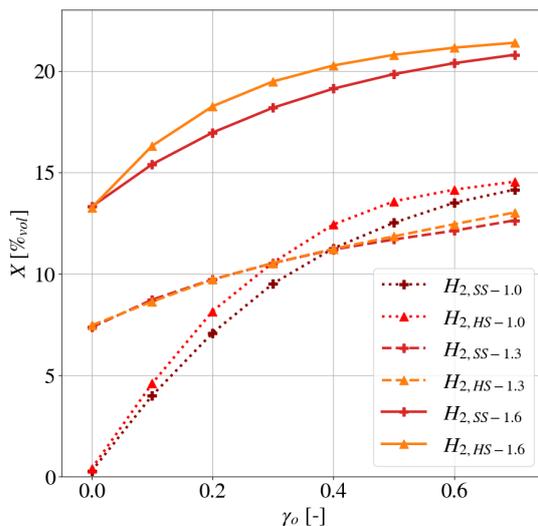
**Figura 6.17:** Velocidades de propagación del frente de combustión según  $\gamma_o$  y  $\phi$  (subíndice).

Considerando las velocidades de propagación del frente de combustión, a medida que aumenta la relación de equivalencia, la dirección del frente de combustión cambia de aguas arriba (contra el flujo de premezcla) a aguas abajo (a favor del flujo de premezcla). En el punto estequiométrico, a medida que aumenta  $\gamma_o$ , la velocidad de propagación se incrementa, mientras que para  $\phi = 1.3$ , la velocidad tiende a disminuir levemente. Para  $\phi = 1.6$  la velocidad se mantiene constante independiente de  $\gamma_o$ . En términos absolutos, la velocidad de propagación del frente de combustión es mayor para el caso HS, presentándose la mayor diferencia respecto al caso SS en el punto estequiométrico.

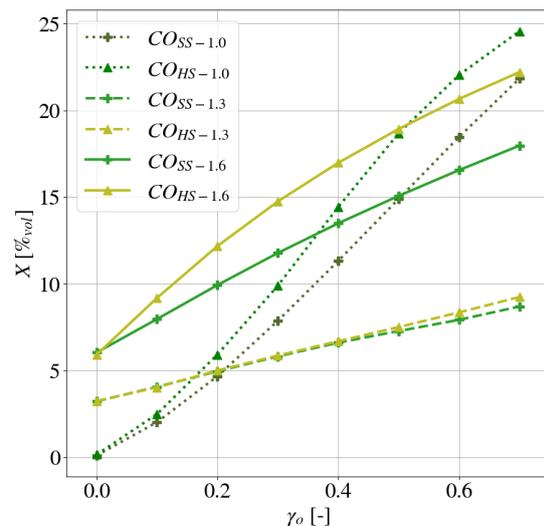
Las concentraciones de los gases producto se exponen en las Figuras 6.18, 6.19 y 6.20. Considerando las concentraciones del dióxido de carbono, para una relación de equivalencia igual 1.3, estas tienden a situarse alrededor de los 8% $_{vol}$  sin presentar mayores diferencias entre el caso HS y SS, mientras que para  $\phi = 1.6$  las concentraciones de dióxido carbono disminuyen a medida que se incrementa  $\gamma_o$ . En esta relación de equivalencia, para  $\gamma_o$  mayores o iguales a 0.1, las concentraciones de  $CO_2$  para el caso HS son menores al caso SS, y su diferencia tiende a crecer a medida que aumenta la concentración volumétrica inicial del combustible sólido.



**Figura 6.18:** Concentración volumétrica del dióxido de carbono según  $\gamma_o$  y  $\phi$  (subíndice).



**Figura 6.19:** Concentración volumétrica del hidrógeno según  $\gamma_o$  y  $\phi$  (subíndice).

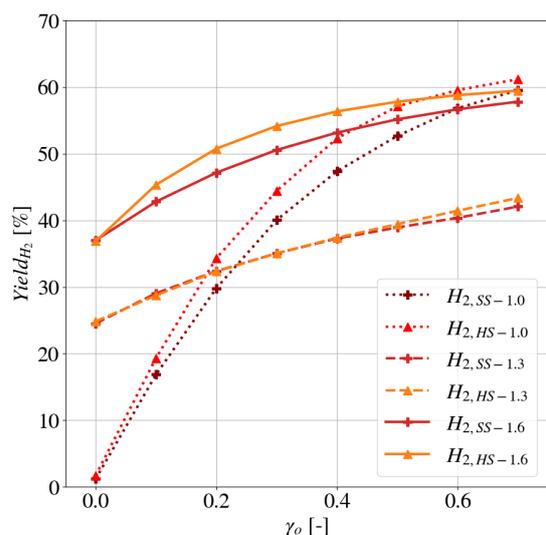


**Figura 6.20:** Concentración volumétrica del monóxido de carbono según  $\gamma_o$  y  $\phi$  (subíndice).

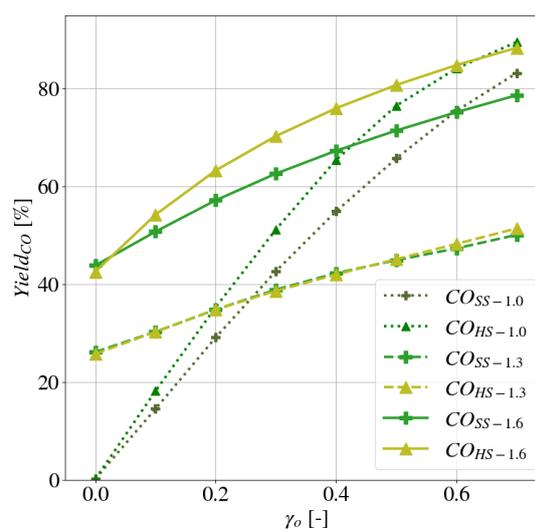
Por otro lado, las concentraciones del monóxido de carbono tienden a aumentar para todas las relaciones de equivalencia. Para  $\phi = 1.3$ , las concentraciones suben paulatinamente, no evidenciándose mayores diferencias entre los casos HS y SS. No obstante, para  $\phi = 1.6$  existe una clara diferencia entre los casos, en donde HS presenta valores notoriamente mayores al caso SS. Para  $\gamma_o$  bajos, la relación de equivalencia

igual a 1.6 presenta los valores más altos, pero a medida que aumenta  $\gamma_o$ , la relación de equivalencia igual al punto estequiométrico presenta los mayores valores.

En caso de las concentraciones de hidrógeno, todas las relaciones de equivalencia muestran un aumento de las concentraciones de hidrógeno a medida que aumenta  $\gamma_o$ . Para  $\phi = 1.3$  no se presentan mayores diferencias entre el caso HS y SS, pero para el  $\phi = 1.6$  el caso HS presenta los mayores valores dentro de las tres relaciones de equivalencia.



**Figura 6.21:** Yield del hidrógeno según  $\gamma_o$  y  $\phi$  (subíndice).



**Figura 6.22:** Yield del monóxido de carbono según  $\gamma_o$  y  $\phi$  (subíndice).

En cuanto a la caracterización del gas de síntesis generado, los yields del hidrógeno y del monóxido de carbono se encuentran en las Figuras 6.21 y 6.22, respectivamente, mientras que la relación  $H_2/CO$  se expone en la Figura 6.23.

Independiente de la relación de equivalencia, los rendimientos de generación de hidrógeno aumentan a medida que aumenta  $\gamma_o$ , y es siempre mayor en el caso HS. Para  $\phi = 1.3$  no existe grandes diferencias en el uso de esferas huecas respecto al uso de esferas sólidas, pero para  $\phi = 1.6$  se hace clara una diferencia ya para bajos  $\gamma_o$ . Los resultados indican que para  $\gamma_o$  bajos, la relación de equivalencia  $\phi = 1.6$  presenta las tasas de yield más altas, pero para los  $\gamma_o$ , los rendimientos de generación de esta relación de equivalencia se sobreponen con los del punto estequiométrico, rondando el 60 %.

Los resultados del yield de monóxido de carbono presenta resultados análogos al de hidrógeno. Los rendimientos más altos los presenta la relación de equivalencia igual a 1.6, pero para  $\gamma_o$  altos, estos rendimientos se sobrelapan con los resultados para  $\phi = 1$ , aproximadamente a 80 %.

Por otro lado, la relación  $H_2/CO$  expone que en todas las relaciones de equivalencia el caso HS presenta los menores índices respecto al caso SS. En general, la relación de equivalencia  $\phi = 1.3$  presenta los índices más altos, alcanzando un valor aproximado de 1.5 para  $\gamma_o$  altos, mientras que para  $\phi = 1.6$ , los resultados bordean la unidad, para esta relación de equivalencia la diferencia entre los casos HS y SS se hace más evidente.

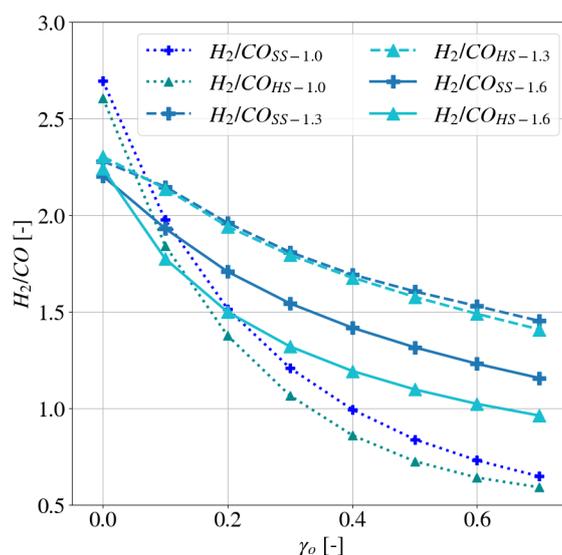


Figura 6.23: Relación  $H_2/CO$  según  $\gamma_o$  y  $\phi$  (subíndice).

### 6.3. Análisis de resultados

En esta sección se discute de manera general los resultados obtenidos, analizando primero las características del modelo en sí, para luego poner en tema el efecto térmico del uso de esferas huecas para la producción de hidrógeno y gas de síntesis.

Tal como se explica en la sección de metodología, la variabilidad que presentan en general los datos experimentales en este campo de estudios es alta, por lo cual es pertinente tomar la tendencia de los resultados experimentales, considerando el tipo de reactores, en especial en el caso de los reactores híbridos.

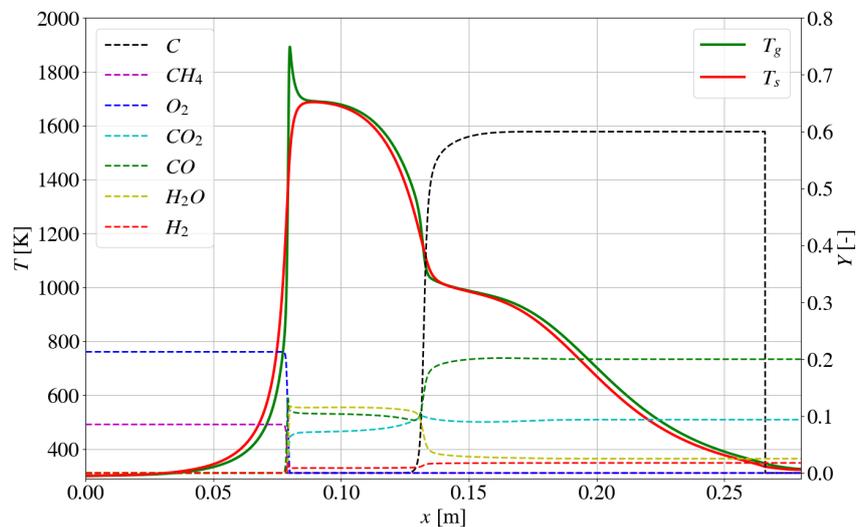
Dado lo anterior, es posible señalar que el modelo expuesto en el presente trabajo demuestra gran concordancia con los resultados experimentales, bajo las distintas configuraciones.

Las temperaturas máximas de la fase sólida obtenidas concuerdan con la teoría y presentan buen contraste con los resultados experimentales, lo cual da base para poder validar las temperaturas de la fase gaseosa obtenidas numéricamente. En general, en los

estudios experimentales los regímenes sub- y superdiabáticos se logran distinguir por la dirección de propagación del frente de combustión, desconociendo la temperatura peak del frente en la fase gaseosa. Dicho eso, los resultados numéricos permiten también corroborar las temperaturas de la fase gaseosa, dado que en los puntos de estancamiento del frente de combustión ( $v_{fc} = 0$ ) las temperaturas de la fase gaseosa se igualan con la temperatura de la llama adiabática.

Debido a la reducida cantidad de nodos espaciales (gran paso espacial,  $\Delta x = 0.1$  mm) en comparación con el paso temporal, existe poca representatividad en la obtención de la velocidad de propagación del frente de combustión dada la poca continuidad en la adquisición de datos final. Por otra parte, como se demuestra en el Cuadro 6.1, existe una clara influencia por parte la conductividad efectiva del medio sólido a la velocidad de propagación. Para afianzar este punto es necesario primero un modelo de conductividad efectiva que tenga una mayor solidez y representación física de los fenómenos que ocurren en la fase sólida y entre las fases; y por supuesto reducir el paso espacial hasta encontrar la independencia de malla.

La cinética de gases implementada no logra representar adecuadamente las concentraciones de monóxido y dióxido de carbono. Sin embargo, las concentraciones de hidrógeno presentan clara concordancia con los resultados experimentales.



**Figura 6.24:** Perfil térmico de la fase gaseosa y sólida, en conjunto con el perfil de concentraciones en base másica para la mezcla de gases y en base volumétrica para el combustible sólido, a lo largo del reactor a 12.5 minutos de simulación. Combustión en medio poroso híbrido con esferas sólidas a  $\phi=1.6$ , fracción volumétrica inicial del combustible sólido de 0.6.

Las concentraciones más altas de hidrógeno se encontraron en la equivalencia más

alta permitida por el modelo ( $\phi = 1.6$ , Figura 6.24), considerando tanto un medio poroso inerte como híbrido. Para el caso inerte, esto se explica debido a la menor concentración de aire presente en la mezcla. Al presentar menor nitrógeno, el calor generado se distribuye mejor entre las otras especies químicas alcanzando mayores temperaturas, y al tener menor oxígeno, la producción de monóxido de carbono se facilita más, mientras que se restringe la producción de vapor de agua, lo cual favorece la generación de hidrógeno y gas de síntesis por reformado auto-térmico.

Para el caso de la combustión en medios porosos híbridos, lo anterior se potencia con la propagación del frente de combustión aguas abajo y la separación de los frentes de combustión (Figura 6.24). Como el frente de combustión para las reacciones homogéneas se mueve con el flujo de mezcla, todo el oxígeno presente en la mezcla gaseosa se consume antes de llegar a la zona híbrida mediante reacciones homogéneas, por lo cual el carbono ( $C_{(s)}$ ) presente en el combustible sólido únicamente puede reaccionar en la zona de post-combustión con el dióxido de carbono, monóxido de carbono y el vapor de agua disponible, favoreciendo aun más la producción de hidrógeno y gas de síntesis por medio de las reacciones heterogéneas en el frente de combustión heterogéneo.

Adicionalmente, el calor generado por las reacciones homogéneas pasa a la fase sólida, el cual se distribuye de manera más favorable aguas abajo y de manera más rápida que el frente de combustión. Esto permite que las dos zonas de reacción se puedan mantener separadas, y dado la propagación del frente de combustión de las reacciones homogéneas es aguas abajo, ambos frentes (homogéneo y heterogéneo) avanzan de manera estable y constante.

---

## Capítulo 7

### Conclusiones

Se realizó un estudio numérico en base a resultados experimentales para la determinación de los efectos térmicos en el uso de esferas huecas de alúmina, como partícula constituyente del medio sólido, en procesos de combustión en medios porosos en contraste con el uso convencional de esferas sólidas. Considerando un lecho poroso constituido por esferas huecas, se caracterizaron los mecanismos de transferencia de calor del medio sólido y se desarrolló un modelo de conductividad efectiva, el cual se implementó en un modelo de combustión filtrada unidimensional.

Analizando la esfera hueca constituida por alúmina y aire bajo diferentes configuraciones, se demostró que a medida que se reduce el espesor del manto de la esfera, aumenta considerablemente la conductividad efectiva del medio sólido, y al mismo tiempo, se incrementa la difusividad térmica, a más de un orden de magnitud comparado con esferas sólidas.

El modelo de combustión en medio poroso, tanto en configuración inerte como híbrida, presentó muy buenas correlaciones con resultados experimentales, presentando mismas tendencias y valores representativos.

El uso de esferas huecas en contraste con el uso de esferas sólidas, considerando un proceso combustión en medios porosos inertes en el rango de relación de equivalencia estudiado (0.4-1.6), mostró un incremento en las temperaturas máximas de las fases sólida y gaseosa, y un aumento en la velocidad de propagación del frente de combustión. Se registraron temperaturas más altas por 168 K y 20 K, en la fase sólida y gaseosa respectivamente, para una relación de equivalencia igual a la unidad en comparación con el uso de esferas sólidas. Los resultados numéricos mostraron que no existen mayores diferencias en la composición de los gases productos y en la caracterización del gas de síntesis.

No obstante, el efecto del uso de las esferas huecas en procesos de combustión en medios porosos híbridos si expuso un notable aumento en la generación de hidrógeno y monóxido de carbono, al presentarse mayores temperaturas en el medio sólido, en contraste con el uso de esferas sólidas. Para una relación de equivalencia igual 1.6, se incrementó la concentración y el yield en un 7.6 % y 12.0 %, para el hidrógeno y el monóxido de carbono, respectivamente, en contraste con el uso de esferas sólidas.

Como propuestas de investigación futura con modelo desarrollado, se podría ver los efectos de la inyección de vapor de agua en conjunto con la premezcla en un reactor de medio poroso inerte e híbrido, constituido por esferas huecas, en pos de la producción de hidrógeno.

Otro punto a evaluar, es establecer experimentalmente una relación geométrica (radio/espesor) mínima, con la cual se pueda analizar la influencia de los parámetros geométricos de una esfera hueca en combustión filtrada con premezclas ricas en combustible.

Por otra parte, si al modelo se le acopla una cinética de reacciones válida para mayores relaciones de equivalencia (mayores a 1.6), la aplicabilidad del modelo se ampliaría enormemente, pudiendo analizar configuraciones más favorables para la producción de hidrógeno y gas de síntesis.

---

## Apéndice A

# Temperatura promedio para la conductividad efectiva por radiación

Para dar soporte a la formulación de la temperatura promedio por capa en la conductividad efectiva por radiación, se hace el siguiente despegue.

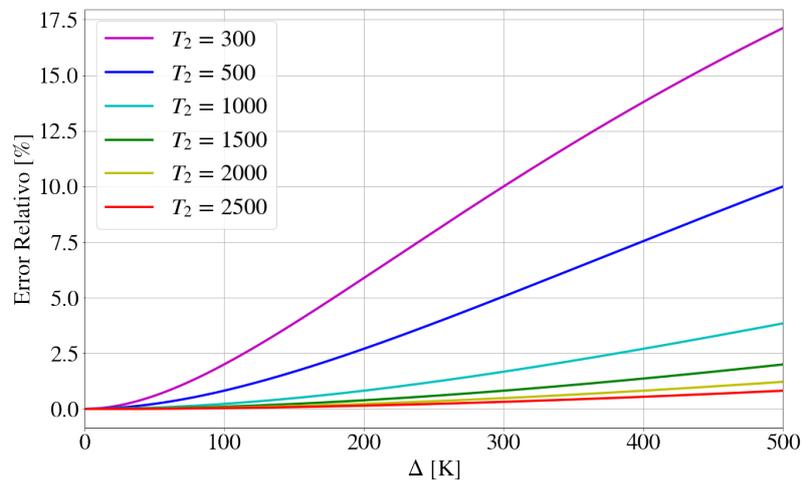
Definiendo una diferencia de temperatura  $\Delta$  el cual se reemplaza en ambos lados de la igualdad,

$$T_1 = \Delta + T_2 \quad \rightarrow \quad e_1 = \sigma \frac{(\Delta + T_2)^4 - T_2^4}{\Delta}, \quad \text{y} \quad e_2 = \sigma \frac{(\Delta + 2T_2)^3}{2} \quad (\text{A.0.1})$$

Posteriormente se obtiene el error relativo ER de forma porcentual asumiendo  $e_1$  como referencia.

$$\text{ER} = 100 \cdot \frac{e_1 - e_2}{e_1} [\%]$$

Asumiendo un rango amplio de temperaturas  $T_2$  esperables en función de  $\Delta$ , se obtiene el error relativo como se muestra en la Figura A.1. En el se ilustra que para temperaturas mayores a 1000 K, el error no supera el 5 %, mientras que para temperaturas bajas el error aumenta considerablemente. De igual manera, como no se esperan deltas de temperatura mayores a 100 K para bajas temperaturas y 400 K para altas temperaturas para un intervalo igual al diámetro de partícula, la asunción de temperatura promedio está bien respaldada presentando errores relativos menores a 2.5 %.



**Figura A.1:** Error relativo según gradiente de temperatura,  $T_2$  en K.

---

# Apéndice B

## Propiedades termo-físicas

### B.1. Coeficientes de difusividad másica binarios

Los coeficientes binarios de difusión másica se calculan siguiendo los lineamientos expuestos por Hirschfelder et al [47], esta expresión se simplifica las constantes y considerando presión atmosférica. Cabe mencionar que esta expresión es ampliamente usada códigos basados en el formato Chemkin, y por consecuencia, en software comerciales como ANSYS [48].

$$D_{jk} = \frac{3}{16} \frac{\sqrt{\frac{2\pi k_B^3 T^3}{m_{jk}}}}{P\pi\sigma_{jk}^2 \Omega^{(1,1)*}} \approx 0.0026280 \frac{\sqrt{T^3/2m_{jk}}}{\sigma_{jk}^2 \Omega^{(1,1)*}} [\text{cm}^2/\text{s}] \quad (\text{B.1.1})$$

Donde  $m_{jk}$  es el peso molecular reducido,

$$m_{jk} = \frac{m_j m_k}{m_j + m_k}$$

$\sigma_{jk}$  y  $\epsilon_{jk}/k_B$  son parámetros moleculares del potencial de energía característico para la interacción entre las especies  $j$  y  $k$ .

Aquí se hace una diferenciación entre la interacción entre moléculas del mismo tipo (polares o no polares), y la interacción entre moléculas de distinto tipo (polares con no polares). Para las interacciones del mismo tipo se tiene las ecuaciones al lado izquierdo, índices  $j$  y  $k$ , y para las interacciones de distinto tipo se tiene las expresiones al lado derecho, índices  $n$  y  $p$ , donde  $n$  corresponde a la molécula no polar y  $p$  a la molécula polar.

$$\frac{\epsilon_{jk}}{k_B} = \sqrt{\left(\frac{\epsilon_j}{k_B}\right) \left(\frac{\epsilon_k}{k_B}\right)}, \quad \frac{\epsilon_{np}}{k_B} = \xi^2 \sqrt{\left(\frac{\epsilon_n}{k_B}\right) \left(\frac{\epsilon_p}{k_B}\right)}$$

$$\sigma_{jk} = \frac{1}{2}(\sigma_j + \sigma_k), \quad \sigma_{np} = \frac{1}{2}(\sigma_n + \sigma_p)\xi^{-1/6}$$

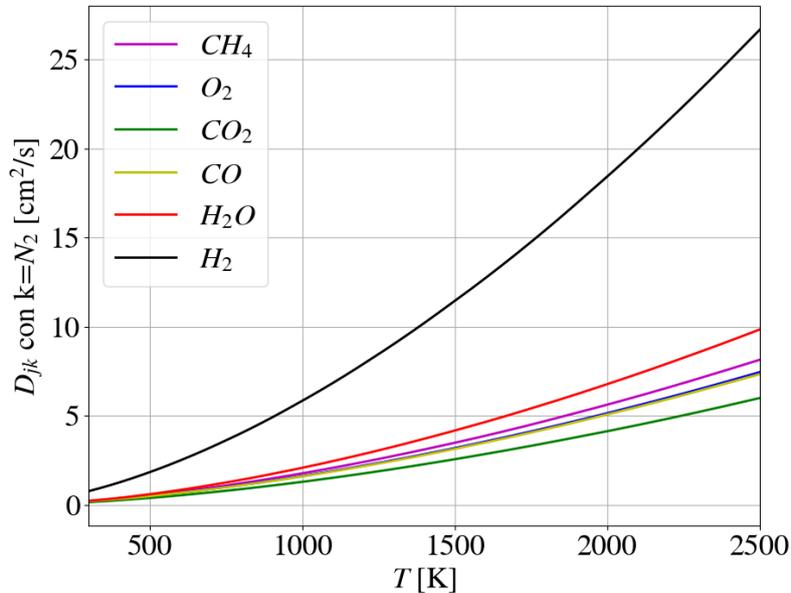
$$\mu_{jk}^2 = \mu_j \mu_k, \quad \mu_{np}^2 = 0$$

$$\xi = 1 + \frac{1}{4}\alpha_n^* \mu_p^* \sqrt{\frac{\epsilon_p}{\epsilon_n}}$$

Estas últimas expresiones son parámetros de entrada para evaluar la integral de colisiones  $\Omega^{(1,1)*}$ , que queda en función de la temperatura reducida  $T_k^*$  y de el momento dipolar de enlace reducido  $\delta_k^*$ . Los parámetros para obtener cada una de las variables se pueden obtener en [47] y [49].

$$T_k^* = \frac{k_B T}{\epsilon_{jk}} \quad \delta_k^* = \frac{1}{2}\mu_{jk}^{*2}$$

Los coeficientes binarios de la molécula de nitrógeno respecto a las principales especies químicas encontradas en combustión se muestran en la figura B.1, en donde se expone un rango de temperatura de 298 K a 2500 K. De igual manera se expresan estos resultados en forma de polinomios respecto a la temperatura de la mezcla del gas en el cuadro B.1



**Figura B.1:** Coeficientes de difusividad másica binarios para  $N_2$  con seis especies químicas según temperatura variable.

Especie j	$D_{j,N_2}$ [cm <sup>2</sup> /s]	ERP [%]
CH <sub>4</sub>	$-7.8433E-11T^3 + 1.2119E-06T^2 + 7.6618E-04T - 1.2316E-01$	0.299
O <sub>2</sub>	$-7.2070E-11T^3 + 1.1103E-06T^2 + 6.9565E-04T - 1.0671E-01$	0.257
CO <sub>2</sub>	$-6.2360E-11T^3 + 9.0967E-07T^2 + 5.4878E-04T - 9.5741E-02$	0.339
CO	$-7.3014E-11T^3 + 1.1021E-06T^2 + 6.7676E-04T - 1.0128E-01$	0.236
H <sub>2</sub> O	$-1.1546E-10T^3 + 1.5695E-06T^2 + 7.9587E-04T - 1.6404E-01$	0.400
H <sub>2</sub>	$-2.5507E-10T^3 + 3.9616E-06T^2 + 2.4807E-03T - 3.4458E-01$	0.254

**Cuadro B.1:** Polinomios para los coeficientes de difusividad másica respecto a N<sub>2</sub> para cada especie, en conjunto con el error relativo promedio (ERP) respecto a los valores obtenidos en la ecuación (B.1.1).

## B.2. Otras propiedades

Esp.	$C_{p,k}$ [cal/mol K]	ERP [%]
CH <sub>4</sub>	$7.1422E-13T^4 - 3.3902E-09T^3 + 1.6915E-06T^2 + 1.4437E-02T + 4.0377E+00$	0.498
O <sub>2</sub>	$-1.5726E-14T^4 + 3.6083E-10T^3 - 1.7534E-06T^2 + 3.6854E-03T + 6.0346E+00$	0.214
N <sub>2</sub>	$2.7239E-13T^4 - 1.5994E-09T^3 + 2.8549E-06T^2 - 6.4184E-04T + 6.8981E+00$	0.261
CO <sub>2</sub>	$-5.1701E-13T^4 + 3.8744E-09T^3 - 1.1242E-05T^2 + 1.5793E-02T + 5.0909E+00$	0.146
CO	$2.7429E-13T^4 - 1.5600E-09T^3 + 2.6050E-06T^2 - 2.4403E-04T + 6.8177E+00$	0.268
H <sub>2</sub> O	$2.9527E-13T^4 - 1.9809E-09T^3 + 4.0963E-06T^2 - 3.5158E-04T + 7.8102E+00$	0.074
H <sub>2</sub>	$-3.6177E-15T^4 - 1.8411E-10T^3 + 9.3687E-07T^2 - 5.1244E-04T + 7.0006E+00$	0.203
C	$4,5915E-08T^2 - 8,8024E-05T + 5,0051E+00$	0.086
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>(*)</sup>	$-4.386870E-16T^6 + 3.295930E-12T^5 - 1.009290E-08T^4 + 1.622710E-05T^3 - 1.469270E-02T^2 + 7.407730E+00T - 4.833332E+02$	0.12

**Cuadro B.2:** Polinomios para la capacidad calorífica según especie química, cuyo error relativo promedio (ERP) es tomado respecto a los Polinomios NASA [41]. Rango de validez: 298 - 2500 K. (\*) Alúmina presenta valores en J/kg K y es obtenido a partir de los datos experimentales presentes en [50].

Esp.	$k_k$ [W/m K]	ERP [%]
CH <sub>4</sub>	$-4.0935E-11T^3+1.2969E-07T^2$ $+7.8292E-05T+1.9376E-04$	0.005
O <sub>2</sub>	$4.5592E-12T^3-2.3427E-08T^2$ $+9.4149E-05T+4.8484E-04$	0.221
N <sub>2</sub>	$2.2241E-11T^3-5.9464E-08T^2$ $+1.0205E-04T-5.6123E-05$	0.006
CO <sub>2</sub>	$-4.8307E-12T^3-1.5701E-09T^2$ $+8.2650E-05T-7.8020E-03$	0.005
CO	$9.7502E-12T^3-3.5629E-08T^2$ $+9.1336E-05T+2.9008E-04$	0.006
H <sub>2</sub> O	$-1.2413E-11T^3+6.5870E-08T^2$ $+4.2752E-05T-8.1378E-05$	0.695
H <sub>2</sub>	$-1.3271E-13T^4+5.2142E-10T^3-7.3222E-07T^2$ $+7.7018E-04T-4.5055E-04$	0.006
Aire	$-8.25982E-18T^4+4.68628E-12T^3-2.91067E-8T^2$ $+9.04975E-5T+9.92793E-4$	0.910
C	$-0.29412+2.6471E-3T$	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$1.379435E-17T^6-1.084380E-13T^5$ $+3.526122E-10T^4-6.143572E-07T^3+6.195756E-04T^2$ $-3.567099E-01T+1.014008E+02$	0.910

**Cuadro B.3:** Polinomios para la conductividad térmica según especie química, cuyo error relativo promedio (ERP) es tomado de los datos experimentales en [51]. Rango de validez: 273 - 2273 K. La conductividad de la alúmina es obtenido a partir de los datos experimentales presentes en [50] y el del carbón es estimado.

Especie k	$\alpha_{5,k}$ [cal/mol]
CH <sub>4</sub>	-1852.8391
O <sub>2</sub>	-1947.1868
N <sub>2</sub>	-2049.2932
CO <sub>2</sub>	-2126.5566
CO	-2040.8717
H <sub>2</sub> O	-2344.1964
H <sub>2</sub>	-2071.3251
C	-1488.0164

**Cuadro B.4:** Entalpía sensible según especie química. Coeficiente resultante de la integración de la capacidad calorífica tomando como referencia  $T_0 = 298$  (Ecuaciones (4.1.14) y (4.1.15)). Rango de validez: 298 - 2500 K.

Especie k	$\Delta h_{f,k}^{\circ}$ [kcal/mol]	EPR [%]
CH <sub>4</sub>	$2.2816E-06T^2 - 7.0771E-03T - 1.6240E+01$	0.959
CO <sub>2</sub>	$-8.9460E-08T^2 - 2.6676E-04T - 9.3949E+01$	0.010
CO	$-4.4984E-07T^2 - 2.0802E-04T - 2.6158E+01$	0.227
H <sub>2</sub> O	$6.1567E-07T^2 - 2.7566E-03T - 5.7060E+01$	0.045
C	$-6.5145E-07T^2 + 1.4246E-03T + 1.7110E+02$	0.047

**Cuadro B.5:** Polinomios para las entalpías de formación según especie química, cuyo error relativo promedio (ERP) es tomado respecto a los Polinomios NASA [41]. Rango de validez: 298 - 2500 K.

$\mu_g$ [kg/m s]	EPR [%]
$4.4015E-15T^3 - 2.1603E-11T^2 + 5.5116E-08T + 3.0688E-06$	1.48

**Cuadro B.6:** Viscosidad dinámica de la mezcla de gases. Validez entre los 273 K y los 2273 K, EPR respecto a diferentes concentraciones de gases. Datos experimentales obtenidos de [51].

$\epsilon_r$ [-]	EPR [%]
$9.023037E-01 - 2.581701E-04T - 1.739940E-07T^2 + 2.184252E-11T^3 + 5.781492E-14T^4 - 1.294949E-17T^5$	Indeterminado

**Cuadro B.7:** Emisividad radiativa de la alúmina. Validez entre los 290 K y los 1920 K. Curva generada como valor medios del rango de datos experimentales presentes en [50].

j	$\Delta G_j^{\circ}$ [J/mol]	EPR [%]
2	$7.2441E-10T^4 - 5.3828E-06T^3 + 1.5386E-02T^2 + 3.7694E+01T - 2.4110E+05$	0.013
3	$5.2471E-10T^4 - 2.9017E-06T^3 + 3.8723E-03T^2 + 8.5969E+01T - 2.8318E+05$	0.052
4	$-1.9970E-10T^4 + 2.4811E-06T^3 - 1.1513E-02T^2 + 4.8275E+01T - 4.2072E+04$	2.346

**Cuadro B.8:** Energía libre de Gibbs para las reacciones homogéneas. Validez entre los 298 K y los 2500 K, EPR respecto a los datos experimentales [5].

---

## Apéndice C

### Discretización de las ecuaciones gobernantes

$$\text{Caso Inerte} \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \frac{\partial \rho_g u_g}{\partial z} = 0 \\ \frac{\partial (\rho_g Y_k)}{\partial t} + \frac{\partial (\rho_g u_g Y_k)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \rho_g D_{N_2} \frac{\partial Y_k}{\partial z} \right) + \dot{\omega}_k \\ \frac{\partial (\epsilon \rho_g C_{p,g} T_g)}{\partial t} + \frac{\partial (\epsilon \rho_g C_{p,g} u_g T_g)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \epsilon k_g \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) \\ + \frac{\partial}{\partial z} \left( \epsilon \rho_g D_{N_2} \sum_{k=1}^N h_{s,k} \frac{\partial Y_k}{\partial z} \right) - \alpha_f (T_g - T_s) \\ - \epsilon \sum_{k=1}^N \dot{\omega}_k (\Delta h_{f,k}^o + h_{s,k}) \\ \frac{\partial ((1 - \epsilon) \rho_s C_{p,s} T_s)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( k_{s,eff} \frac{\partial T_s}{\partial z} \right) + \alpha_f (T_g - T_s) - \beta_v (T_s - T_o) \end{array} \right.$$

$$\text{Caso Híbrido} \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \frac{\partial \rho_g u_g}{\partial z} = -\dot{\omega}_f \\ \frac{\partial(\rho_g Y_k)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_g u_g Y_k)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \rho_g D_{N_2} \frac{\partial Y_k}{\partial z} \right) + \dot{\omega}_k \\ \frac{\partial(\epsilon \rho_g C_{p,g} T_g)}{\partial t} + \frac{\partial(\epsilon \rho_g C_{p,g} u_g T_g)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \epsilon k_g \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) \\ + \frac{\partial}{\partial z} \left( \epsilon \rho_g D_{N_2} \sum_{k=1}^N h_{s,k} \frac{\partial Y_k}{\partial z} \right) - \alpha_f (T_g - T_s) \\ - \epsilon \sum_{k=1}^N \dot{\omega}_k (\Delta h_{f,k}^o + h_{s,k}) - 0.08(1 - \epsilon) \dot{\omega}_f (\Delta h_{f,f}^o + h_{s,f}) \\ \frac{\partial}{\partial t} ((1 - \epsilon) \rho_H C_{p,H} T_s) = \frac{\partial}{\partial z} \left( k_{H,eff} \frac{\partial T_s}{\partial z} \right) + \alpha_f (T_g - T_s) \\ - \beta_v (T_s - T_o) - 0.02(1 - \epsilon) \dot{\omega}_f (\Delta h_{f,f}^o + h_{s,f}) \end{array} \right.$$

## C.1. Ecuación de conservación de especies

Aplicando la integral de volumen:

$$\int_V \left( \frac{\partial(\rho_g Y_k)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_g u_g Y_k)}{\partial z} \right) dV = \int_V \frac{\partial}{\partial z} \left( \rho_g D_{N_2} \frac{\partial Y_k}{\partial z} \right) dV + \int_V \dot{\omega}_k dV \quad (\text{C.1.1})$$

El primer término se discretiza como:

$$\int_V \rho_g \frac{\partial Y_k}{\partial t} dV \approx \rho_{g,P}^n \frac{Y_{k,P}^{n+1} - Y_{k,P}^n}{\Delta t} A_r \Delta z \quad (\text{C.1.2})$$

Posteriormente el término convectivo:

$$\int_V \frac{\partial(\rho_g u_g Y_k)}{\partial z} dV = \int_S \rho_g u_g Y_k \vec{n} dA \approx (\rho_g u_g)_e^n Y_{k,e}^{n+1} A_r - (\rho_g u_g)_w^n Y_{k,w}^{n+1} A_r \quad (\text{C.1.3})$$

$$\int_S \rho_g u_g Y_k \vec{n} dA \approx A_r \left[ \frac{(\rho_g u_g)_E^n + (\rho_g u_g)_P^n}{2} Y_{k,P}^{n+1} - \frac{(\rho_g u_g)_P^n + (\rho_g u_g)_W^n}{2} Y_{k,W}^{n+1} \right] \quad (\text{C.1.4})$$

Luego el término difusivo:

$$\begin{aligned}
\int_V \frac{\partial}{\partial z} \left( \rho_g D_{N_2} \frac{\partial Y_k}{\partial z} \right) dV &= \int_S \rho_g D_{N_2} \frac{\partial Y_k}{\partial z} \vec{n} dA \\
&= \left( \rho_g D_{N_2} \frac{\partial Y_k}{\partial z} A_r \right)_e - \left( \rho_g D_{N_2} \frac{\partial Y_k}{\partial z} A_r \right)_w \\
&\approx A_r \frac{(\rho_g D_{N_2})_E^n + (\rho_g D_{N_2})_P^n}{2} \frac{Y_{k,E}^{n+1} - Y_{k,P}^{n+1}}{\Delta z} - A_r \frac{(\rho_g D_{N_2})_P^n + (\rho_g D_{N_2})_W^n}{2} \frac{Y_{k,P}^{n+1} - Y_{k,W}^{n+1}}{\Delta z}
\end{aligned} \tag{C.1.5}$$

El término fuente queda expresado como:

$$\int_V \dot{\omega}_k dV \approx A_r \Delta z \dot{\omega}_{k,P}^n \tag{C.1.6}$$

Reordenando

$$\begin{aligned}
&\Delta z \rho_{g,P}^n \frac{Y_{k,P}^{n+1} - Y_{k,P}^n}{\Delta t} + \frac{(\rho_g \mathbf{u}_g)_E^n + (\rho_g \mathbf{u}_g)_P^n}{2} Y_{k,P}^{n+1} - \frac{(\rho_g \mathbf{u}_g)_P^n + (\rho_g \mathbf{u}_g)_W^n}{2} Y_{k,W}^{n+1} \\
&= \frac{(\rho_g D_{N_2})_E^n + (\rho_g D_{N_2})_P^n}{2} \frac{Y_{k,E}^{n+1} - Y_{k,P}^{n+1}}{\Delta z} - \frac{(\rho_g D_{N_2})_P^n + (\rho_g D_{N_2})_W^n}{2} \frac{Y_{k,P}^{n+1} - Y_{k,W}^{n+1}}{\Delta z} \\
&+ \Delta z \dot{\omega}_{k,P}^n
\end{aligned} \tag{C.1.7}$$

Generando ahora el sistema matricial, las constantes quedan definidas como:

$$a_W \omega_{i,W}^{n+1} + a_P \omega_{i,P}^{n+1} + a_E \omega_{i,E}^{n+1} = a'_P \omega_{i,P}^n + S \tag{C.1.8}$$

$$\alpha_W = -\frac{(\rho_g u_g)_P^n + (\rho_g u_g)_W^n}{2} - \frac{(\rho_g D_{N_2})_P^n + (\rho_g D_{N_2})_W^n}{2\Delta z} \quad (\text{C.1.9})$$

$$\alpha_P = \frac{\Delta z \rho_{g,P}^n}{\Delta t} + \frac{(\rho_g u_g)_E^n + (\rho_g u_g)_P^n}{2} + \frac{(\rho_g D_{N_2})_E^n + 2(\rho_g D_{N_2})_P^n + (\rho_g D_{N_2})_W^n}{2\Delta z} \quad (\text{C.1.10})$$

$$\alpha_E = -\frac{(\rho_g D_{N_2})_E^n + (\rho_g D_{N_2})_P^n}{2\Delta z} \quad (\text{C.1.11})$$

$$\alpha'_P = \frac{\Delta z \rho_{g,P}^n}{\Delta t} \quad (\text{C.1.12})$$

$$S = \Delta z \dot{\omega}_{k,P}^n \quad (\text{C.1.13})$$

Cuyo primer nodo está descrito como:

$$\begin{aligned} \Delta z \rho_{g,P}^n \frac{Y_{k,P}^{n+1} - Y_{k,P}^n}{\Delta t} + \frac{(\rho_g u_g)_E^n + (\rho_g u_g)_P^n}{2} Y_{k,P}^{n+1} - (\rho_g u_g)_o Y_{k,o} \\ = \frac{(\rho_g D_{N_2})_E^n + (\rho_g D_{N_2})_P^n}{2} \frac{Y_{k,E}^{n+1} - Y_{k,P}^{n+1}}{\Delta z} - 2(\rho_g D_{N_2})_o \frac{Y_{k,P}^{n+1} - Y_{k,o}}{\Delta z} + \Delta z \dot{\omega}_{k,P}^n \end{aligned} \quad (\text{C.1.14})$$

$$\alpha_W = 0 \quad (\text{C.1.15})$$

$$\alpha_P = \frac{\Delta z \rho_{g,P}^n}{\Delta t} + \frac{(\rho_g u_g)_E^n + (\rho_g u_g)_P^n}{2} + \frac{(\rho_g D_{N_2})_E^n + (\rho_g D_{N_2})_P^n + 4(\rho_g D_{N_2})_o}{2\Delta z} \quad (\text{C.1.16})$$

$$\alpha_E = -\frac{(\rho_g D_{N_2})_E^n + (\rho_g D_{N_2})_P^n}{2\Delta z} \quad (\text{C.1.17})$$

$$\alpha'_P = \frac{\Delta z \rho_{g,P}^n}{\Delta t} \quad (\text{C.1.18})$$

$$S = \left[ (\rho_g u_g)_o + \frac{2(\rho_g D_{N_2})_o}{\Delta z} \right] Y_{k,o} + \Delta z \dot{\omega}_{k,P}^n \quad (\text{C.1.19})$$

Y el ultimo nodo queda:

$$\begin{aligned} \Delta z \rho_{g,P}^n \frac{Y_{k,P}^{n+1} - Y_{k,P}^n}{\Delta t} + (\rho_g u_g)_P^n Y_{k,P}^{n+1} - \frac{(\rho_g u_g)_P^n + (\rho_g u_g)_W^n}{2} Y_{k,W}^{n+1} \\ = -\frac{(\rho_g D_{N_2})_P^n + (\rho_g D_{N_2})_W^n}{2} \frac{Y_{k,P}^{n+1} - Y_{k,W}^{n+1}}{\Delta z} + \Delta z \dot{\omega}_{k,P}^n \end{aligned} \quad (\text{C.1.20})$$

$$\alpha_W = -\frac{(\rho_g u_g)_P^n + (\rho_g u_g)_W^n}{2} - \frac{(\rho_g D_{N_2})_P^n + (\rho_g D_{N_2})_W^n}{2\Delta z} \quad (\text{C.1.21})$$

$$\alpha_P = \frac{\Delta z \rho_{g,P}^n}{\Delta t} + (\rho_g u_g)_P^n + \frac{(\rho_g D_{N_2})_P^n + (\rho_g D_{N_2})_W^n}{2\Delta z} \quad (\text{C.1.22})$$

$$\alpha_E = 0 \quad (\text{C.1.23})$$

$$\alpha'_P = \frac{\Delta z \rho_{g,P}^n}{\Delta t} \quad (\text{C.1.24})$$

$$S = \Delta z \dot{\omega}_{k,P}^n \quad (\text{C.1.25})$$

## C.2. Ecuación de conservación de energía para la mezcla de gases

Aplicando una integral de volumen y discretizando la primera componente:

$$\int_V \epsilon \rho_g C_{p,g} \left( \frac{\partial T_g}{\partial t} + u_g \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) dV = \epsilon (\rho_g C_{p,g})_P^n \frac{T_{g,P}^{n+1} - T_{g,P}^n}{\Delta t} A_r \Delta z$$

$$+ \epsilon A_r \left[ \frac{(\rho_g C_{p,g} u_g)_E^n + (\rho_g C_{p,g} u_g)_P^n}{2} T_{g,P}^{n+1} - \frac{(\rho_g C_{p,g} u_g)_P^n + (\rho_g C_{p,g} u_g)_W^n}{2} T_{g,W}^{n+1} \right] \quad (\text{C.2.1})$$

Los términos difusivos quedan:

$$\int_V \epsilon \frac{\partial}{\partial z} \left( k_g \frac{\partial T}{\partial z} + \rho_g D_{N_2} \sum_{k=1}^N h_{s,k} \frac{\partial Y_k}{\partial z} \right) dV = \epsilon A_r \left( \left[ \frac{k_{g,E}^n + k_{g,P}^n}{2} \frac{T_{g,E}^{n+1} - T_{g,P}^{n+1}}{\Delta z} \right. \right.$$

$$\left. - \frac{k_{g,P}^n + k_{g,W}^n}{2} \frac{T_{g,P}^{n+1} - T_{g,W}^{n+1}}{\Delta z} \right] + \left[ \frac{(\rho_g D_{N_2})_E^n + (\rho_g D_{N_2})_P^n}{2} \frac{h_{T,E}^n - h_{T,P}^n}{\Delta z} \right.$$

$$\left. - \frac{(\rho_g D_{N_2})_P^n + (\rho_g D_{N_2})_W^n}{2} \frac{h_{T,P}^n - h_{T,W}^n}{\Delta z} \right] \Bigg) \quad (\text{C.2.2})$$

Finalmente los términos fuentes,

$$\int_V -a_f(T_g - T_s) - \epsilon \sum_{k=1}^N \dot{\omega}_k (\Delta h_{f,k}^o + h_{s,k}) dV = A_r \Delta z (-a_f(T_g^{n+1} - T_s^n) - \epsilon \sum_{k=1}^N \dot{\omega}_{k,P}^n (\Delta h_{f,k}^o + h_{s,k})_P^n) \quad (\text{C.2.3})$$

Aglomerando todos los términos discretizados,

$$\begin{aligned} \Delta z (\rho_g C_{p,g})_P^n \frac{T_{g,P}^{n+1} - T_{g,P}^n}{\Delta t} + \frac{(\rho_g C_{p,g} u_g)_E^n + (\rho_g C_{p,g} u_g)_P^n T_{g,P}^{n+1}}{2} \\ - \frac{(\rho_g C_{p,g} u_g)_P^n + (\rho_g C_{p,g} u_g)_W^n T_{g,W}^{n+1}}{2} = \frac{k_{g,E}^n + k_{g,P}^n}{2} \frac{T_{g,E}^{n+1} - T_{g,P}^{n+1}}{\Delta z} \\ - \frac{k_{g,P}^n + k_{g,W}^n}{2} \frac{T_{g,P}^{n+1} - T_{g,W}^{n+1}}{\Delta z} + \frac{(\rho_g D_{N_2})_E^n + (\rho_g D_{N_2})_P^n}{2} \frac{h_{T,E}^n - h_{T,P}^n}{\Delta z} \\ - \frac{(\rho_g D_{N_2})_P^n + (\rho_g D_{N_2})_W^n}{2} \frac{h_{T,P}^n - h_{T,W}^n}{\Delta z} \\ + \Delta z \left( \frac{a_f}{\epsilon} (T_{s,P}^n - T_{g,P}^{n+1}) - \sum_{k=1}^N \dot{\omega}_{k,P}^n (\Delta h_{f,k}^o + h_{s,k})_P^n \right) \quad (\text{C.2.4}) \end{aligned}$$

Generando ahora el sistema matricial, las constantes quedan definidas como:

$$a_W T_{g,W}^{n+1} + a_P T_{g,P}^{n+1} + a_E T_{g,E}^{n+1} = a'_P T_{g,P}^n + S \quad (\text{C.2.5})$$

$$\alpha_W = -\frac{(\rho_g C_{p,g} u_g)_P^n + (\rho_g C_{p,g} u_g)_W^n}{2} - \frac{k_{g,P}^n + k_{g,W}^n}{2\Delta z} \quad (\text{C.2.6})$$

$$\alpha_P = \frac{\Delta z (\rho_g C_{p,g})_P^n}{\Delta t} + \frac{(\rho_g C_{p,g} u_g)_E^n + (\rho_g C_{p,g} u_g)_P^n}{2} + \frac{k_{g,E}^n + 2k_{g,P}^n + k_{g,W}^n}{2\Delta z} + \frac{\alpha_f \Delta z}{\epsilon} \quad (\text{C.2.7})$$

$$\alpha_E = -\frac{k_{g,E}^n + k_{g,P}^n}{2\Delta z} \quad (\text{C.2.8})$$

$$\alpha'_P = \frac{\Delta z (\rho_g C_{p,g})_P^n}{\Delta t} \quad (\text{C.2.9})$$

$$S = \frac{(\rho_g D_{N_2})_E^n + (\rho_g D_{N_2})_P^n}{2} \frac{h_{T,E}^n - h_{T,P}^n}{\Delta z} - \frac{(\rho_g D_{N_2})_P^n + (\rho_g D_{N_2})_W^n}{2} \frac{h_{T,P}^n - h_{T,W}^n}{\Delta z} \quad (\text{C.2.10})$$

$$+ \frac{\alpha_f \Delta z}{\epsilon} T_{s,P}^n - \Delta z \sum_{k=1}^N \dot{\omega}_{k,P}^n (\Delta h_{f,k}^o + h_{s,k})_P^n \quad (\text{C.2.11})$$

Cuyo primer nodo está descrito como:

$$\begin{aligned} & \Delta z (\rho_g C_{p,g})_P^n \frac{T_{g,P}^{n+1} - T_{g,P}^n}{\Delta t} + \frac{(\rho_g C_{p,g} u_g)_E^n + (\rho_g C_{p,g} u_g)_P^n}{2} T_{g,P}^{n+1} - (\rho_g C_{p,g} u_g)_o T_{g,o} = \\ & \frac{k_{g,E}^n + k_{g,P}^n}{2} \frac{T_{g,E}^{n+1} - T_{g,P}^{n+1}}{\Delta z} - 2k_{g,o} \frac{T_{g,P}^{n+1} - T_{g,o}}{\Delta z} + \frac{(\rho_g D_{N_2})_E^n + (\rho_g D_{N_2})_P^n}{2} \frac{h_{T,E}^n - h_{T,P}^n}{\Delta z} \\ & + \Delta z \left( \frac{\alpha_f}{\epsilon} (T_{s,P}^n - T_{g,P}^{n+1}) - \sum_{k=1}^N \dot{\omega}_{k,P}^n (\Delta h_{f,k}^o + h_{s,k})_P^n \right) \end{aligned} \quad (\text{C.2.12})$$

$$a_W = 0 \quad (\text{C.2.13})$$

$$a_P = \frac{\Delta z(\rho_g C_{p,g})_P^n}{\Delta t} + \frac{(\rho_g C_{p,g} u_g)_E^n + (\rho_g C_{p,g} u_g)_P^n}{2} + \frac{k_{g,E}^n + k_{g,P}^n + 4k_{g,o}}{2\Delta z} + \frac{a_f \Delta z}{\epsilon} \quad (\text{C.2.14})$$

$$a_E = -\frac{k_{g,E}^n + k_{g,P}^n}{2\Delta z} \quad (\text{C.2.15})$$

$$a'_P = \frac{\Delta z(\rho_g C_{p,g})_P^n}{\Delta t} \quad (\text{C.2.16})$$

$$S = \left[ (\rho_g C_{p,g} u_g)_o + \frac{2k_{g,o}}{\Delta z} \right] T_{g,o} + \frac{D_{N_2,E}^n + D_{N_2,P}^n}{2} \frac{h_{T,E}^n - h_{T,P}^n}{\Delta z} \quad (\text{C.2.17})$$

$$+ \Delta z \frac{a_f \Delta z}{\epsilon} T_{s,P}^n - \Delta z \sum_{k=1}^N \dot{\omega}_{k,P}^n (\Delta h_{f,k}^o + h_{s,k})_P^n \quad (\text{C.2.18})$$

Y el ultimo nodo queda:

$$\begin{aligned} & \Delta z(\rho_g C_{p,g})_P^n \frac{T_{g,P}^{n+1} - T_{g,P}^n}{\Delta t} + (\rho_g C_{p,g} u_g)_P^n T_{g,P}^{n+1} - \frac{(\rho_g C_{p,g} u_g)_P^n + (\rho_g C_{p,g} u_g)_W^n}{2} T_{g,W}^{n+1} \\ & = -\frac{k_{g,P}^n + k_{g,W}^n}{2} \frac{T_{g,P}^{n+1} - T_{g,W}^{n+1}}{\Delta z} - \frac{(\rho_g D_{N_2})_P^n + (\rho_g D_{N_2})_W^n}{2} \frac{h_{T,P}^n - h_{T,W}^n}{\Delta z} \\ & + \Delta z \left( \frac{a_f}{\epsilon} (T_{s,P}^n - T_{g,P}^{n+1}) - \sum_{k=1}^N \dot{\omega}_{k,P}^n (\Delta h_{f,k}^o + h_{s,k})_P^n \right) \end{aligned} \quad (\text{C.2.19})$$

$$a_W = -\frac{(\rho_g C_{p,g} u_g)_P^n + (\rho_g C_{p,g} u_g)_W^n}{2} - \frac{k_{g,P}^n + k_{g,W}^n}{2\Delta z} \quad (\text{C.2.20})$$

$$a_P = \frac{\Delta z(\rho_g C_{p,g})_P^n}{\Delta t} + (\rho_g C_{p,g} u_g)_P^n + \frac{k_{g,P}^n + k_{g,W}^n}{2\Delta z} + \frac{a_f \Delta z}{\epsilon} \quad (\text{C.2.21})$$

$$a_E = 0 \quad (\text{C.2.22})$$

$$a'_P = \frac{\Delta z(\rho_g C_{p,g})_P^n}{\Delta t} \quad (\text{C.2.23})$$

$$S = -\frac{(\rho_g D_{N_2})_P^n + (\rho_g D_{N_2})_W^n}{2} \frac{h_{T,P}^n - h_{T,W}^n}{\Delta z} + \frac{a_f \Delta z}{\epsilon} T_{s,P}^n \quad (\text{C.2.24})$$

$$- \Delta z \sum_{k=1}^N \dot{\omega}_{k,P}^n (\Delta h_{f,k}^o + h_{s,k})_P^n \quad (\text{C.2.25})$$

### C.3. Ecuación de conservación de energía para el medio sólido en combustión en medios porosos inertes

Aplicando la integral de volumen en el volumen de control, la ecuación queda descrita como:

$$\int_V \frac{\partial((1-\epsilon)\rho_s C_{p,s} T_s)}{\partial t} dV = \int_V \frac{\partial}{\partial z} \left( k_{s,eff} \frac{\partial T_s}{\partial z} \right) dV + \int_V \alpha_f (T_g - T_s) - \beta_v (T_s - T_o) dV \quad (\text{C.3.1})$$

El término transiente se discretiza quedando:

$$\int_V \frac{\partial((1-\epsilon)\rho_s C_{p,s} T_s)}{\partial t} dV \approx (1-\epsilon) (\rho_s C_{p,s})_P^n \frac{T_{s,P}^{n+1} - T_{s,P}^n}{\Delta t} A_r \Delta z \quad (\text{C.3.2})$$

Se aplica el teorema de la divergencia en el término difusivo quedando su discretización evaluada en las caras este y oeste, al igual que en la ecuación diferencial anterior.

$$\int_V \frac{\partial}{\partial z} \left( k_{s,eff} \frac{\partial T_s}{\partial z} \right) dV = \int_S \left( k_{s,eff} \frac{\partial T_s}{\partial z} \right) \vec{n} dA = \left[ \left( k_{s,eff} \frac{dT_s}{dz} A_r \right)_e - \left( k_{s,eff} \frac{dT_s}{dz} A_r \right)_w \right] \quad (\text{C.3.3})$$

$$\int_S \left( k_{s,eff} \frac{\partial T_s}{\partial z} \right) \vec{n} dA \approx A_r \left[ \frac{(k_{s,eff})_E^n + (k_{s,eff})_P^n}{2} \frac{T_{s,E}^{n+1} - T_{s,P}^{n+1}}{\Delta z} - \frac{(k_{s,eff})_P^n + (k_{s,eff})_W^n}{2} \frac{T_{s,P}^{n+1} - T_{s,W}^{n+1}}{\Delta z} \right] \quad (\text{C.3.4})$$

Los términos fuente se discretizan de manera directa, quedando:

$$\int_V \alpha_f (T_g - T_s) - \beta_v (T_s - T_o) dV \approx A_r \Delta z [\alpha_f (T_{g,P}^{n+1} - T_{s,P}^{n+1}) - \beta_v (T_{s,P}^{n+1} - T_o)] \quad (\text{C.3.5})$$

Acoplado cada término queda:

$$\begin{aligned}
 (1 - \epsilon) (\rho_s C_{p,s})_P^n \frac{T_{s,P}^{n+1} - T_{s,P}^n}{\Delta t} A_r \Delta z &= A_r \frac{(k_{s,eff})_E^n + (k_{s,eff})_P^n}{2} \frac{T_{s,E}^{n+1} - T_{s,P}^{n+1}}{\Delta z} \\
 - A_r \frac{(k_{s,eff})_P^n + (k_{s,eff})_W^n}{2} \frac{T_{s,P}^{n+1} - T_{s,W}^{n+1}}{\Delta z} &+ A_r \Delta z [\alpha_f (T_{g,P}^{n+1} - T_{s,P}^{n+1}) \\
 - \beta_v (T_{s,P}^{n+1} - T_o)] &
 \end{aligned} \tag{C.3.6}$$

Reordenando los términos:

$$\begin{aligned}
 T_{s,P}^{n+1} \frac{\Delta z}{\Delta t} - T_{s,P}^n \frac{\Delta z}{\Delta t} &= \frac{(k_{s,eff})_E^n + (k_{s,eff})_P^n}{2\Delta z(1 - \epsilon) (\rho_s C_{p,s})_P^n} (T_{s,E}^{n+1} - T_{s,P}^{n+1}) \\
 - \frac{(k_{s,eff})_P^n + (k_{s,eff})_W^n}{2\Delta z(1 - \epsilon) (\rho_s C_{p,s})_P^n} (T_{s,P}^{n+1} - T_{s,W}^{n+1}) &+ \frac{\alpha_f \Delta z}{(1 - \epsilon) (\rho_s C_{p,s})_P^n} (T_{g,P}^{n+1} - T_{s,P}^{n+1}) \\
 - \frac{\beta_v \Delta z}{(1 - \epsilon) (\rho_s C_{p,s})_P^n} (T_{s,P}^{n+1} - T_o) &
 \end{aligned} \tag{C.3.7}$$

Reordenando la igualdad respecto a las variables a obtener, se genera un sistema matricial tridiagonal de la forma

$$a_W T_{s,W}^{n+1} + a_P T_{s,P}^{n+1} + a_E T_{s,E}^{n+1} = a'_P T_{s,P}^n + S \tag{C.3.8}$$

Con

$$a_W = - \frac{(k_{s,eff})_P^n + (k_{s,eff})_W^n}{2\Delta z(1 - \epsilon) (\rho_s C_{p,s})_P^n} \tag{C.3.9}$$

$$a_P = \frac{\Delta z}{\Delta t} + \frac{(\beta_v + \alpha_f) \Delta z}{(1 - \epsilon) (\rho_s C_{p,s})_P^n} + \frac{(k_{s,eff})_E^n + 2(k_{s,eff})_P^n + (k_{s,eff})_W^n}{2\Delta z(1 - \epsilon) (\rho_s C_{p,s})_P^n} \tag{C.3.10}$$

$$a_E = - \frac{(k_{s,eff})_E^n + (k_{s,eff})_P^n}{2\Delta z(1 - \epsilon) (\rho_s C_{p,s})_P^n} \tag{C.3.11}$$

$$a'_P = \frac{\Delta z}{\Delta t} \tag{C.3.12}$$

$$S = \frac{(\beta_v T_o + \alpha_f T_{g,P}^{n+1}) \Delta z}{(1 - \epsilon) (\rho_s C_{p,s})_P^n} \tag{C.3.13}$$

Considerando ahora las condiciones de borde, el primer nodo presenta en la cara oeste una condición de Neumann, describiendo:

$$\begin{aligned}
T_{s,P}^{n+1} \frac{\Delta z}{\Delta t} - T_{s,P}^n \frac{\Delta z}{\Delta t} &= \frac{(k_{s,eff})_E^n + (k_{s,eff})_P^n}{2\Delta z(1-\epsilon)(\rho_s C_{p,s})_P^n} (T_{s,E}^{n+1} - T_{s,P}^{n+1}) + \frac{\alpha_f \Delta z}{(1-\epsilon)(\rho_s C_{p,s})_P^n} (T_{g,P}^{n+1} \\
&- T_{s,P}^{n+1}) - \frac{\beta_v \Delta z}{(1-\epsilon)(\rho_s C_{p,s})_P^n} (T_{s,P}^{n+1} - T_o)
\end{aligned} \tag{C.3.14}$$

Quedando las componentes del primer nodo como:

$$a_{W,1} = 0 \tag{C.3.15}$$

$$a_{P,1} = \frac{\Delta z}{\Delta t} + \frac{(\beta_v + \alpha_f) \Delta z}{(1-\epsilon)(\rho_s C_{p,s})_P^n} + \frac{(k_{s,eff})_E^n + (k_{s,eff})_P^n}{2\Delta z(1-\epsilon)(\rho_s C_{p,s})_P^n} \tag{C.3.16}$$

$$a_{E,1} = -\frac{(k_{s,eff})_E^n + (k_{s,eff})_P^n}{2\Delta z(1-\epsilon)(\rho_s C_{p,s})_P^n} \tag{C.3.17}$$

$$a'_{P,1} = \frac{\Delta z}{\Delta t} \tag{C.3.18}$$

$$S_1 = \frac{(\beta_v T_o + \alpha_f T_{g,P}^{n+1}) \Delta z}{(1-\epsilon)(\rho_s C_{p,s})_P^n} \tag{C.3.19}$$

El último nodo presenta una condición de Neumann en su cara este, lo cual en la ecuación se expresa:

$$\begin{aligned}
T_{s,P}^{n+1} \frac{\Delta z}{\Delta t} - T_{s,P}^n \frac{\Delta z}{\Delta t} &= -\frac{(k_{s,eff})_P^n + (k_{s,eff})_W^n}{2\Delta z(1-\epsilon)(\rho_s C_{p,s})_P^n} (T_{s,P}^{n+1} - T_{s,W}^{n+1}) \\
&+ \frac{\alpha_f \Delta z}{(1-\epsilon)(\rho_s C_{p,s})_P^n} (T_{g,P}^{n+1} - T_{s,P}^{n+1}) - \frac{\beta_v \Delta z}{(1-\epsilon)(\rho_s C_{p,s})_P^n} (T_{s,P}^{n+1} - T_o)
\end{aligned} \tag{C.3.20}$$

$$a_W = -\frac{(k_{s,eff})_P^n + (k_{s,eff})_W^n}{2\Delta z(1-\epsilon)(\rho_s C_{p,s})_P^n} \tag{C.3.21}$$

$$a_P = \frac{\Delta z}{\Delta t} + \frac{(\beta_v + \alpha_f) \Delta z}{(1-\epsilon)(\rho_s C_{p,s})_P^n} + \frac{(k_{s,eff})_P^n + (k_{s,eff})_W^n}{2\Delta z(1-\epsilon)(\rho_s C_{p,s})_P^n} \tag{C.3.22}$$

$$a_E = 0 \tag{C.3.23}$$

$$a'_{P,1} = \frac{\Delta z}{\Delta t} \tag{C.3.24}$$

$$S = \frac{(\beta_v T_o + \alpha_f T_{g,P}^{n+1}) \Delta z}{(1-\epsilon)(\rho_s C_{p,s})_P^n} \tag{C.3.25}$$

## C.4. Ecuación de conservación de energía para el medio sólido en combustión en medios porosos híbridos

Discretizando ahora la ecuación de conservación de energía del medio sólido término a término,

$$\int_V (1 - \epsilon)(\gamma\rho_f C_{p,f} + (1 - \gamma)\rho_I C_{p,I}) \frac{\partial T_s}{\partial t} dV \approx A_r \Delta z (1 - \epsilon)(\gamma\rho_f C_{p,f} + (1 - \gamma)\rho_I C_{p,I})_P^n \frac{T_s^{n+1} - T_s^n}{\Delta t} \quad (\text{C.4.1})$$

$$\int_V \frac{\partial}{\partial z} \left( k_{H,eff} \frac{\partial T_s}{\partial z} \right) dV \approx A_r \frac{(k_{H,eff})_E^n + (k_{H,eff})_P^n}{2} \frac{T_{s,E}^{n+1} - T_{s,P}^{n+1}}{\Delta z} - A_r \frac{(k_{H,eff})_P^n + (k_{H,eff})_W^n}{2} \frac{T_{s,P}^{n+1} - T_{s,W}^{n+1}}{\Delta z} \quad (\text{C.4.2})$$

$$\int_V (\alpha_f(T_g - T_s) - \beta_v(T_s - T_o) - (1 - \epsilon)\dot{\omega}_f G_f) dV \approx A_r \Delta z (\alpha_p^n(T_g^n - T_s^{n+1}) - \beta_{v,P}^n(T_{s,P}^{n+1} - T_o) - (1 - \epsilon)G_f) \quad (\text{C.4.3})$$

$$\text{Con } G_f = 0.02(\dot{\omega}_f(\Delta h_{f,f}^o + h_{s,f}))_P^n \quad (\text{C.4.4})$$

Tomando todos los términos,

$$\begin{aligned} & \frac{\Delta z (1 - \epsilon)(\gamma\rho_f C_{p,f} + (1 - \gamma)\rho_I C_{p,I})_P^n}{\Delta t} (T_s^{n+1} - T_s^n) \\ &= \frac{(k_{H,eff})_E^n + (k_{H,eff})_P^n}{2\Delta z} (T_{s,E}^{n+1} - T_{s,P}^{n+1}) \\ & - \frac{(k_{H,eff})_P^n + (k_{H,eff})_W^n}{2\Delta z} (T_{s,P}^{n+1} - T_{s,W}^{n+1}) + \Delta z (\alpha_f(T_g^n - T_s^{n+1}) \\ & - \beta_v(T_{s,P}^{n+1} - T_o) - (1 - \epsilon)G_f) \end{aligned} \quad (\text{C.4.5})$$

Luego el sistema matricial,

$$\alpha_W T_{s,W}^{n+1} + \alpha_P T_{s,P}^{n+1} + \alpha_E T_{s,E}^{n+1} = \alpha'_P T_{s,P}^n + S \quad (\text{C.4.6})$$

Con

$$a_W = -\frac{(k_{H,eff})_P^n + (k_{H,eff})_W^n}{2\Delta z} \quad (C.4.7)$$

$$a_P = \frac{\Delta z(1-\epsilon)(\gamma\rho_f C_{p,f} + (1-\gamma)\rho_I C_{p,I})_P^n}{\Delta t} + (\beta_v + \alpha_f)\Delta z \quad (C.4.8)$$

$$+ \frac{(k_{H,eff})_E^n + 2(k_{H,eff})_P^n + (k_{H,eff})_W^n}{2\Delta z} \quad (C.4.9)$$

$$a_E = -\frac{(k_{H,eff})_E^n + (k_{H,eff})_P^n}{2\Delta z} \quad (C.4.10)$$

$$a'_P = \frac{\Delta z(1-\epsilon)(\gamma\rho_f C_{p,f} + (1-\gamma)\rho_I C_{p,I})_P^n}{\Delta t} \quad (C.4.11)$$

$$S = \Delta z(\alpha_f T_g^n + \beta_v T_o - (1-\epsilon)G_f) \quad (C.4.12)$$

Quedando las componentes del primer nodo como:

$$a_W = 0 \quad (C.4.13)$$

$$a_P = \frac{\Delta z(1-\epsilon)(\gamma\rho_f C_{p,f} + (1-\gamma)\rho_I C_{p,I})_P^n}{\Delta t} + (\beta_v + \alpha_f)\Delta z \quad (C.4.14)$$

$$+ \frac{(k_{H,eff})_E^n + (k_{H,eff})_P^n}{2\Delta z} \quad (C.4.15)$$

$$a_E = -\frac{(k_{H,eff})_E^n + (k_{H,eff})_P^n}{2\Delta z} \quad (C.4.16)$$

$$a'_P = \frac{\Delta z(1-\epsilon)(\alpha\rho_f C_{p,f} + (1-\alpha)\rho_I C_{p,I})_P^n}{\Delta t} \quad (C.4.17)$$

$$S = \Delta z(\alpha_f T_g^n + \beta_v T_o - (1-\epsilon)G_f) \quad (C.4.18)$$

El último nodo

$$\alpha_W = -\frac{(k_{H,eff})_P^n + (k_{H,eff})_W^n}{2\Delta z} \quad (\text{C.4.19})$$

$$\alpha_P = \frac{\Delta z(1 - \epsilon)(\gamma\rho_f C_{p,f} + (1 - \gamma)\rho_I C_{p,I})_P^n}{\Delta t} + (\beta_v + \alpha_f)\Delta z \quad (\text{C.4.20})$$

$$+ \frac{(k_{H,eff})_P^n + (k_{H,eff})_W^n}{2\Delta z} \quad (\text{C.4.21})$$

$$\alpha_E = 0 \quad (\text{C.4.22})$$

$$\alpha'_P = \frac{\Delta z(1 - \epsilon)(\alpha\rho_f C_{p,f} + (1 - \alpha)\rho_I C_{p,I})_P^n}{\Delta t} \quad (\text{C.4.23})$$

$$S = \Delta z(\alpha_f T_g^n + \beta_v T_o - (1 - \epsilon)G_f) \quad (\text{C.4.24})$$

---

## Apéndice D

# Rutina de adquisición de datos por Python

Caso Inerte: [SERVER\\_Data\\_taker\\_MPI.ipynb](#)

(<https://drive.google.com/drive/folders/1DsT4nRCbvjx1ZRBwtr0g3gm91YhNaZRG?usp=sharing>)

Caso Híbrido: [SERVER\\_Data\\_taker MPH.ipynb](#)

(<https://drive.google.com/drive/folders/168ihfS5EIAfRtLgOI7GebuevGVFFeRNO?usp=sharing>)

---

## Apéndice E

# Código madre combustión en medio poroso inerte

Nombre del código: [GET\\_MPI.f90](#)

([https://drive.google.com/drive/folders/](https://drive.google.com/drive/folders/1DsT4nRCbvjx1ZRBwtr0g3gm91YhNaZRG?usp=sharing)

[1DsT4nRCbvjx1ZRBwtr0g3gm91YhNaZRG?usp=sharing](https://drive.google.com/drive/folders/1DsT4nRCbvjx1ZRBwtr0g3gm91YhNaZRG?usp=sharing))

---

## Apéndice F

# Código madre combustión en medio poroso híbrido

Nombre del código: [GET\\_MPH.f90](#)

(<https://drive.google.com/drive/folders/>

[168ihfS5EIAfRtLgOI7GebuevGVFFeRNO?usp=sharing](https://drive.google.com/drive/folders/168ihfS5EIAfRtLgOI7GebuevGVFFeRNO?usp=sharing))

---

# Bibliografía

- [1] Peter Zweifel, Aaron Praktiknjo, and Georg Erdmann. *Energy Economics*. Springer, Berlin, 2017. doi: 10.1007/978-3-662-53022-1.
- [2] Henning Struchtrup. *Thermodynamics and Energy Conversion*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, 2014. doi: 10.1007/978-3-662-43715-5.
- [3] Robert Huggins. *Energy Storage*. Springer, Boston, 2010. doi: 10.1007/978-1-4419-1024-0.
- [4] Efstathios E (Stathis) . Michaelides. *Alternative Energy Sources*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, 2012. doi: 10.1007/978-3-642-20951-2.
- [5] Stephen R. Turns. *An Introduction to Combustion, Concepts and Applications*. McGraw-Hill, New York, 2012.
- [6] M. Kaviany. *Principles of convective heat transfer*. Springer, U.S.A., 1994. ISBN 0387942718. doi: 10.1016/0017-9310(96)00085-3.
- [7] Matías Fierro, Cristóbal Gutierrez, Valeri Bubnovich, Nicolás Ripoll, and Mario Toledo. Thermal effect of hollow spheres in a filtration combustion process. *Applied Thermal Engineering*, 195:117037, 2021. ISSN 13594311. doi: 10.1016/j.applthermaleng.2021.117037.
- [8] B. P. Singh and M. Kaviany. Effect of solid conductivity on radiative heat transfer in packed beds. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 37(16):2579–2583, 1994. ISSN 00179310. doi: 10.1016/0017-9310(94)90295-X.
- [9] V. Bubnovich and M. Toledo. Analytical modelling of filtration combustion in inert porous media. *Applied Thermal Engineering*, 27(27):1144–1149, 2007.
- [10] Lawrence A. Kennedy, Jacques P. Bingue, Alexei V. Saveliev, A. A. Fridman, and Serguei I. Foutko. Chemical structures of methane-air filtration combustion waves

- for fuel-lean and fuel-rich conditions. *Proceedings of the Combustion Institute*, 28 (1):1431–1438, 2000. ISSN 15407489. doi: 10.1016/S0082-0784(00)80359-8.
- [11] Mario Toledo, Khriscia Utria, and Alexei V. Saveliev. Ultrarich filtration combustion of ethane. *Energy and Fuels*, 28(2):1536–1540, 2014. ISSN 08870624. doi: 10.1021/ef402264a.
- [12] Carlos E. Arrieta, Alex M. García, and Andrés A. Amell. Experimental study of the combustion of natural gas and high-hydrogen content syngases in a radiant porous media burner. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(17):12669–12680, 2017. ISSN 03603199. doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.03.078.
- [13] R.W. Francisco Jr., M. Costa, R.C. Catapan, and A.A.M. Oliveira. On the combustion of hydrogen-rich gaseous fuels with low calorific value in a porous burner. *Energy and Fuels*, 24(2):880–887, 2010. ISSN 08870624. doi: 10.1021/ef9010324.
- [14] A. P. Aldushin, B. J. Matkowsky, and D. A. Schult. Downward buoyant filtration combustion. *Combustion and Flame*, 107(1-2):151–175, 1996. ISSN 00102180. doi: 10.1016/0010-2180(96)00093-4.
- [15] A. P. Aldushin, I. E. Rumanov, and B. J. Matkowsky. Maximal energy accumulation in a superadiabatic filtration combustion wave. *Combustion and Flame*, 118(1-2): 76–90, 1999. ISSN 00102180. doi: 10.1016/S0010-2180(98)00163-1.
- [16] Vojislav Jovicic, Nataliia Fedorova, Ana Zbogar-Rasic, Daniel Nloka, and Antonio Delgado. Combustion of solid fuel in a hybrid porous reactor. *Energy Procedia*, 120:431–438, 2017. ISSN 18766102. doi: 10.1016/j.egypro.2017.07.202. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2017.07.202>.
- [17] E. A. Salgansky, A. Yu Zaichenko, D. N. Podlesniy, M. V. Salganskaya, and M. Toledo. Coal dust gasification in the filtration combustion mode with syngas production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(16):11017–11022, 2017. ISSN 03603199. doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.03.056. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.056>.
- [18] T. Mario Toledo, S. Karina Araus, and A. Diego Vasconcelo. Syngas production from coal in presence of steam using filtration combustion. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(19):6340–6345, 2015. ISSN 03603199. doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.03.022.

- [19] E. V. Polianczyk and S. V. Glazov. Model for filtration combustion of carbon: Approximation of a thermodynamically equilibrium composition of combustion products. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 50(3):251–261, 2014. ISSN 15738345. doi: 10.1134/S0010508214030022.
- [20] Mario G. Toledo, Khriscia S. Utria, Freddy A. González, Juan P. Zuñiga, and Alexei V. Saveliev. Hybrid filtration combustion of natural gas and coal. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(8):6942–6948, 2012. ISSN 03603199. doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.01.061.
- [21] M. V. Salganskaya, S. V. Glazov, E. A. Salganskii, and A. F. Zholudev. Filtration combustion of charcoal-polyethylene systems. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 4(6):928–933, 2010. ISSN 1990-7931. doi: 10.1134/s1990793110060096.
- [22] Mario Toledo, Nicolás Ripoll, José Céspedes, Ana Zbogar-Rasic, Nataliia Fedorova, Vojislav Jovicic, and Antonio Delgado. Syngas production from waste tires using a hybrid filtration reactor under different gasifier agents. *Energy Conversion and Management*, 172(April):381–390, 2018. ISSN 01968904. doi: 10.1016/j.enconman.2018.07.046.
- [23] Nicolás Ripoll, Claudio Silvestre, Emilio Paredes, and Mario Toledo. Hydrogen production from algae biomass in rich natural gas-air filtration combustion. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(8):5513–5522, 2017. ISSN 03603199. doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.03.082.
- [24] Karina Araus, Felipe Reyes, and Mario Toledo. Syngas production from wood pellet using filtration combustion of lean natural gas-air mixtures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(15):7819–7825, 2014. ISSN 03603199. doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.03.140.
- [25] Mario Toledo, Eduardo Vergara, and Alexei V. Saveliev. Syngas production in hybrid filtration combustion. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(6):3907–3912, 2011. ISSN 03603199. doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.11.060.
- [26] M. H. Akbari and P. Riahi. Investigation of the structural and reactants properties on the thermal characteristics of a premixed porous burner. *Applied Energy*, 87(4): 1433–1440, apr 2010. ISSN 0306-2619. doi: 10.1016/J.APENERGY.2009.08.040.

- [27] Amanda J. Barra, Guillaume Diepvens, Janet L. Ellzey, and Michael R. Henneke. Numerical study of the effects of material properties on flame stabilization in a porous burner. *Combustion and Flame*, 134(4):369–379, sep 2003. ISSN 0010-2180. doi: 10.1016/S0010-2180(03)00125-1.
- [28] O. Pickenaecker, K. Pickenaecker, K. Wawrzinek, D. Trimis, E.C. Pritzkow, W., P. Goedtke, U. Papenburg, J. Adler, G. Standke, W. Heymer, H. Tauscher, and F. Jansen. Novel ceramic components for high-temperature applications in porous medium burner technology. pt. 1; neuartige keramische hochtemperaturbauteile fuer die porenbrennertechnik. t. 1.
- [29] T J Hendricks and J R Howell. Absorption/Scattering Coefficients and Scattering Phase Functions in Reticulated Porous Ceramics. *Journal of Heat Transfer*, 118(1):79–87, feb 1996. ISSN 0022-1481. doi: 10.1115/1.2824071. URL <https://doi.org/10.1115/1.2824071>.
- [30] R Mital, J P Gore, and R Viskanta. Measurements of radiative properties of cellular ceramics at high temperatures. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 10(1):33–38, jan 1996. doi: 10.2514/3.749. URL <https://doi.org/10.2514/3.749>.
- [31] E. Tsotsas and H. Martin. Thermal conductivity of packed beds: A review. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 22(1):19–37, jul 1987. ISSN 0255-2701. doi: 10.1016/0255-2701(87)80025-9.
- [32] H. Yoshida, J. H. Yun, R. Echigo, and T. Tomimura. Transient characteristics of combined conduction, convection and radiation heat transfer in porous media. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 33(5):847–857, may 1990. ISSN 0017-9310. doi: 10.1016/0017-9310(90)90068-6.
- [33] Gustavo Andrés Ruiz Núñez. *Simulación computacional de la gasificación solar de un lecho híbrido carbón-alumina mediante elementos discretos*. Tesis de grado, Departamento de Ingeniería Mecánica, Universidad Técnica Federico Santa María, 2018.
- [34] Cristóbal Gutiérrez. *Investigación experimental del uso de Alumina Bubbleén el proceso de gasificación de carbón*. Memoria de titulación, Departamento de Ingeniería Mecánica, Universidad Técnica Federico Santa María, 2019.

- [35] W. Van Antwerpen, C. G. Du Toit, and P. G. Rousseau. A review of correlations to model the packing structure and effective thermal conductivity in packed beds of mono-sized spherical particles. *Nuclear Engineering and Design*, 240(7): 1803–1818, 2010. ISSN 00295493. doi: 10.1016/j.nucengdes.2010.03.009. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.nucengdes.2010.03.009>.
- [36] Z. Jia, Z. Wang, D. Hwang, and L. Wang. Prediction of the Effective Thermal Conductivity of Hollow Sphere Foams. *ACS Applied Energy Materials*, 1(3): 1146–1157, 2018. ISSN 25740962. doi: 10.1021/acsaem.7b00264.
- [37] Lorna J. Gibson and Michael F. Ashby. *Cellular Solids: Structure and Properties*. Cambridge Solid State Science Series, U.K., 1999.
- [38] A. D. Gallegos and C. Málaga. Natural convection in eccentric spherical annuli. *European Journal of Mechanics, B/Fluids*, 65:464–471, 2017. ISSN 09977546. doi: 10.1016/j.euromechflu.2017.02.007.
- [39] D. Vortmeyer. Radiation in packed solids. *Proceedings of 6th International Heat Transfer Conference*, 37(6):525–539, 1978.
- [40] A. Abou-Taouk, S. Sadasivuni, D. Lörstad, and L. E. Eriksson. Evaluation of global mechanisms for LES analysis of SGT-100 DLE system. *Proceeding of ASME Turbo Expo 2013: Turbine Technical Conference and Exposition GT2013-95454*, 2013.
- [41] G.P. Smith, D.M. Golden, M. Frenklach, N.W. Moriarty, B. Eiteneer, M. Goldenberg, C.T. Bowman, R.K. Hanson, S. Song, W.C. Gardiner, V.V. Lissianski, and Z. Qin. GRI-Mech 3.0. *Combustion Berkeley*, 2000. URL [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/).
- [42] S.S. Kostenko, A.A Ivanova, A.A. Karnaukh, and E.V. Polianczyk. Simulation of the methane conversion by partial oxidation in a porous media reactor. *Chemical Engineering Journal*, 238:100–110, 2014. doi: 10.1016/j.cej.2013.09.012.
- [43] N. Wakao and S. Kaguei. *Heat and mass transfer in packed beds*. Gordon and Breach Science Publications, U.S.A., 1982.
- [44] T. Poinsoot and D. Veynante. *Theoretical and Numerical Combustion*. Poinsoot T. and Veynante D., Bordeaux, 2012.

- [45] M.H. Halabi, M.H.J.M. Croon, J. Schaaf, P.D. Cobden, and J.C. Schouten. Modeling and analysis of autothermal reforming of methane to hydrogen in a fixed bed reformer. *Chemical Engineering Journal*, 137:568–578, 2008.
- [46] Matías Fierro, Pablo Requena, Eugene Salgansky, and Mario Toledo. Experimental investigation of reverse flow porous medium reactor with premixed and non-premixed flames. *Chemical Engineering Journal*, 425:130178, 2021. ISSN 13858947. doi: 10.1016/j.cej.2021.130178.
- [47] J. Hirschfelder, C. Curtiss, and R. Byron. *Molecular theory of gases and liquids*. John Wiley and Sons, New York, 1954.
- [48] ANSYS. Chemkin Theory Manual 17.0 (15151). *Reaction Design: San Diego*, 2015.
- [49] R.J. Kee, F.M. Rupley, J.A. Miller, M.E. Coltrin, J.F. Grcar, E. Meeks, Moffat H.K., A.E. Lutz, M.D. Dixon-Lewis, G. Smooke, J. Warnatz, G.H. Evans, R.S. Larson, R.E. Mitchell, Petzold. L.R., W.C. Reynolds, M. Caracotsios, W.E. Stewart, P. Glarborg, C. Wang, and O. Adigun. CHEMKIN Collection, Release 3.6. *Reaction Design: San Diego*, 2000.
- [50] Y.S. Touloukian, R.W. Powell, C.Y Ho, and P.G. Klemens. *Thermal Conductivity, Non-Metallic Solid*. McGraw-Hill, U.S.A., 1970.
- [51] Yunus A. Cengel. *Heat and Mass Transfer: A Practical Approach*. McGraw-Hill, México, 2007.
- [52] Gustavo Ruiz, Nicolás Ripoll, Nataliia Fedorova, Ana Zbogar-Rasic, Vojislav Jovicic, Antonio Delgado, and Mario Toledo. Experimental and numerical analysis of the heat transfer in a packed bed exposed to the high thermal radiation flux. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 136:383–392, 2019. ISSN 00179310. doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.03.009. URL <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.03.009>.
- [53] Mario Toledo, Carlos Rosales, Claudio Silvestre, and Sebastián Caro. Numerical simulation of the hybrid filtration combustion of biomass. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(46):21131–21139, 2016. ISSN 03603199. doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.09.120.