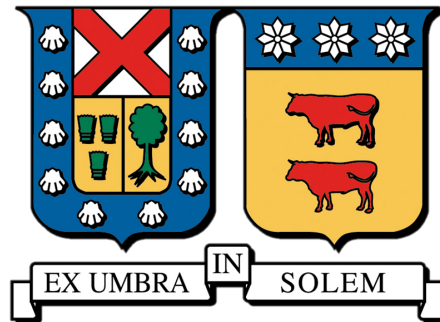


UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA
VALPARAÍSO - CHILE



**INVESTIGACIÓN
NUMÉRICO-EXPERIMENTAL DEL PROCESO
DE CO-COMBUSTIÓN DE AMONIACO CON
CARBÓN EN UN REACTOR DE MEDIO
POROSO HÍBRIDO**

MATÍAS IGNACIO GÓMEZ VERA

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

Profesor director: Dr. Ing. Mario Toledo
Profesor co-director: Ph.D. Andrés Arriagada
Profesor interno: Dr. Germán Amador
Profesor externo: Ph.D. Wolfram Jahn

Julio, 2026



CONSTANCIA DE VALIDACIÓN Y CONFIDENCIALIDAD DE MONOGRAFÍA A REPOSITORIO ACADÉMICO

1.- IDENTIFICACIÓN DEL TRABAJO ACADÉMICO

Tipo de monografía (marcar una opción): ☐ Memoria o trabajo de título ☒ Tesis de Postgrado

Título del trabajo: Investigación numérico-experimental del proceso de co-combustión de amoniaco con carbón en un reactor de medio poroso híbrido

Nombre del candidato(a): Matías Ignacio Gómez Vera

Carrera / Grado: TESIS DE GRADO PARA OPTAR AL GRADO DE MAGÍSTER EN CIENCIAS DE INGENIERÍA MECÁNICA Y AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL MECÁNICO

Campus: Casa Central, Valparaíso. Departamento: Mecánica.

2.- VALIDACIÓN DEL PROFESOR GUÍA/DIRECTOR DE TESIS

Yo, Mario Toledo, en mi calidad de profesor(a) guía/director(a) del trabajo académico mencionado anteriormente **DEJO CONSTANCIA** que:

- He revisado esta versión del documento y corresponde a la versión final aprobada del trabajo.
- El trabajo cumple con los requisitos académicos y de formato establecidos por la institución.

3.- EVALUACIÓN DE CONFIDENCIALIDAD POR PROPIEDAD INDUSTRIAL (marcar una opción)

☒ El trabajo **NO contiene** información que amerite confidencialidad y puede ser publicado de inmediato en repositorio con acceso abierto.

☐ El trabajo **CONTIENE** información con potenciales implicancias de propiedad industrial o intelectual y requiere un periodo de confidencialidad (**embargo**) por (**marcar una opción**):

☐ 6 meses ☐ 12 meses ☐ 2 años ☐ 3 años ☐ 5 años ☐ 10 años

Fundamentación de la necesidad de confidencialidad (obligatorio si se solicita embargo):

4.- FIRMAS

Profesor(a) guía o director(a) de memoria o tesis:

Fecha: 10 de Julio Firma:

Estudiante o Candidato(a):

Fecha: 10 de Julio Firma:

Este formulario debe ser insertado como página 2 de la memoria o tesis, completado y firmado por estudiante y profesor(a) antes de la entrega en portal PRISMA de Biblioteca USM.

Agradecimientos

Quiero comenzar agradeciendo profundamente a mi familia, que ha sido mi pilar más importante durante todo este camino. En especial, a mis padres, Iris y Luis Alfredo, gracias por acompañarme en cada etapa, por confiar en mí incluso en aquellos momentos en que yo mismo dudé, y por entregarme constantemente palabras de ánimo, amor y contención. Su apoyo ha sido una fuente inagotable de fuerza y motivación para seguir adelante. A mis hermanos, Carlos y Bastián, gracias por su complicidad, por estar siempre presentes y por hacer de este trayecto uno lleno de alegría y compañía. También quiero extender este agradecimiento a mi mami Elizabeth, a mi abuela María, y a mi tía Maca, por su cariño constante, por creer en mí y por estar siempre a mi lado. Este logro no es solo mío, también les pertenece a ustedes, porque detrás de cada avance, cada esfuerzo y cada día difícil estuvo su apoyo incondicional.

Dedico también un espacio muy especial a quienes hoy ya no están físicamente conmigo, pero cuya memoria sigue presente. A mis seres queridos que partieron antes de tiempo, los recuerdo con profundo amor y gratitud en este logro. Cada uno de ustedes dejó una huella imborrable en mi historia y me enseñó, a su manera, el valor de la resiliencia, la fortaleza y la alegría de los momentos compartidos. Son recuerdos que atesoraré por siempre. Sé que, desde donde estén, me acompañan y celebran este logro conmigo.

A mis amigos de toda la vida, Yassir y Felipe, gracias por ser parte fundamental de mi historia y por haberme acompañado desde mucho antes de esta etapa académica. Gracias por las conversaciones, las risas, los consejos y los momentos compartidos, tanto en los triunfos como en la adversidad. Su amistad ha sido un refugio invaluable y una compañía constante a lo largo de los años.

Asimismo, quiero expresar mi gratitud a mis amigos y compañeros de la universidad, Catalina, Eduardo, Martín, Alonso, Javier, Emilio, Nicolás, y a Rocío, por su grata compañía y motivación en la etapa final de este proceso. Gracias a todos por el apoyo en las largas jornadas de estudio, por la ayuda mutua, por la camaradería en los días de mayor presión y por hacer que cada desafío de este magíster fuera mucho más llevadero. Cada instante vivido con todos ustedes quedará guardado como una parte muy valiosa de esta

etapa.

En el ámbito académico, quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mi profesor guía, Dr. Mario Toledo T., y a mi profesor co-guía, Dr. Andrés Arriagada R. Gracias por su constante orientación, por la confianza entregada y por sus invaluable enseñanzas. Sus consejos técnicos, comentarios críticos y exigencia académica fueron fundamentales no solo para el desarrollo de esta investigación, sino también para mi crecimiento profesional y para la formación del rigor científico que me acompañará en adelante. Asimismo, agradezco sinceramente al profesor Sergio por su constante apoyo y excelente disposición a lo largo de este proceso.

Expreso también mi agradecimiento por el respaldo institucional recibido durante el desarrollo de esta tesis. Mis estudios de postgrado fueron financiados por la beca ANID-Subdirección de Capital Humano/Magíster Nacional/2024-22241000, y la presente investigación contó con el apoyo del proyecto FONDECYT 1241030. Ambos aportes fueron fundamentales para el desarrollo del trabajo experimental, numérico y académico.

Finalmente, esta tesis representa el cierre de una etapa marcada por el esfuerzo, el aprendizaje y los sacrificios. A lo largo de este recorrido he comprendido que cada experiencia llega en el momento indicado y deja una enseñanza valiosa para seguir creciendo. Tanto en la investigación como en la vida misma, siempre hay algo nuevo por descubrir, agradecer y celebrar. Llegar hasta aquí no habría sido posible sin el cariño, la paciencia y el apoyo de quienes caminaron conmigo durante estos años. A todas y todos ustedes, gracias de corazón.

Resumen

En el marco del proyecto FONDECYT 1241030, el objetivo principal de esta tesis es investigar numérica y experimentalmente el proceso de co-combustión de amoníaco con carbón en un reactor de medio poroso híbrido (HFC), compuesto por esferas de alúmina. Experimentalmente, se implementó un reactor cilíndrico tipo batch utilizando carbón base (BLC) y/o carbón bajo azufre (LSC). En la zona de reacción se evaluaron comparativamente tres configuraciones con carbón: BLC, LSC y BLC+LSC (50 % BLC/50 % LSC en volumen); y tres configuraciones con HFC: 70 % BLC/30 % alúmina, 70 % LSC/30 % alúmina, y 35 % BLC/35 % LSC/30 % alúmina. Todas estas configuraciones usaron la premezcla NH_3 y aire a $\phi = 0.9$. Los resultados experimentales muestran que las configuraciones con HFC aumentan la temperatura del lecho y reducen sistemáticamente las emisiones de NO_x y CO respecto de los casos con carbón. La mezcla BLC+LSC presentó la mayor temperatura, HFC (70 % LSC) alcanzó la mayor temperatura entre los casos híbridos, y HFC (70 % BLC) mostró el mejor desempeño conjunto al combinar alto consumo de carbón y menores emisiones.

	BLC	LSC	BLC+LSC	HFC (70 % BLC)	HFC (70 % LSC)	HFC (35 % BLC, 35 % LSC)
$T_{\text{máx}}$ en T5 [K]	1300	1386	1442	1471	1539	1524
Consumo de carbón [%]	94	92	94	97	92	94
NO_x [ppm]	545	642	684	338	397	459
CO [ppm]	121	113	138	77	82	99
NH_3 residual [ppm]	0.5	0.4	3.2	1.7	2.3	3.3

Adicionalmente, se propuso un modelo CFD en ANSYS Fluent 2024 R2, basado en un enfoque de medio poroso equivalente considerando carbón en la zona de reacción. Los primeros resultados numéricos muestran un buen contraste del perfil térmico del reactor, aunque las emisiones solo son descritas correctamente de forma cualitativa. Los estudios paramétricos evidenciaron la relevancia de la relación de equivalencia y la velocidad de filtración en el proceso de co-combustión.

Finalmente, los resultados demuestran la factibilidad técnica, a escala de laboratorio y bajo operación tipo batch, del proceso de co-combustión NH_3 –carbón en un reactor de medio poroso híbrido, proponiéndose un modelo matemático como herramienta para el desarrollo posterior de esta línea de investigación.

Palabras clave: Co-combustión de Amoníaco y Carbón, Medio Poroso Híbrido, Emisiones Gaseosas, Modelación Numérica, Recirculación de Calor.

Abstract

Within the framework of the FONDECYT 1241030 project, the main objective of this thesis is to numerically and experimentally investigate the co-combustion process of ammonia and coal in a hybrid porous medium reactor (HFC) composed of alumina spheres. Experimentally, a cylindrical batch-type reactor was implemented using base coal (BLC), low-sulfur coal (LSC), and mixtures of both. In the reaction zone, three coal-based configurations were comparatively evaluated: BLC, LSC, and BLC+LSC (50 % BLC/50 % LSC by volume); and three HFC configurations: 70 % BLC/30 % alumina, 70 % LSC/30 % alumina, and 35 % BLC/35 % LSC/30 % alumina. All these configurations were operated with a premixed NH_3 –air stream at $\phi = 0.9$. The experimental results show that the HFC configurations increase the bed temperature and systematically reduce NO_x and CO emissions compared with the coal-only cases. The BLC+LSC mixture presented the highest temperature, HFC (70 % LSC) reached the highest temperature among the hybrid cases, and HFC (70 % BLC) showed the best overall performance by combining high coal consumption with lower emissions.

	BLC	LSC	BLC+LSC	HFC (70 % BLC)	HFC (70 % LSC)	HFC (35 % BLC, 35 % LSC)
$T_{\text{máx}}$ at T5 [K]	1300	1386	1442	1471	1539	1524
Coal consumption [%]	94	92	94	97	92	94
NO_x [ppm]	545	642	684	338	397	459
CO [ppm]	121	113	138	77	82	99
Residual NH_3 [ppm]	0.5	0.4	3.2	1.7	2.3	3.3

Additionally, a CFD model was proposed in ANSYS Fluent 2024 R2, based on an equivalent porous medium approach considering coal in the reaction zone. The first numerical results show a reasonable agreement with the thermal profile of the reactor, although the emissions are only correctly described in qualitative terms. The parametric studies evidenced the relevance of the equivalence ratio and filtration velocity in the co-combustion process.

Finally, the results demonstrate the technical feasibility, at laboratory scale and under batch operation, of the NH_3 –coal co-combustion process in a hybrid porous medium reactor, with a mathematical model proposed as a tool for the further development of this research line.

Keywords: Ammonia and Coal Co-combustion, Hybrid Porous Medium, Gaseous Emissions, Numerical Modeling, Heat Recirculation.

Nomenclatura

Símbolos romanos		Símbolos griegos	
Símbolo	Definición	Símbolo	Definición
A	Factor pre-exponencial	α	Permeabilidad del medio poroso, m^2
C_j	Concentración, kmol m^{-3}	α_i	Exponente cinético de la especie i
C_2	Coeficiente de resistencia inercial, m^{-1}	ε	Porosidad
D_{ij}	Difusividad molecular binaria del par i - j , $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	λ_{eff}	Conductividad térmica efectiva, $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
$D_{m,i}^{\text{eff}}$	Difusividad efectiva de la especie i , $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	μ	Viscosidad dinámica, Pa s
d_p	Diámetro de partícula, m	ρ_g	Densidad de la fase gaseosa, kg m^{-3}
d_t	Diámetro interno del tubo, m	τ	Tensor de esfuerzos viscosos, Pa
E_a	Energía de activación, J kmol^{-1}	τ_{tor}	Tortuosidad del medio poroso
h	Entalpía específica, J kg^{-1}	ϕ_{global}	Relación de equivalencia global
k_r	Constante cinética de la reacción r		
L	Longitud, m		
M	Masa molar, kg kmol^{-1}		
p	Presión, Pa		
p_{tot}	Presión total, Pa		
Δp	Caída de presión, Pa		
R	Constante universal de los gases, $\text{J kmol}^{-1} \text{K}^{-1}$		
R_i	Tasa neta de producción de la especie i		
$\hat{R}_{i,r}$	Tasa molar de producción de la especie i en la reacción r		
Re	Número de Reynolds		
S_m	Término fuente volumétrico de masa, $\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$		
S'''	Superficie específica, m^{-1}		
T	Temperatura, K		
$\vec{u}$	Vector velocidad, m s^{-1}		
u_s	Velocidad superficial del gas, m s^{-1}		
$\vec{J}_i$	Flujo difusivo de la especie i , $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$		
V_i	Volumen de difusión de la especie i		
x_i	Fracción molar de la especie i		
Y_i	Fracción másica de la especie i		
$\dot{n}$	Flujo molar, kmol s^{-1}		

Abreviaturas	
Abrev.	Definición
BLC	Carbón base
CFD	Dinámica de fluidos computacional
DAQ	Sistema de adquisición de datos
HFC	Combustión por filtración híbrida
LSC	Carbón bajo en azufre
NO_x	Óxidos de nitrógeno
PCI	Poder calorífico inferior
PCS	Poder calorífico superior
PMM	Modelo de medio poroso
UDF	Función definida por el usuario
WGS	Reacción de desplazamiento agua-gas

Subíndices	
Subíndice	Definición
i	Especie i
j	Especie j
r	Reacción
g	Fase gaseosa
s	Fase sólida o superficie
p	Partícula
t	Tubo
m	Mezcla
eff	Efectivo
in	Entrada
tot	Total

Índice General

Agradecimientos	I
Resumen	III
Abstract	IV
Nomenclatura	v
1 Introducción	1
1.1 Objetivo general	5
1.2 Objetivos específicos	5
2 Marco Teórico	6
2.1 Combustión de combustibles sólidos	6
2.1.1 Combustión de carbón	8
2.2 Combustión de amoniaco	11
2.3 Co-combustión de amoniaco con carbón	14
2.4 Combustión en medios porosos	19
2.4.1 Fundamentos y teoría general	19
2.4.2 Combustión de medios porosos híbridos	22
2.4.3 Combustión/Gasificación de carbón en medios porosos	25
2.4.4 Combustión de amoniaco en un medio poroso	27
3 Metodología	30
3.1 Metodología experimental	30
3.1.1 Quemador HFC	30
3.1.2 Análisis elemental y proximal de las muestras de carbón	32
3.1.3 Análisis del poder calorífico de las muestras de carbón	34

3.1.4	Setup experimental en laboratorio de amoniaco	41
3.1.5	Condiciones de operación	43
3.1.6	Procedimiento experimental	46
3.2	Metodología computacional	53
3.2.1	Modelo matemático	54
3.2.2	Condiciones de entrada y estudios paramétricos	57
3.2.3	Mecanismo cinético	57
3.2.4	Supuestos del modelo de medio poroso	59
3.2.5	Ecuaciones de transporte	61
3.2.5.1	Transporte de masa	61
3.2.5.2	Transporte de momentum lineal	61
3.2.5.3	Transporte de especies químicas	64
3.2.5.4	Transporte de energía	66
3.2.6	Condiciones de contorno del modelo	68
3.2.7	Configuración numérica del modelo en ANSYS Fluent	69
4	Resultados y Análisis	71
4.1	Resultados experimentales	71
4.1.1	Consumo de masa	71
4.1.2	Comportamiento térmico	73
4.1.3	Evolución temporal experimental	78
4.1.4	Emisiones producto de la combustión	81
4.2	Resultados numéricos	85
4.2.1	Contraste térmico experimental–numérico	85
4.2.2	Emisiones gaseosas	89
4.2.3	Variación en la relación de equivalencia	96
4.2.4	Variación en la velocidad de entrada	101
5	Conclusiones y recomendaciones	106
	Bibliografía	114
	Anexos	129
A	Resultados previos con llama libre	129
A.1	Resultados experimentales	129
B	Perfiles térmicos complementarios	131
C	Configuración numérica detallada	132

Índice de Figuras

1.1	Emisiones globales de dióxido de carbono (CO_2) fósil [1].	1
2.1	Esquema de pirólisis, gasificación y combustión de combustibles sólidos, obtenido de Ranzi et al. [2].	7
2.2	Esquema conceptual de co-combustión NH_3 –carbón: zona de reacción gaseosa por mezcla de volátiles y NH_3 , frente de llama luminosa y competencia entre efectos que controlan velocidad y morfología de la llama. Obtenido de Hadi et al. [3].	15
2.3	Esquema de la co-combustión carbón – NH_3 en un quemador swirl con tres estructuras de llama – swirl, alargada y tipo vela. Se indican fracciones de conversión de NH_3 por pirólisis, oxidación y reducción. Obtenido de Liu et al. [4].	17
2.4	Estructuras de llama en: (a) carbón, (b) carbón con metano y (c) carbón con amoníaco. Se indican la zona de recirculación interna, la atmósfera reductora y las regiones de pirólisis, oxidación y reducción. Obtenido de Chae et al. [5].	17
2.5	Mecanismos de transferencia de calor en un medio poroso.	21
2.6	(a) Distribución de temperatura y (b) fracción molar de CO_2 dentro de la partícula y en su entorno, para $\text{Re}_{\text{in}} = 10$, $Y_{\text{O}_2,\text{in}} = 0.11$ y $T_{\text{in}} = 2000 \text{ K}$ [6].	26
2.7	Imágenes de llamas de NH_3 mezcladas con CH_4 a diferentes ϕ en medio poroso, con tres densidades aparentes de poro ($\alpha_{\text{NH}_3} = 70 \%$, $Q_{\text{B}} = 0.9 \text{ MW/m}^2$), obtenida de Li et al. [7].	28
2.8	Vías de reacción del nitrógeno en un micro-combustor NH_3/O_2 con medio poroso, obtenida de Liu et al. [8].	29
3.1	Dimensiones y vista isométrica del quemador cilíndrico.	31
3.2	Dimensiones y vista isométrica del difusor.	31

3.3	Dimensiones y vista isométrica de la base de difusor diseñada.	32
3.4	Calorímetro Parr 1261.	34
3.5	Procedimiento experimental del poder calorífico superior.	35
3.6	Impresora PARR 1755.	36
3.7	Procedimiento experimental del poder calorífico inferior.	40
3.8	Esquema del setup experimental. Los elementos marcados corresponden a: (1) Compresor de aire, (2) Tanque de amoniaco, (3) Controlador de flujo de aire, (4) Controlador de flujo de amoniaco, (5) Reactor, (6) Termocuplas, (7) Analizador de gases Testo 350, (8) Medidor de amoniaco no quemado, (9) Adquisidor de datos DAQ OMEGA y (10) Computador.	42
3.9	Representación esquemática de las seis configuraciones de lecho evaluadas experimentalmente.	44
3.10	Reactor aislado y con las termocuplas instaladas.	46
3.11	Instalación y conexión del reactor en las líneas de flujo.	47
3.12	Compresor y tanques de almacenamiento de gases.	48
3.13	Controladores de flujo.	49
3.14	Registro fotográfico de la etapa de encendido, calentamiento inicial y even- tos transitorios observados durante el proceso de combustión.	50
3.15	Sistema de medición de gases de salida durante la co-combustión.	51
3.16	Aglomeración de partículas de alúmina observada posterior al proceso de co-combustión.	52
3.17	Esquemas del dominio computacional axisimétrico bidimensional del reac- tor híbrido de lecho empacado. Las partículas de carbón se identifican como círculos negros: (a) dominio computacional axisimétrico; (b) malla repre- sentativa del dominio computacional.	56
4.1	Consumo de carbón (%) para todos los casos de estudio.	72
4.2	Residuo sólido remanente después del ensayo.	72
4.3	Temperatura máxima registrada en cada posición axial durante la etapa de co-combustión NH_3 -carbón para las configuraciones con zona reactiva compuesta únicamente por carbón y las configuraciones híbridas HFC. . . .	76
4.4	Perfil transiente de $T(z, t)$ para los casos: (a) BLC+LSC (50 % BLC, 50 % LSC) y (b) HFC (35 % BLC, 35 % LSC).	79

4.5	Emisiones gaseosas de NO_x , NO , CO , NH_3 , SO_2 (ppm); CO_2 (%). La incertidumbre experimental es inferior al 10 % para todas las especies, considerando la propagación del frente de llama aguas arriba a lo largo del lecho empacado de carbón/híbrido.	84
4.6	Distribución espacial de temperatura y localización del frente reactivo en el caso base numérico. La dirección axial se interpreta de izquierda a derecha, desde la entrada hasta la salida del reactor.	86
4.7	Contraste entre el perfil térmico numérico del lecho equivalente de carbón y los valores promedio de temperatura máxima experimental para BLC, LSC y BLC+LSC (50 %/50 %) a lo largo del dominio axial.	87
4.8	Perfil axial de temperatura y perfiles axiales promedio ponderados por área de fracción másica de NH_3 y fracción másica de NO para el caso base numérico.	91
4.9	Contraste de emisiones de salida entre la simulación del caso base numérico y el caso experimental BLC+LSC (50 %/50 %). El NO se presenta corregido a 3 % de O_2 , mientras que el NH_3 corresponde a concentración directa de salida.	93
4.10	Perfiles axiales promedio ponderados por área de fracción molar de CO_2 , O_2 y H_2O a lo largo del reactor para el caso base numérico.	94
4.11	Perfiles axiales de temperatura simulada en la zona del carbón para $\phi = 0.7$, $\phi = 0.8$ y $\phi = 0.9$	97
4.12	Efecto de la relación de equivalencia sobre las emisiones simuladas a la salida del reactor. El NO se presenta corregido a 3 % de O_2 , mientras que el NH_3 corresponde a concentración residual directa de salida.	100
4.13	Perfiles axiales de temperatura simulada en la zona carbonosa para velocidades de entrada de 0.40, 0.55 y 0.70 m s^{-1}	102
4.14	Efecto de la velocidad de entrada sobre las emisiones simuladas a la salida del reactor para $u_{\text{in}} = 0.40$, 0.55 y 0.70 m s^{-1} . El NO se presenta corregido a 3 % de O_2 , mientras que el NH_3 corresponde a la concentración residual directa de salida.	104
A.1	Perfil de temperatura para $\text{Re} = 25$	129
A.2	Perfil de temperatura para $\text{Re} = 40$	130
A.3	Comparación de perfiles de temperatura para $\text{Re} = 25$ y $\text{Re} = 40$	130

B.1	Temperatura máxima registrada en cada posición axial durante la etapa de co-combustión NH_3 –carbón para las configuraciones con zona reactiva compuesta únicamente por carbón.	131
B.2	Temperatura máxima registrada en cada posición axial durante la etapa de co-combustión NH_3 –carbón para las configuraciones híbridas HFC.	132

Índice de Tablas

2.1	Características de los carbones según su rango [9].	9
2.2	Propiedades fisicoquímicas de NH_3 , H_2 y CH_4 (valores típicos reportados en [10, 11, 12, 13]).	12
3.1	Resultados del análisis proximal en base recibida.	32
3.2	Resultados del análisis elemental en base recibida.	33
3.3	Resumen de PCS y PCI por muestra.	39
3.4	Matriz de ensayos y parámetros de operación en la zona media del lecho. Las partes inferior y superior del lecho se mantuvieron siempre constituidas por alúmina inerte.	44
3.5	Características y dimensiones de la zona porosa.	56
3.6	Parámetros cinéticos para reacciones homogéneas.	59
3.7	Parámetros cinéticos para reacciones heterogéneas.	59
4.1	Emisiones gaseosas de NO_x , NO , CO , NH_3 , SO_2 (ppm); CO_2 (%). La incertidumbre experimental es inferior al 10 % para todas las especies, considerando la propagación del frente de llama aguas arriba a lo largo del lecho empacado de carbón/híbrido.	81

Capítulo 1

Introducción

El cambio climático es uno de los principales problemas que enfrentan los países en este siglo. El aumento en la demanda de energía durante el transcurso de los años ha provocado una dependencia notable en lo que se refiere a la utilización de combustibles fósiles, generando como consecuencia una alta emisión de gases contaminantes. En 2024 las emisiones fósiles globales alcanzaron un nuevo máximo histórico cercano a 37.4 GtCO₂ [1], tal como se presenta en la Figura 1.1.

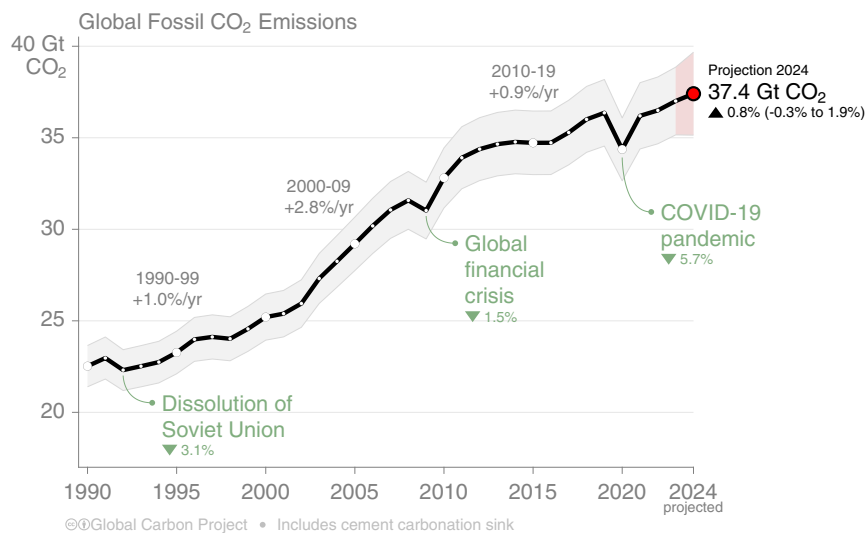


Figura 1.1: Emisiones globales de dióxido de carbono (CO₂) fósil [1].

Además, 2024 fue el año más cálido del registro instrumental y el primer año calendario en superar 1.5 °C por encima del promedio de 1850–1900 ($1.55 \pm 0.13^\circ\text{C}$) [14], consolidando una trayectoria incompatible con los objetivos del Acuerdo de París [15]. El inminente

aumento del dióxido de carbono atmosférico (CO_2) hasta el doble de los niveles actuales, tendrá como efecto un calentamiento estimado de 3°C (rango probable $2.0\text{--}4.5^\circ\text{C}$), lo que a su vez reduciría la solubilidad del CO_2 en los océanos, liberando parte del carbono disuelto e intensificando los eventos extremos, el aumento del nivel del mar y la pérdida de biodiversidad. Sus efectos sobre las personas y los ecosistemas serán amplios y persistentes, ejemplos recientes de aquello incluyen incendios, megatormentas e inundaciones [16]. La Organización Mundial de la Salud (OMS) estima que la exposición a contaminantes atmosféricos (exteriores e interiores) provoca del orden de 6.7 millones de muertes prematuras a nivel mundial, con efectos desproporcionados en países de ingresos bajos y medios [17]. En este marco, avanzar hacia un sistema energético con emisiones netas cero de CO_2 deja de ser solo una agenda ambiental y pasa a ser un pilar de estabilidad económica, sanitaria y social de largo plazo, al sumar mejoras en la calidad del aire y la salud, mayor seguridad y asequibilidad del suministro, y un impulso a la productividad. A la vez, las medidas de mitigación y adaptación que sostienen esta transición muestran amplias sinergias con los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) [18].

La transición energética muestra señales claras en costos y flujos de capital: la IEA (International Energy Agency) proyecta para 2025 una inversión récord cercana a USD 3.3 billones, de los cuales alrededor de USD 2.2 billones se destinan a tecnologías de energía limpia, aproximadamente el doble de lo asignado a petróleo, gas y carbón [19]. En precios relativos por unidad de energía, los fósiles mantienen ventaja: el carbón térmico de alto poder calorífico se ubica típicamente en 4–6 USD/GJ (2024–2025) [20], mientras que el amoniaco renovable se estima para 2030 en 720–1400 USD/t (rango entre 39–75 USD/GJ), muy por encima del amoniaco fósil (110–340 USD/t), donde la brecha se encuentra dominada por el costo de la electricidad y el CAPEX de electrólisis [21, 22]. En centrales a carbón, la co-combustión con NH_3 permite reducir la intensidad de CO_2 aprovechando activos existentes, pero con prima de costo: escenarios con 60 % de sustitución en 2030 implican costos cercanos al 30 % por encima del valor de mercado en operación base (y cercanos al 15 % en punta), por lo que su factibilidad depende de señales de precio al carbono y de ingresos por capacidad [23]. Análisis independientes sugieren que un co-firing del orden de 20 % podría requerir precios cercanos a 300 USD/t CO_2 para cerrar la brecha [24]. En síntesis, a escala macro el capital se vuelca crecientemente hacia tecnologías limpias, pero en el caso particular carbón–amoniaco la viabilidad económica del co-firing exige políticas (precio al carbono, mercados de capacidad), mejoras tecnológicas (electrólisis, síntesis, logística) y, sobre todo, electricidad renovable de muy bajo costo que abarate el NH_3 verde [19, 23].

Chile ordena su ruta a la carbono neutralidad con instrumentos legales y programáticos que fijan metas y cronogramas verificables. La Ley Marco de Cambio Climático (Ley 21455) establece la carbono neutralidad al 2050 y mandata presupuestos de emisiones, planes sectoriales y sistemas de seguimiento. La NDC (Contribución Determinada a Nivel Nacional) vigente define un presupuesto nacional de 1100 MtCO₂e para el período 2020 a 2030, un año de máximo de emisiones a más tardar en 2025 y un límite de 95 MtCO₂e en 2030 [25, 26]. El Plan de Descarbonización organiza 45 medidas en 4 ejes para retirar o reconvertir centrales a carbón sin afectar la seguridad del sistema. A partir del 2019 se han retirado 11 de 28 unidades (1.7 GW) y se declaran 9 adicionales disponibles antes de 2026 (2.2 GW), con metas de 80 % de generación renovable en 2030, 100 % de generación de cero emisiones en 2050 y al menos 2000 MW de almacenamiento en 2030 (baterías, bombeo hidráulico, aire comprimido, aire líquido, etc.) [27]. En paralelo, la Estrategia Nacional de Hidrógeno Verde fija 5 GW de electrólisis en desarrollo y no menos de 200 kt/año en 2025, así como 25 GW y un costo objetivo menor a 1.5 USD/kg en 2030, orientado a usos internos y a una posición exportadora. Esta ambición se implementa mediante el Plan de Acción de Hidrógeno Verde 2023 a 2030, que articula 18 líneas y 81 acciones en dos etapas (2023 a 2026 habilitantes y 2026 a 2030 de escalamiento) con la participación de alrededor de 35 instituciones [28, 29, 30]. Dado que el retiro de todas las termoeléctricas no puede ocurrir de inmediato, la co-combustión de amoníaco con carbón se propone como solución transitoria para disminuir la intensidad de CO₂ de los activos existentes: fracciones energéticas entre 10 % y 20 % de NH₃ permiten reducciones proporcionales de emisiones por MWh, al tiempo que se desarrollan capacidades logísticas de importación, almacenamiento y manejo en zonas portuarias e industriales priorizadas para H₂/NH₃. Su viabilidad económica requiere señales de precio al carbono y/o ingresos por capacidad, además de acceso creciente a electricidad renovable de bajo costo que reduzca el costo del NH₃ verde, en línea con la evidencia internacional sobre costos relativos y condiciones de mercado [23, 24].

Sobre este contexto de fondo, la central termoeléctrica Guacolda, el cual es un complejo a carbón de aproximadamente 760 MW netos con cinco unidades Mitsubishi y emplazada en Huasco, Atacama. Posee un rol relevante en la operación del Sistema Eléctrico Nacional: en 2024 su generación neta fue del orden de 2.21 TWh, equivalente a 2.58 % de la energía total del SEN (85.52 TWh) [31, 32]. En esa línea, la empresa ingresó un proyecto de reconversión para incorporar co-combustión con amoníaco: la Etapa 1 (desde 2030) considera 30 % NH₃/70 % carbón en dos unidades, con intensidad que baja de 0.95 a 0.67 tCO₂/MWh y un consumo anual de 200,000 toneladas de NH₃, la Etapa 2 prevé 50 %

NH_3 /50 % carbón en todas las unidades, con 0.48 tCO₂/MWh, donde el alcance incluye modificación del puerto e instalación de estanques para el suministro y adecuaciones de quemadores en calderas [33]. Estas magnitudes sugieren que cualquier estrategia compatible con los objetivos climáticos y de seguridad debe contemplar reducciones aceleradas de la intensidad de carbono en activos térmicos mientras se habilita su retiro ordenado, evitando impactos adversos sobre costos sistémicos, confiabilidad regional y empleo local.

Esta tesis constituye un primer paso científico en el uso de un medio poroso híbrido para la co-combustión de amoníaco con carbón, proponiéndolo como puente de descarbonización para unidades existentes sin sacrificar estabilidad de llama, eficiencia térmica ni seguridad operacional. El trabajo se orienta a sentar bases técnicas: establecer condiciones de operación y parámetros de diseño (material y configuración del lecho, porosidad y pérdidas de carga, temperaturas de entrada, velocidades superficiales y estrategias de mezcla/inyección de NH_3), así como delimitar ventanas operativas con bajas emisiones (NO_x , N_2O) y mínimo de amoníaco no quemado. Con ello, la investigación busca reducir la incertidumbre tecnológica, aportar criterios de ingeniería replicables y habilitar etapas posteriores de validación (prototipo y piloto) aplicables a la industria térmica chilena durante la transición energética.

1.1 Objetivo general

Investigar numérica y experimentalmente el proceso de co-combustión de amoniaco con carbón en un reactor de medio poroso híbrido.

1.2 Objetivos específicos

- Analizar el estado del arte de la co-combustión de amoniaco y carbón, con énfasis en procesos de combustión en reactores de medio poroso.
- Implementar y operar un reactor tipo *batch* de medio poroso híbrido para la co-combustión de amoniaco y carbón, incorporando sistemas de medición y control de temperaturas, flujos y emisiones gaseosas.
- Proponer un modelo matemático bidimensional axisimétrico en **ANSYS Fluent**, basado en un enfoque de medio poroso equivalente, que incluya transporte de masa, cantidad de movimiento, especies y energía, considerando reacciones homogéneas y heterogéneas.
- Desarrollar experimentos con distintas configuraciones de medio poroso, y simular computacionalmente un proceso estacionario de co-combustión de amoniaco con carbón, utilizando el modelo matemático propuesto.
- Analizar los resultados obtenidos en términos de la temperatura, velocidad y emisiones gaseosas del frente de combustión.

Capítulo 2

Marco Teórico

2.1 Combustión de combustibles sólidos

La combustión de combustibles sólidos se concibe como una secuencia acoplada de *secado* $\rightarrow$ *pirólisis/devolatilización* $\rightarrow$ *oxidación de volátiles en fase gas* $\rightarrow$ *oxidación del char*, seguida de enfriamiento y remoción de cenizas (ver Figura 2.1). En biomasa y carbones de bajo rango, la pirólisis inicia típicamente a 160–250 °C, y para el caso de carbones bituminosos, la temperatura suele estar más alta, alrededor de 350 °C. Cuando el combustible llega húmedo, el secado domina energéticamente, esto quiere decir que la energía que entra se va a encargar de evaporar (calor latente) el agua contenida en el sólido, así que la superficie del combustible se queda cerca de 100 °C hasta quitar prácticamente todo el fluido. Al usar energía para ese paso, trae como consecuencia la reducción de la temperatura de la llama, favoreciendo la formación de CO y compuestos no quemados [34]. En lechos fijos y parrillas, típicamente se observa un frente de reacción que progresa desde la zona de secado (cercana a 100 °C a presión atmosférica) hacia la pirólisis y combustión de volátiles (200–600 °C en el sólido, dependiendo de la tasa de calentamiento [2]), y finalmente oxidación de char a temperaturas mayores, determinadas por el diseño y el aire disponible. En lechos fluidizados industriales, la temperatura de lecho se controla alrededor de 800–900 °C, y con valores de referencia 850 °C para análisis y diseño [35, 36]. En hornos de flama y, especialmente, en configuraciones de combustión por filtración (HFC), las temperaturas máximas de combustión pueden alcanzar 600–1400 °C según la mezcla y el régimen de calentamiento [37].

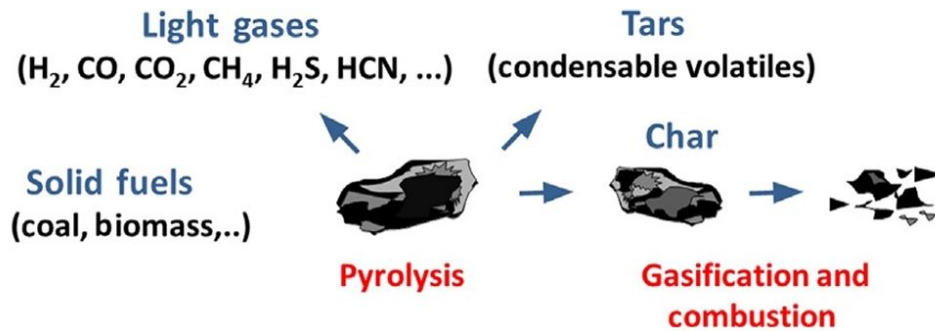


Figura 2.1: Esquema de pirólisis, gasificación y combustión de combustibles sólidos, obtenido de Ranzi et al. [2].

Los combustibles sólidos abarcan carbones (turba, lignitos, sub-bituminosos y bituminosos), coque, biomasa leñosa y residuos agrícolas, además de fracciones residuales urbanos/industriales (papel/cartón sucio, plásticos, textiles, madera, etc.). Su comportamiento en combustión depende ante todo de la estructura del sólido (porosidad, área superficial y, en carbones, la distribución de macerales), porque controla la ignición, la difusión interna y la reactividad del char. También está gobernado por el análisis próximo (humedad, materia volátil, cenizas y carbono fijo), que anticipa la facilidad de encendido por el contenido de volátiles, la energía utilizable en la etapa de char por el carbono fijo y las pérdidas térmicas asociadas a humedad y ceniza. Un tercer determinante es la composición inorgánica y su modo de ocurrencia, que establecen la propensión a depósitos, escorificación y corrosión [34, 38, 39]. Los recursos con humedades muy elevadas requieren acondicionamiento previo y se han documentado contenidos de agua del orden de 70 a 76 % en materiales sólidos, por lo que el presecado resulta necesario antes del aprovechamiento energético [40]. En biomasa, una fracción importante de los formadores de ceniza como K, Na, Cl y S aparece en formas solubles o asociadas orgánicamente, lo que facilita su volatilización y la posterior condensación como KCl o K_2SO_4 sobre superficies frías [34, 38]. Esta diferencia de mineralogía efectiva explica los patrones contrastantes de ensuciamiento y corrosión entre biomasa y carbón bajo condiciones operativas comparables.

La humedad del combustible reduce la temperatura de la llama y con ello la conversión de $CO \rightarrow CO_2$ y la oxidación de hidrocarburos. Desde el punto de vista termodinámico, el calor latente de evaporación consume una parte relevante del balance energético del frente de combustión [34]. En operación, la evaporación ocurre antes que la pirólisis y mantiene la superficie del sólido próxima a $100^\circ C$, lo que retrasa la transición *secado* $\rightarrow$ *pirólisis* y prolonga zonas frías. Si no se ajustan la distribución y el exceso de aire, la mezcla y el

tiempo de residencia, aparecen frentes irregulares y combustión incompleta con aumento de CO y compuestos no quemados [38, 41]. Para el dimensionamiento y el control, el aire estequiométrico y la masa y composición de los gases se obtienen a partir del análisis elemental C–H–O–N–S. La referencia [42] presenta el procedimiento estándar de combustión teórica, exceso de aire y balances en base seca y húmeda, útil para estimar pérdidas por gases calientes.

2.1.1 Combustión de carbón

El carbón es una roca sedimentaria, anisotrópica y heterogénea [43, 44, 45], producida a lo largo de millones de años por la acumulación de restos vegetales en determinadas condiciones de alta presión y temperatura (sobre los 250 [°C])[9]. Es utilizado como combustible, y contiene una gran cantidad de carbono, al igual que diferentes proporciones de hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre [46]. Se clasifica como una fuente de energía no renovable [47]. Asimismo, presenta numerosas impurezas minerales, entre ellas silicatos, carbonatos, fosfatos, seleniuros, sulfatos, sulfuros, óxidos e hidróxidos [48].

Dentro de los tipos de carbón se encuentran los siguientes según la clasificación determinada por ASTM International (American Society for Testing and Materials) [49]:

- **Antracita:** Posee entre un 86 % y un 97 % de carbono, suele tener el poder calorífico más alto entre los tipos de carbón.
- **Carbón bituminoso:** Contiene entre un 45 % y un 86 % de carbono.
- **Carbón sub-bituminoso:** Suele contener entre un 35 % y un 45 % de carbono, y tiene un poder calorífico inferior al carbón bituminoso.
- **Lignito:** Posee entre un 25 % y un 35 % de carbono y tiene el contenido energético más bajo entre toda la clasificación. El lignito es quebradizo y contiene un alto contenido de humedad, lo que contribuye a su bajo poder calorífico.

Cabe mencionar que la clasificación depende de los tipos y cantidades de carbono que contiene el carbón, humedad, contenido de material volátil, de la cantidad de energía térmica que el carbón puede producir, entre otros, tal como se presenta en la siguiente tabla:

También si se quiere tener una combustión más eficiente, considerando que exista una

Tabla 2.1: Características de los carbones según su rango [9].

Tipo	C fijo (%)	Humedad (%)	Materia Volátil (%)	P.C. (MJ/kg)
Antracita	86–98	< 3	< 5	23–33
Bituminoso	45–86	5–10	10–30	24–35
Sub-bituminoso	35–45	15–30	30–40	20–21
Lignito	25–42	40–60	40–50	10–20

cantidad de humedad en la materia prima, se debería realizar un secado [50], lo cual permitiría tener un mayor poder calorífico (menor masa de agua que absorbería calor latente y sensible durante la combustión), una temperatura de llama más estable y mayor, provocando a su vez el incremento de la eficiencia térmica de la caldera (menos energía utilizada para evaporar agua de la estructura interna).

En conjunto, el rango del carbón y la fracción de oxígeno del oxidante gobiernan los modos de ignición y combustión, las temperaturas y los retardos de ignición, los tamaños de la llama de volátiles y los tiempos de burnout a escala de partícula. Los bituminosos tienden a ignición homogénea con llamas luminosas y mayor hollín. Las antracitas y los carbones de muy alto rango presentan ignición heterogénea y combustión dominada por char. Los lignitos exhiben menores temperaturas de ignición. Estas diferencias se reflejan en el cierre radiativo próximo al quemador y en las predicciones de la formación de NO_x [51, 52].

En calderas de carbón pulverizado, para lograr pérdidas de carbono no quemado por debajo de 0.5% se requieren cinéticas de char válidas hasta conversiones muy altas y que capten las etapas tardías de combustión. El modelo CBK cumple ese objetivo al combinar oxidación global del char con recocido térmico, cinética estadística e inhibición por cenizas, y reproduce tanto las bajas reactividades de residuos de ceniza como la pérdida de reactividad tras exposiciones breves a alta temperatura, además de la inhibición global por la materia mineral [53]. Un resultado operativo clave es que exposiciones breves a temperatura de llama reducen de forma pronunciada la reactividad del char. En la ventana de 1000 a 1800 °C la desactivación puede alcanzar entre uno y dos órdenes de magnitud en tiempos del orden de segundos [53]. Estas ideas son coherentes con la síntesis de Smith, quien muestra que las tasas de combustión deben describirse considerando la transferencia de masa de oxígeno hacia la partícula, la difusión en la estructura de poros y la reacción en las paredes internas, y que a igual temperatura la reactividad intrínseca puede variar hasta cuatro órdenes de magnitud entre carbones. Wendt concluye que la combustión de carbón no puede describirse únicamente por cinética o únicamente por difusión y que los

fenómenos heterogéneos vinculados a la porosidad son determinantes [54, 55].

La evidencia sobre formación de NO_x durante la combustión de carbón muestra que la etapa de oxidación del char cumple un rol determinante. A medida que avanza el burnout, aumenta la razón entre NO y los productos carbonosos $\text{CO} + \text{CO}_2$, lo que indica una mayor conversión del nitrógeno retenido en el sólido hacia especies nitrogenadas oxidadas. Sin embargo, parte del NO primario puede reducirse sobre la superficie carbonosa y dentro de su estructura porosa. Este efecto se favorece a temperaturas más altas y en residuos carbonosos con mayor área superficial y reactividad, mientras que materiales con baja área específica y menor reactividad tienden a presentar una mayor conversión del nitrógeno del combustible hacia NO [56]. En condiciones de estagiado profundo de aire en un horno descendente de 20 kW se observó una zona reductora con CO de hasta 12 % en volumen y NO_x casi nulo a una relación estequiométrica de $\text{SR} = 0.696$. El análisis acoplado con modelación concluye que la reducción de NO_x por CO y por char en esa zona está subestimada, y que coexisten especies nitrogenadas no detectadas que se oxidan rápidamente al inyectar el aire de burnout, lo que determina la emisión final de NO_x . Bajo estas condiciones se propone y valida la intensificación de la gasificación del char por CO_2 . En conjunto, el estagiado profundo eleva el CO en la zona rica y activa vías reductoras heterogéneas, y los modelos que no representan adecuadamente la reducción por CO y por char tienden a sobreestimar las emisiones a la salida [57].

En enriquecimiento de oxígeno y en oxicomustión se observan tendencias útiles para el diseño. En un horno tubular entre 1123 y 1573 K con corrientes de entrada basadas en O_2 y CO_2 , la concentración de CO_2 en chimenea superó el 95 %. Las emisiones de NO_x crecieron con el cociente de equivalencia en mezcla pobre y cayeron en gran medida tras un valor cercano a $\phi \approx 0.8$. Los índices de emisión de NO_x disminuyeron de forma monótona con ϕ , y SO_2 aumentó en mezcla pobre y descendió levemente por encima de $\phi \approx 1.2$. Al elevar la temperatura del gas de 1123 a 1573 K, los picos de NO_x aumentaron entre 30 y 70 % según el gas base, con efecto pequeño en SO_2 . A igual fracción de O_2 de entrada, las corrientes basadas en CO_2 emitieron menos NO_x que las basadas en N_2 [58]. En calderas de lecho fluidizado circulante, apartarse de las condiciones de diseño deteriora el desempeño y puede elevar emisiones. Aunque la tecnología es flexible, pueden requerirse volúmenes de hogar distintos para condiciones óptimas. La combustión del char puede ocurrir en tres regímenes y existen modelos predictivos con ecuaciones simplificadas para estimar la captura de azufre y el control de óxidos de nitrógeno [59].

En co-combustión de carbón con biomasa, las conclusiones de Sahu et al. indican que incorporar biomasa en calderas puede mitigar emisiones de CO_2 , NO_x , SO_x y CO , mejorar la eficiencia de combustión, aumentar la temperatura y longitud de la llama, con la advertencia de atender cuidadosamente la formación y la deposición de cenizas en el diseño y la operación [60]. Para mezclas de carbones, Shen y colaboradores presentan un modelo numérico tridimensional de la combustión de mezclas bajo condiciones simplificadas de alto horno, validado frente a resultados experimentales de una instalación piloto. El estudio genera y analiza patrones representativos de flujo y comportamiento de combustión como asimetría del flujo, segregación de trayectorias y temperatura del frente de llama, y concluye que el modelo es una herramienta eficaz para el diseño y para evaluar los efectos de las variables de mezclado con el fin de optimizar la combustión de mezclas [61]. En cuanto al hollín, en Fletcher et al. se concluye que existen carencias y discrepancias en las propiedades ópticas del hollín procedente del carbón, lo que limita la exactitud del modelado radiativo y la predicción de contaminantes, y que se requieren mediciones específicas para mejorar estos modelos [52].

2.2 Combustión de amoniaco

El amoniaco (NH_3) ha emergido como un combustible alternativo de interés creciente en el contexto de la descarbonización del sector energético. Su contenido energético moderado, facilidad de almacenamiento y transporte, y la ausencia de carbono en su composición lo posicionan como una opción atractiva para reemplazar combustibles fósiles en aplicaciones estacionarias e incluso móviles. Además, puede ser producido mediante electrólisis y síntesis Haber-Bosch utilizando energía renovable, lo que le otorga el potencial de ser un portador de hidrógeno y un vector energético libre de carbono.

El NH_3 es una molécula incolora, con un olor penetrante característico. Presenta un rango de inflamabilidad estrecho (15–28 % en aire) y una velocidad de llama laminar reducida ($\sim 6.8 \text{ cm/s}$) en comparación con hidrocarburos comunes como el metano (38.6 cm/s), lo que limita su reactividad en condiciones de combustión convencional [12]. Sin embargo, su alta densidad volumétrica de hidrógeno ($121 \text{ kg H}_2/\text{m}^3$) y facilidad de licuefacción a 0.99 MPa lo convierten en un vector energético atractivo frente al hidrógeno, cuya manipulación y almacenamiento son más costosos [11, 13, 62].

La investigación reciente se articula en cuatro líneas: combustión directa en equipos (turbinas, motores y hornos/calderas), co-combustión con H_2 , CH_4 y carbón, desarrollo

de estrategias para la estabilidad de la llama y el control de NO_x (swirl, escalonamiento, plasma, SCR/SNCR) y combustión en medios porosos con enfoques catalíticos [10].

Tabla 2.2: Propiedades fisicoquímicas de NH_3 , H_2 y CH_4 (valores típicos reportados en [10, 11, 12, 13]).

Propiedad	NH_3	H_2	CH_4
Masa molar [g/mol]	17.03	2.02	16.04
LHV [MJ/kg]	18.6	120	50
Densidad [kg/m ³]	0.73	0.09	0.657
Densidad energética [MJ/L]	12.7	8.49	9.77
Punto de ebullición [°C]	−33.6	−252.9	−161.5
Autoignición [°C]	651	585	537
Límites de inflamabilidad [% vol.]	15–28	4–75	4.4–17
Velocidad laminar de llama [cm/s]	7	351	38
Energía mínima de ignición [mJ]	8	0.011	0.28
Temperatura de llama adiabática [°C]	1850	2483	2223

Valera-Medina et al. [62] y Guiberti et al. [63] coinciden en que la baja velocidad de llama y la alta energía de ignición mínima limitan la estabilidad de la llama, pero que estas limitaciones pueden superarse mediante mezclas con hidrógeno o metano, técnicas de combustión escalonada, recirculación de radicales y uso de quemadores tipo *swirl*. Biebl et al. [64] demostraron experimentalmente en condiciones no premezcladas que la estabilidad de la combustión de NH_3 puede alcanzarse con exceso de aire reducido y combustión por etapas, logrando controlar parcialmente las emisiones de NO_x . De modo complementario, Aziz et al. [13] enfatizan que la combustión catalítica representa una alternativa prometedora para superar la baja reactividad del NH_3 .

Los estudios numéricos han permitido evaluar mecanismos cinéticos reducidos y detallados para la predicción de especies intermedias y contaminantes. Mikulčić et al. [65] evaluaron tres mecanismos cinéticos de amoniaco-metano en un quemador *swirl* premexclado, concluyendo que el mecanismo de San Diego ofrece la mejor predicción de NO , aunque persisten discrepancias en emisiones de CO . En la misma línea, se han propuesto mecanismos reducidos específicos para aplicaciones CFD, lo cual resalta la necesidad de modelos más robustos para condiciones industriales.

Por otra parte, múltiples revisiones destacan el papel del amoníaco como vector de hidrógeno. Lucentini et al. [66] y Asif et al. [11] revisan el estado del arte en la descomposición catalítica de NH_3 para la producción de H_2 de alta pureza, destacando catalizadores basados en Ru, Ni y Co como los más prometedores, aunque aún limitados por la desactivación y el costo. La posibilidad de integrar reactores de membrana o sistemas de microcanales ha sido planteada para aplicaciones portátiles y estacionarias. Esta vía tecnológica complementa la combustión directa, ya que permite un uso indirecto del amoníaco como portador de hidrógeno en celdas de combustible PEM (Proton exchange membrane fuel cells) o SOFC (solid oxide fuel cell).

Finalmente, en términos de emisiones, Zhu et al. [10] ofrecen una revisión exhaustiva sobre mecanismos de formación de NO_x en llamas de amoníaco, concluyendo que la ruta dominante es el NO por combustible (fuel- NO_x) y que estrategias como combustión ultra-pobre, combustión escalonada, plasma asistido y MILD (Moderate or Intense Low-oxygen Dilution) son efectivas para su mitigación. Sin embargo, los autores enfatizan la necesidad de estudios comparativos bajo condiciones industriales reales, ya que persisten discrepancias significativas entre predicciones numéricas y resultados experimentales.

En síntesis, la literatura converge en que el amoníaco es un vector energético clave para la transición hacia sistemas descarbonizados, aunque enfrenta limitaciones en cinética de combustión, estabilidad de llama y control de NO_x . Los avances más relevantes incluyen el desarrollo de modelos cinéticos mejorados, estrategias de co-combustión con carbón e hidrocarburos, combustión en medios porosos [12] y tecnologías catalíticas para estabilización y reducción de emisiones. No obstante, persisten vacíos en la validación experimental a gran escala, en la comprensión de la formación de N_2O y en la estandarización de mecanismos cinéticos, lo que abre una amplia agenda de investigación futura.

2.3 Co-combustión de amoniaco con carbón

La co-combustión de amoniaco con carbón es una vía de descarbonización progresiva para el parque térmico existente. El amoniaco dispone de producción, licuefacción, transporte y almacenamiento consolidados, lo que facilita su uso como combustible libre de carbono en calderas de carbón sin cambios radicales en la infraestructura [67, 68]. El reto técnico aparece en dos planos. En el plano cinético y operativo, la baja reactividad del amoniaco dificulta el encendido, la estabilización de la llama y reduce la transferencia de calor por radiación. En el plano ambiental, el nitrógeno del combustible tiende a elevar los NO_x y obliga a gestionar en paralelo el arrastre de NH_3 y el N_2O [67, 68, 69]. La evidencia de síntesis indica que los NO_x aumentan durante la co-combustión con NH_3 si no se aplican estrategias de control [67]. Un meta-análisis de 771 observaciones cuantifica un incremento medio del 25.14 % frente al carbón solo, de modo que el diseño del aire y de la mezcla resulta determinante [69]. Las revisiones coinciden en que el estagiado de aire y la organización de la inyección de NH_3 son técnicas de mayor efecto para mantener la viabilidad operativa [67, 68].

En co-combustión, los resultados a escala de banco muestran que la organización de la alimentación de amoniaco y del aire permite reducir NO_x y estabilizar la combustión. En un horno de investigación, Wang et al. [70] estudió mezclas carbón bituminoso–amoniaco y observó que la premezcla no ayuda con el control de NO_x incluso con oxígeno bajo, mientras que el estagiado de combustible y aire, y la inyección de NH_3 en la zona caliente disminuyen las emisiones y mejoran el quemado. Para una sustitución de hasta 25 % de NH_3 y excesos de aire moderados, el rediseño del estagiado reduce de forma marcada las concentraciones de NO_x sin penalizar CO ni el carbón no quemado, además de disminuir el índice de escoriado. En propagación de llama esférica, Hadi et al. [3] mostró que, para carbón bituminoso, la co-combustión incrementa de forma significativa la velocidad de llama frente a carbón puro y a amoniaco puro, y propuso un mecanismo donde dos efectos positivos (aumento de la relación de equivalencia local por volátiles del carbón y mayor flujo radiativo desde la llama luminosa) compiten con un efecto negativo (sumidero térmico de las partículas).

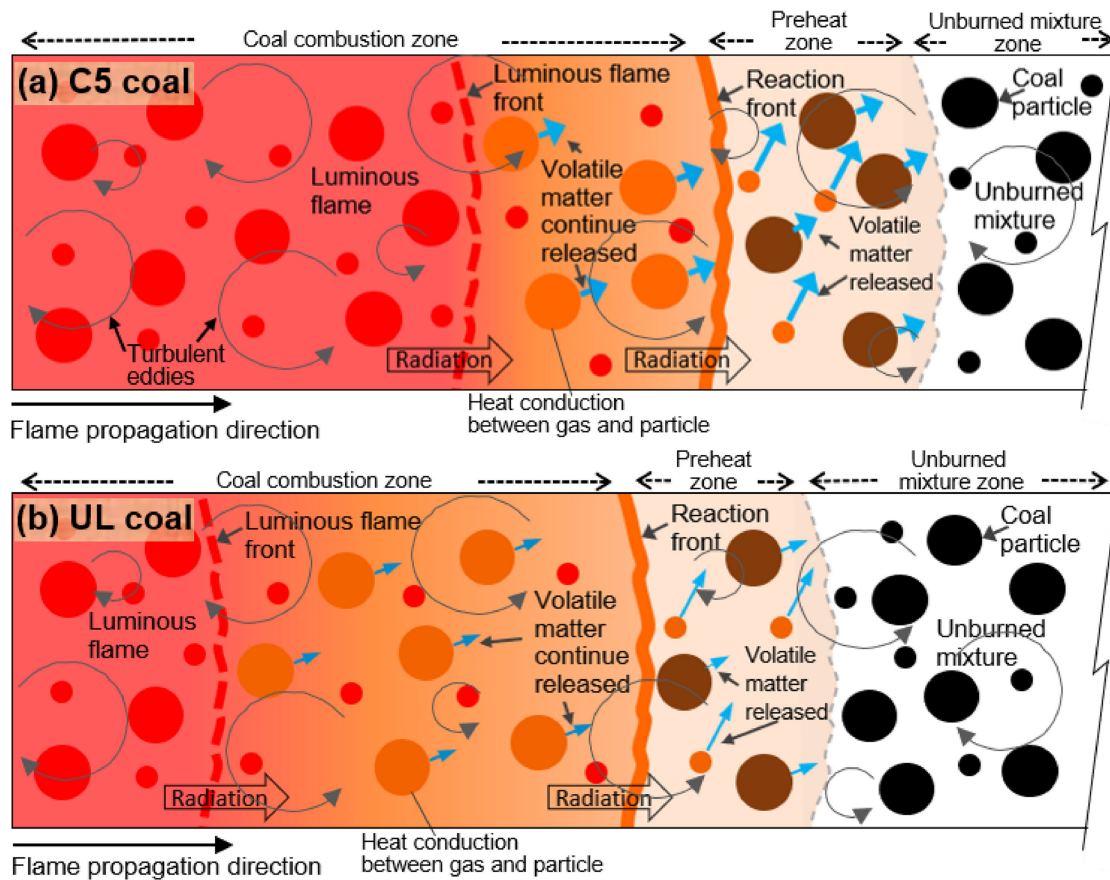


Figura 2.2: Esquema conceptual de co-combustión NH_3 –carbón: zona de reacción gaseosa por mezcla de volátiles y NH_3 , frente de llama luminosa y competencia entre efectos que controlan velocidad y morfología de la llama. Obtenido de Hadi et al. [3].

En los mecanismos domina el nitrógeno de los volátiles respecto del nitrógeno fijado en el char. Simulaciones cinéticas con CHEMKIN, separando etapas de combustión, muestran que la contribución del char a la formación total de NO es baja y que introducir NH_3 en zonas pobres en oxígeno favorece la liberación y oxidación de volátiles, fortaleciendo el NO por nitrógeno del combustible [71]. A nivel microscópico, ensayos termo-gravimétricos acoplados a dinámica molecular reactiva indican que el NH_3 compite por el oxidante e inhibe parcialmente la oxidación del carbón. Al pasar de 0 a 60 % de NH_3 el tiempo de *burnout* del carbón aumenta alrededor de un 25 %, lo que desplaza el equilibrio hacia vías reductoras y modifica el destino del oxígeno en la llama [72]. En lechos fluidizados a escala piloto se observan curvas no monótonas con la fracción energética de NH_3 . El NO_x y el N_2O aumentan en fracciones bajas y luego descienden cuando se fortalecen las zonas reductoras, con máximos típicos en torno a 10 % para NO_x y 5 % para N_2O [73]. En el laboratorio usando este tipo de reactor a pequeña escala con múltiples puntos de

inyección, incluso con 70 % de NH_3 los incrementos de NO y N_2O fueron leves y el arrastre de amoníaco se mantuvo por debajo de 5 ppm, sin penalizar el carbón no quemado. Este resultado confirma la robustez del mezclado gas-sólido y del estagiado en esta tecnología [74].

La posición y el modo de inyección de NH_3 son determinantes. En quemadores de remolino de bajas emisiones, el efecto depende de la fracción de co-combustión y del punto de alimentación del amoníaco (ver Figura 2.3). Con 10 % de sustitución, la inyección axial mantiene la estructura de remolino de la llama. Al aumentar a 20–30 % con inyección central, la llama tiende a alargarse y tomar una morfología tipo “vela”. Aun así, a 20 % la inyección central puede minimizar el NO a la salida en torno a 11.2 mg/Nm³ a 6 % O_2 , por debajo del caso con carbón solo cercano a 25.7 mg/Nm³. Desplazar la inyección hacia la periferia provoca aumentos muy marcados de NO por oxidación temprana del NH_3 en la zona de alta temperatura, con valores de referencia del orden de 473 a 522 mg/Nm³ para 20 % de sustitución [4]. En una instalación pulverizada con un único quemador en remolino, simulaciones validadas con datos experimentales muestran que la forma de la llama cambia con la fracción de NH_3 y que por encima de aproximadamente 40 % calórico el chorro penetra la recirculación interna, apareciendo NH_3 sin reaccionar aguas abajo [75]. Una campaña experimental de 80 kWth con cuatro toberas comprobó que la inyección por pared no es ventajosa porque se asocia a mayores NO_x o a arrastre de NH_3 . La configuración óptima trasladó el amoníaco al centro del quemador con velocidades cercanas a 16 m/s e inyección en zonas calientes y reductoras. Al aumentar la fracción de NH_3 la llama se alarga y disminuye el flujo radiativo a pared, por lo que se requiere reforzar la estabilización térmica [5]. En un horno escalonado de 45 kW y cerca de 1100 °C se observó que para 10 a 30 % conviene inyectar en la zona principal y que para 40 a 50 % conviene desplazar la inyección a la zona de oxidación final o *burnout* para limitar el NO [76]. En lecho fluidizado, ubicar NH_3 en zonas bajas y densas con estagiado apropiado reduce NO y N_2O , mientras que inyecciones altas favorecen oxidación prematura [74].

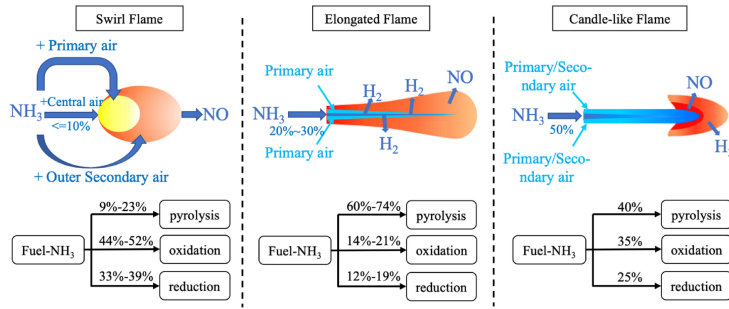


Figura 2.3: Esquema de la co-combustión carbón – NH_3 en un quemador swirl con tres estructuras de llama – swirl, alargada y tipo vela. Se indican fracciones de conversión de NH_3 por pirólisis, oxidación y reducción. Obtenido de Liu et al. [4].

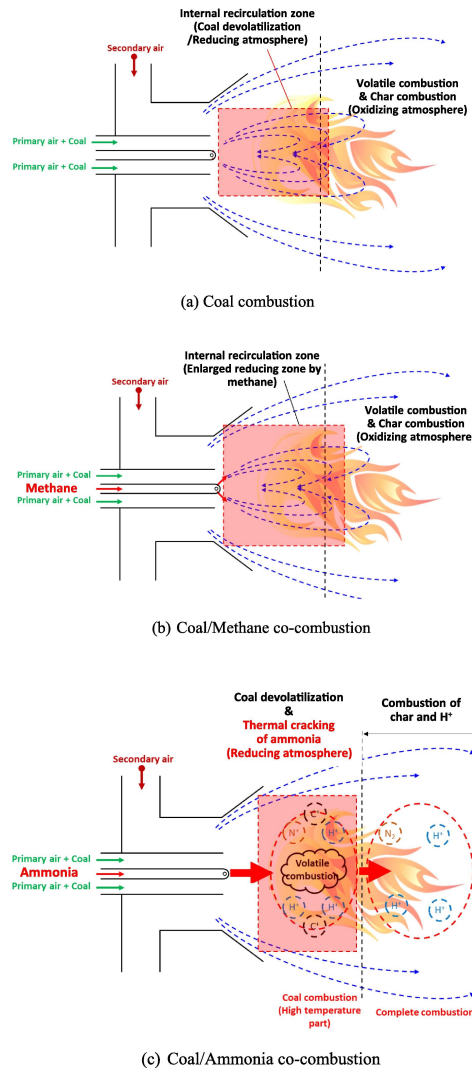


Figura 2.4: Estructuras de llama en: (a) carbón, (b) carbón con metano y (c) carbón con amoníaco. Se indican la zona de recirculación interna, la atmósfera reductora y las regiones de pirólisis, oxidación y reducción. Obtenido de Chae et al. [5].

El estagiado de aire es la herramienta más accesible y eficaz para mitigar NO_x durante la co-combustión con amoníaco [67, 68]. En reactores de lecho fluidizado, ubicar el aire de sobre-fuego lo suficientemente cerca de la región rica y aplicarlo en el momento oportuno prolonga la zona reductora, potencia la recombustión por monóxido de carbono y por el char, al igual que limita la oxidación secundaria a óxidos de nitrógeno y a óxido nitroso [73, 77]. En una caldera de 600 MW, las simulaciones muestran que aumentar la fracción de NH_3 reduce la temperatura media del horno. El enriquecimiento en O_2 permite recuperar temperatura, aunque eleva los NO_x si no se acompaña de un estagiado bien diseñado y de un mezclado suficiente. Se han reportado descensos superiores a 100 K a 50 % de NH_3 y aumentos relevantes de NO cuando se eleva el O_2 sin rediseñar el reparto de aire [78]. Comparativas de modos de combustión de NH_3 confirman que los NO_x tienden a subir en cualquier modo si no se disponen zonas reductoras activas, lo que refuerza la importancia del estagiado y de la secuencia combustible–aire. La tecnología de combustión por exceso de entalpía facilita la combustión de mezclas de amoníaco pero eleva las emisiones de NO [71, 79]. Existen además sinergias con desulfurización en un quemador poroso, donde un estudio de optimización multiobjetivo asistido por CFD muestra reducciones de SO_2 del 58.24 % y de pérdida de presión del 34.69 % con esta tecnología, y dosificación adecuada de NH_3 y carbón, junto con modelos predictivos de alta fidelidad que aportan reglas de diseño para toberas y porosidad [80].

Al comparar modalidades de reactor aparecen matices de diseño. En hornos pulverizados y dispositivos de llama descendente, combinar inyección central con estagiado reduce NO y arrastre de NH_3 , al igual que se estabiliza la llama y evita prolongaciones excesivas [4, 5, 75, 76]. Estudios ópticos de ignición con carbón pulverizado confirman que al aumentar la fracción de NH_3 crecen la distancia y el tiempo de encendido. A 1500 K se registró un aumento de la distancia de ignición desde 9.0 mm hasta 16.5 mm al elevar la fracción de amoníaco [81]. En lechos fluidizados burbujeantes y circulantes, el mezclado gas–sólido permite ventanas operativas más amplias. Con estagiado adecuado se obtienen NO y N_2O moderados y arrastres de NH_3 en niveles traza, y el N_2O disminuye a temperaturas elevadas, aunque el NO_x puede aumentar con la temperatura si no se cierra a tiempo el aporte oxidante [73, 74, 77]. En el plano del escalamiento, las revisiones recopilan demostraciones de 10 MWth y programas de 1 GW con cerca de 20 % de NH_3 , documentando mitigación del desprendimiento de la llama mediante mayor intensidad de remolino y rediseño del quemador, referidos como citas secundarias en [67, 68].

Los resultados de cinética y de dinámica molecular muestran que la mezcla NH_3 –

carbón es no aditiva. A escala microscópica, NH_3 compite por el O_2 e inhibe parcialmente la oxidación del carbón, prolongando el tiempo de *burnout* [72]. Los modelos cinéticos por etapas con CHEMKIN indican que el NO proviene mayoritariamente del nitrógeno de los volátiles y detallan rutas dominantes $\text{VOL} \rightarrow \text{HCN} \rightarrow \text{NCO} \rightarrow \text{NO}$, y canales de $\text{NH}_2 \rightarrow \text{HNO} \rightarrow \text{NO}$ y $\text{NH}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{NO} \rightarrow \text{HNO} \rightarrow \text{NO}$, con participación de especies HNCO/NCO y NCN [71]. Las interacciones NH_3 -carbón aceleran la deshidrogenación de NH_3 ($\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2 \rightarrow \text{NH}$), lo que favorece la conversión del nitrógeno de NH_3 hacia NO [82]. Bajo condiciones multietapas representativas de caldera, la simulación cinética requiere mecanismos validados capaces de reproducir simultáneamente NO y N_2O y su acoplamiento con NO_2 , con sensibilidad a temperatura y reparto de aire [83]. En conjunto, estas evidencias justifican el empleo de mecanismos reducidos para condiciones reales de caldera que incluyan explícitamente las vías por NCN y HNCO/NCO y el acoplamiento cinético entre NH_3 y el carbón.

La co-combustión de amoníaco con carbón es viable y controlable cuando se gobierna la posición y la velocidad de inyección, se utiliza estagiado profundo y se asegura un mezclado suficiente. Con estos criterios se logra una ventana de 10 a 30 % con NO_x comparables o menores que con carbón base, arrastre de NH_3 bajo y estabilidad térmica adecuada. Para cargas altas de NH_3 conviene inyección en *burnout*, refuerzo del remolino y co-optimización con enriquecimiento de O_2 solo si se rediseña el reparto de aire y el cierre oxidante.

2.4 Combustión en medios porosos

2.4.1 Fundamentos y teoría general

La combustión por filtración con recuperación de calor tuvo sus primeros desarrollos en procesos de síntesis por combustión, y posteriormente se aplicó a sistemas termoquímicos y energéticos de alta eficiencia. El concepto se introdujo para describir la síntesis de nitruros a partir de polvos metálicos en atmósfera de nitrógeno [84]. Más adelante se aplicó a la gasificación subterránea de carbón mediante enlace por combustión directa y también mediante enlace por combustión inversa [85, 86, 87]. En términos generales se entiende por combustión por filtración todo proceso en el que un gas oxidante atraviesa un medio poroso donde ocurren reacciones químicas [88, 89]. La fenomenología se clasifica en flujo concurrente y en contracorriente según la orientación relativa entre la onda de combustión el oxidante y los productos [87, 90, 91]. El flujo concurrente permite recuperar

calor desde la zona ya reaccionada hacia la mezcla fresca. Este efecto se vincula con la hipótesis de exceso de entalpía planteada por Weinberg [92]. Al precalentar la alimentación mediante transferencia de calor desde los productos sin mezclarlos con los reactivos la temperatura de reacción puede superar la adiabática y se obtienen llamas superadiabáticas [93]. Este principio se materializa en la combustión en medio poroso con lechos inertes o catalíticos. El sólido favorece una recuperación térmica autoorganizada que estabiliza la reacción y amplía la ventana operativa hacia mezclas pobres y hacia combustibles de bajo poder calorífico [92, 93]. En la literatura se emplean denominaciones cercanas para estos regímenes y su marco conceptual por ejemplo combustión por filtración inerte así como operación en mezcla pobre o en mezcla rica en combustible [94, 95, 96, 97].

El desarrollo metodológico combina teoría modelación y validación experimental. Los fundamentos sobre propagación de ondas y criterios de estabilidad se establecieron en metales y en medios porosos reactivos [84, 88, 89]. En el plano fenomenológico se han descrito patrones espaciales en combustión por filtración inversa y también ondas viajeras y su estabilidad en configuraciones en contracorriente [90, 91]. En flujo concurrente la verificación experimental con quemadores de gran exceso de entalpía demostró incrementos de temperatura de varios cientos de kelvin por sobre el valor adiabático. Con ello se consolidó la base experimental de las llamas superadiabáticas [93]. Sobre esa base la combustión en medio poroso se extendió a combustibles gaseosos líquidos y sólidos finamente divididos. Se propusieron modelos cinéticos globales para describir la oxidación parcial en medios porosos inertes [95]. Se caracterizaron las estructuras químicas de ondas en condiciones de mezcla pobre y también en mezcla rica [97]. Se exploró la optimización de la producción de hidrógeno mediante enriquecimiento de oxígeno y también mediante agotamiento de oxígeno [96].

Del conjunto de evidencia se desprenden tres conclusiones principales. La recuperación de calor interna que proporciona el medio poroso es el mecanismo esencial para la estabilidad y para la aparición de llamas superadiabáticas en flujo concurrente [92, 93]. La clasificación en flujo concurrente y en contracorriente ordena la comprensión de la propagación de ondas y de sus inestabilidades [90, 91]. La oxidación parcial térmica es una estrategia eficaz para extender la gama de combustibles utilizables y para favorecer la producción de gas de síntesis e hidrógeno [94, 95, 96, 97]. Persisten desafíos importantes. La terminología no se encuentra completamente estandarizada entre combustión en medio poroso y variantes de combustión por filtración. Los modelos requieren mayor integración multifísica de conducción, convección y radiación junto con cinética detallada.

También se necesitan estrategias de control y de escalamiento para gestionar inestabilidades en configuraciones en contracorriente. En síntesis la combustión por filtración con recuperación de calor entrega el fundamento conceptual y experimental para configuraciones híbridas y para aplicaciones de mayor escala. Existen avances sólidos y también vacíos relevantes en diseño control y modelación que deben abordarse en próximas etapas [90, 91, 94, 95, 96, 97].

La combustión en medios porosos (CMP) es una tecnología bien establecida que ha sido ampliamente estudiada en las últimas décadas, destacándose por su capacidad de intensificar los mecanismos de transferencia de calor: conducción, convección y radiación (ver Figura 2.5), mediante el uso de una matriz porosa. Esta tecnología se presenta como una alternativa eficiente para abordar desafíos técnicos y energéticos en diversos sistemas de conversión de energía.

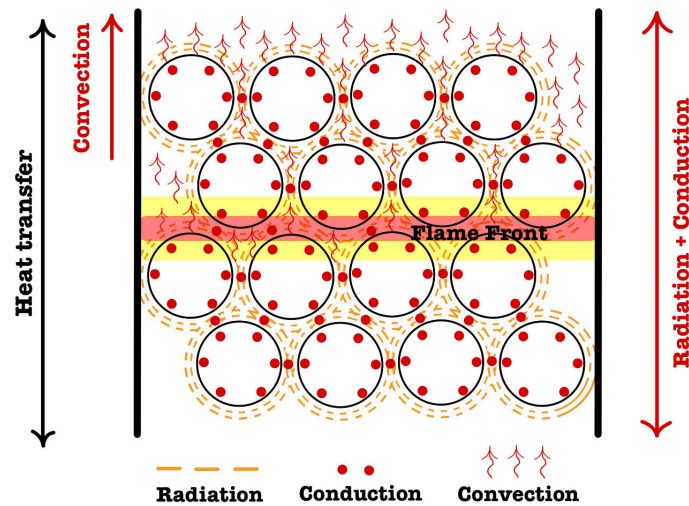


Figura 2.5: Mecanismos de transferencia de calor en un medio poroso.

La CMP se define como una onda de combustión que se propaga a través de un medio compuesto por un sólido inerte y espacios intersticiales (porosidad) que permiten el paso del gas reactivo. La interacción entre las fases sólida y gaseosa dentro del medio poroso favorece la transferencia de calor, ya que las reacciones exotérmicas generan un efecto de retroalimentación térmica: el calor liberado precalienta las especies reactivas aguas arriba, incrementando la entalpía en la zona de reacción. Este mecanismo, al recircular la energía dentro del medio, permite mantener una combustión estable y eficiente.

En comparación con la combustión en llama libre, la CMP permite alcanzar tempera-

turas similares o superiores con menores emisiones de contaminantes, como los óxidos de nitrógeno (NO_x) y el monóxido de carbono (CO), gracias a un mejor control de la zona de reacción y a una mayor eficiencia térmica. Además, la estructura porosa proporciona una alta superficie específica, lo que mejora la difusión efectiva del gas y la transferencia de calor entre las fases, favoreciendo así una combustión más completa y limpia [98].

2.4.2 Combustión de medios porosos híbridos

La combustión por filtración híbrida se entiende hoy como una extensión natural de la combustión en medios porosos en la que coexisten un sólido combustible disperso en una matriz inerte y un oxidante que se hace fluir a través del lecho. La presencia simultánea de fases con distinta capacidad térmica habilita una recuperación interna de calor particularmente eficiente. Ese intercambio, cuando la onda térmica y el transporte convectivo están alineados de forma favorable, eleva la temperatura de la zona reactiva por encima del valor adiabático y amplía la ventana de operación hacia mezclas pobres o de bajo poder calorífico [99, 100]. En esta perspectiva, la combustión por filtración híbrida no es un régimen aparte sino un marco que conecta oxidación completa con oxidación parcial y gasificación dentro de un mismo artefacto físico, con una transición continua entre modo energético y modo de producción de gas de síntesis según la estequiometría global y las pérdidas del sistema. Esta lectura aparece en la síntesis técnica sobre combustión en medios porosos y en revisiones de configuraciones híbridas, donde se describen variantes directa, inversa y transicional en función de la relación de capacidades caloríficas convectivas entre gas y sólido, y de la localización de la reacción frente a la onda térmica [101, 102].

En un lecho híbrido, la cinética heterogénea en la superficie del sólido y la conducción a través de la matriz modifican el balance clásico de fuentes y sumideros. Al aumentar la fracción de sólido o al operar con mezclas ricas y ultrarricas se atenúa el pico térmico y la secuencia de etapas se vuelve más marcada. Primero domina la ignición heterogénea del sólido y las reacciones de superficie. Luego, según el agente gaseoso disponible, se acentúa la gasificación o la oxidación parcial y, finalmente, se completan reacciones homogéneas aguas abajo [99, 100]. La consecuencia ingenieril es clara. El diseño debe fijar una combinación de fracción de combustible, caudal y aislamiento que mantenga a la onda dentro de su dominio estacionario. La literatura muestra que ese dominio puede colapsar por pequeñas variaciones en las variables de control, con extinción de la onda si las pérdidas laterales superan la recuperación interna proporcionada por el acople gas-sólido [102, 103]. Los modelos unidimensionales de dos temperaturas con cinética global heterogénea han

probado ser suficientes para predecir velocidades de onda, temperaturas y composición y, sobre todo, para trazar límites inferiores de contenido de carbono y de caudal del oxidante por debajo de los cuales la combustión por filtración híbrida no se sostiene [102, 104].

La estabilidad es el punto de mayor sensibilidad cuando se pasa del tubo de laboratorio al piloto. La diferencia de permeabilidad entre material fresco y material reaccionado introduce inestabilidades hidrodinámicas que favorecen la localización del frente. En geometrías anchas se observan frentes cóncavos que dejan material sin reaccionar cerca de las paredes. Este efecto aumenta con el tamaño del conducto y con combustibles que liberan mucho gas. Las observaciones experimentales y los análisis teóricos recientes coinciden en que no es razonable suponer frentes planos en ausencia de medidas de mitigación [105, 106]. En condiciones reales además se producen reacomodos locales del lecho a medida que el sólido se consume, lo que en configuración ascendente puede jugar a favor porque el material suprayacente rellena cavidades y contribuye a estabilizar el frente. En flujo descendente se pierde ese efecto y los umbrales de caudal seguros se estrechan. Esta asimetría ocupa un lugar central en la elección del sentido de operación de gasificadores híbridos [106].

La estabilización activa ha avanzado por dos vías complementarias. Por un lado, modificaciones geométricas y de operación como reactores inclinados o en rotación reducen la formación de canales preferentes y mantienen la planitud del frente en mezclas de granulometría compleja. Los resultados con cargas bidispersas muestran que existe un rango de inclinación y de velocidad de giro que suprime oscilaciones y evita el agotamiento local del combustible [107, 108]. Por otro lado, el ajuste de la granulometría y de la fracción fina mejora la homogeneidad de la permeabilidad y desplaza los umbrales de inestabilidad. En ambos casos el mensaje práctico es que la estabilidad no es solo un atributo del calor liberado sino también de la arquitectura del lecho.

Los patrones de flujo a escala de poros y de canal aportan otra pieza del rompecabezas. Las simulaciones bidimensionales con combustión heterogénea reproducen vórtices de larga vida y trayectorias de bypass que alteran el suministro de oxidante a la zona reactiva. Estas estructuras explican parte de la no uniformidad observada incluso cuando la alimentación es estacionaria y ayudan a entender por qué las mediciones de temperatura y composición muestran variabilidad transversal. Integrar estos efectos en el diseño implica considerar anchos críticos de canal y reforzar el aislamiento para restringir convecciones transversales no deseadas [109, 110].

En aplicaciones de oxidación parcial y reformado, las configuraciones híbridas muestran ventajas concretas respecto de los medios estrictamente inertes. En lechos de madera y alúmina con alimentación rica en butano se han medido mayores fracciones molares de hidrógeno y monóxido de carbono que en combustión por filtración puramente inerte. Las temperaturas máximas disminuyen al enriquecer en combustible, rasgo consistente con el desplazamiento hacia reacciones parciales [111]. En sistemas carbón más alúmina con adición de vapor se han identificado combinaciones de fracción de carbón y fracción de vapor que maximizan la producción de gas de síntesis dentro de un rango de caudales de aire donde la temperatura varía poco. Los datos reportan hidrógeno entre diez y veintisiete por ciento y monóxido entre doce y diecisiete por ciento a la salida, con una sensibilidad marcada a la fracción de carbón y al vapor disponible [112]. En cargas húmedas, el papel de la humedad depende fuertemente del combustible. En materiales con etapa de pirólisis, como la madera, la humedad reduce la temperatura y el caudal gaseoso y puede llevar a inestabilidad sobre valores altos de contenido de agua. En carbones activados sin pirólisis el impacto es menor y la onda se mantiene con variaciones modestas en las condiciones exteriores [113].

El conjunto de resultados conduce a una guía de diseño clara. La combustión por filtración híbrida se sostiene cuando la recuperación interna de calor supera pérdidas laterales y cuando la estructura del lecho no introduce contrastes de permeabilidad que desorganicen el frente. La elección de granulometría y bidispersidad no es un detalle menor sino una palanca de estabilidad. La orientación del flujo importa porque determina si el reacomodo gravitacional del lecho juega a favor o en contra. El control de la relación de capacidades caloríficas convectivas y del aislamiento define la posibilidad de permanecer dentro del dominio estacionario y, por tanto, de pasar de la oxidación completa a la oxidación parcial de forma segura. La evidencia disponible sugiere que, para fines de gasificación y producción de gas de síntesis, las configuraciones híbridas logran mejores rendimientos que los medios inertes aunque con mayor sensibilidad hidrodinámica y un margen operativo más estrecho. Integrar desde el inicio criterios de estabilidad y de escala evita extrapolaciones ingenuas de celdas de laboratorio a equipos piloto y reduce el riesgo de extinción y de canalizaciones persistentes [102, 106, 110].

2.4.3 Combustión/Gasificación de carbón en medios porosos

La investigación reciente sobre combustión y gasificación de carbón en medios porosos converge en un marco común: aprovechar la recuperación interna de calor propia de los lechos porosos para mantener frentes de reacción estables y, al mismo tiempo, controlar la selectividad de los parámetros del proceso en búsqueda de la generación de hidrógeno y CO mediante el acoplamiento entre mecanismos de reacción homogéneos (gas) y heterogéneos (sólido). La optimización del proceso se apoya en tres variables principales: el perfil térmico del reactor, la velocidad de avance de la onda y el rendimiento de H_2 /syngas, siendo claves en lo que se refiere a la pauta del diseño experimental y del modelado a múltiples escalas [114].

En lechos híbridos (carbón + medio inerte) coalimentados con oxidante y, en ocasiones, un combustible gaseoso de apoyo, se observa de manera consistente que la fracción de sólido reactivo gobierna el balance térmico-químico del proceso. Cuando el carbón participa activamente, la temperatura máxima tiende a descender por la participación de reacciones endotérmicas (gasificación con H_2O/CO_2 y Boudouard), pero la fracción de H_2 y CO en los productos aumenta gracias a la conversión parcial, donde en condiciones extremas de alta carga de carbón se han reportado fracciones de H_2 muy elevadas, evidenciando el predominio de la etapa superficial del carbón [115]. Cuando el agente gasificante principal es vapor, emerge de forma clara una ventana óptima: añadir H_2O eleva H_2 y CO hasta un máximo, pero un exceso enfría el lecho, reduciendo la conversión. Experimentalmente, dicha ventana se identifica al correlacionar perfiles de temperaturas con las composiciones de salida y velocidades del frente [116]. Este patrón repetido es coherente con la capacidad del régimen superadiabático limitado del medio y con el reparto de calor entre oxidación parcial, Water-Gas Shift (reacción de desplazamiento agua-gas) y Boudouard [114, 116].

La arquitectura del reactor ha avanzado desde columnas de lecho fijo a modos dinámicos que intensifican el manejo de calor. En configuraciones de flujo recíproco (reverse-flow), el lecho recupera calor internamente y posibilita combustión superadiabática. En operación semi-continua se alcanzaron fracciones de H_2 de hasta 19.63 % vol y eficiencias del 87 % usando biomasa y solo aire como agente gasificante [117]. En paralelo, la hibridación solar mediante reactores rotatorios acoplados a concentración solar demuestra que es posible obtener syngas a temperaturas del orden de 500–660 K, con composiciones medidas de H_2 entre 0.5–1.27 % y CO entre 7.75–16.45 %. Elevar la temperatura efectiva del lecho,

optimizar la rotación y mejorar la integración óptica, aparecen como vía para incrementar la selectividad H_2/CO [118].

El modelado ha madurado hacia comparaciones rigurosas entre enfoques resueltos a nivel de partícula (PRS) y modelos de medio poroso (PMM). A escala de lecho, estudios de verificación muestran que, para oxidantes diluidos y temperaturas de entrada moderadas, el PMM reproduce con bajo error los perfiles de CO/CO_2 y temperatura frente a PRS. Sin embargo, al aumentar la temperatura de entrada y activarse la química homogénea, crecen las discrepancias, lo que delimita el dominio de validez de los cierres porosos y subraya la importancia de parametrizar dispersión axial, conductividad efectiva y porosidad radial [119]. A escala de partícula porosa, la comparación entre un modelo con macroporos explícitos y un modelo de medio poroso equivalente muestra un acuerdo satisfactorio en las condiciones evaluadas de alta temperatura y oxidante moderado (ver Figura 2.6), en cambio, los autores señalan que la tortuosidad de la partícula y la difusividad efectiva dentro de la zona porosa pueden conducir a diferencias notables, lo que requiere calibraciones cuidadosas o el empleo de descripciones con poros resueltos [6]. En el extremo opuesto, para char no poroso en lecho fijo, el CFD 3D pone de relieve no-uniformidades, asimetrías y la localización de la zona reactiva controladas por Boudouard y la oxidación de CO , y enfatiza la temperatura de entrada como palanca dominante de reactividad y selectividad [120].

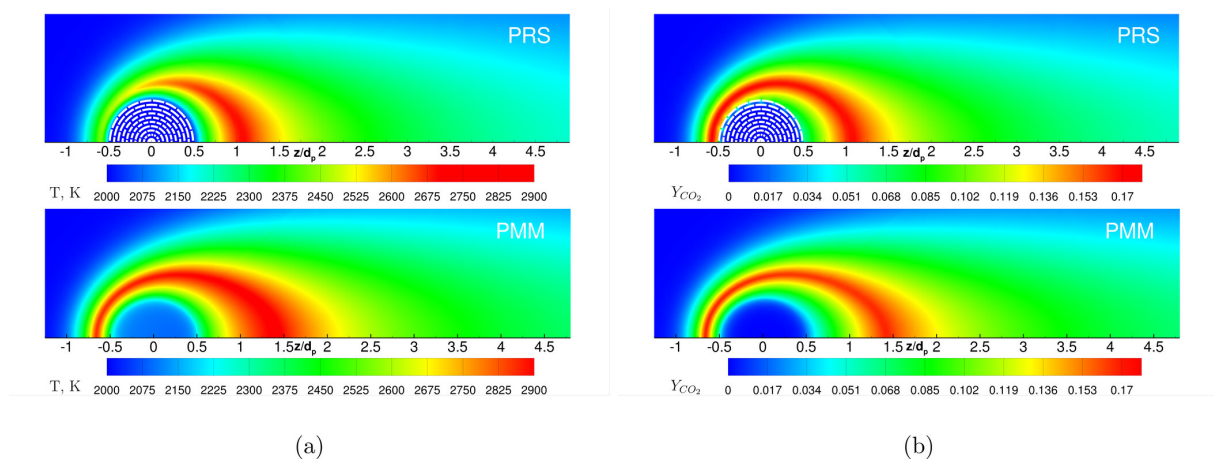


Figura 2.6: (a) Distribución de temperatura y (b) fracción molar de CO_2 dentro de la partícula y en su entorno, para $Re_{in} = 10$, $Y_{O_2,in} = 0.11$ y $T_{in} = 2000$ K [6].

2.4.4 Combustión de amoniaco en un medio poroso

La combustión en medio poroso (PMC) como se da a conocer en secciones anteriores, tiene su protagonismo debido a la capacidad en la recuperación interna de calor (conducción y radiación en la matriz) para precalentar reactantes, elevar la reactividad efectiva, aumentar la temperatura y velocidad de la llama, dando lugar a regímenes superadiabáticos, ampliando los límites de inflamabilidad y estabilidad para combustibles difíciles como el NH_3 [121]. En términos operativos, la literatura con amoniaco y mezclas $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{CH}_4$ en PMC reporta: estabilización en ultra pobre y rico, densidad de potencia elevada con fracciones volumétricas altas, control más fino de NO térmico y NO por combustible ($\text{NH}/\text{NH}_2/\text{HCN}$) gracias a la historia térmica que impone la matriz [122, 123, 124].

Un experimento que respalda el potencial del PMC con NH_3/H_2 es el estudio con bloque de carburo de silicio (SiC) que demostró combustión estable a altas fracciones de NH_3 y NO_x tan bajos como 35 ppmv en operación rica, estableciendo una prueba considerable que al tener la arquitectura adecuada, puede alcanzarse alta eficiencia y bajo NO_x sin post-tratamiento [122].

En modo MILD en medio poroso (combustión moderada o intensa con bajo oxígeno y alta dilución) y en co-firing NH_3/CH_4 , la literatura observa un compromiso: la mezcla con CH_4 amplía la ventana de operación (temperatura y ϕ) frente a NH_3 puro, pero puede elevar NO_x con respecto a los combustibles puros al interferir con vías de NO_x . Por ello se recomiendan alimentación de aire en etapas (air-staging) y gradación del medio poroso que desacoplen conversión y formación de NO_x . El análisis cinético confirma que los canales de carbono y nitrógeno están mayormente desacoplados, pero su interacción alrededor del canal de NO_x explica los picos de NO_x observados en ciertas combinaciones NH_3/CH_4 bajo MILD. En otro estudio la arquitectura del medio (tamaño de poro/PPI) controla el anclaje y la morfología de la llama. En el experimento con mezclas NH_3/CH_4 con alimentación de alimentación de aire en etapas (air-staged), se evaluaron tres espumas de SiC con porosidad y tortuosidad similares, pero distinto PPI. La tomografía computarizada (CT) reporta diámetros medios de poro de 2.40 mm (15 PPI), 3.21 mm (10 PPI) y 3.92 mm (5 PPI), confirmando la relación inversa entre PPI y tamaño de poro. La Figura 2.7 compara imágenes de llama en esos tres medios y muestra que poros más grandes presentan un efecto de retención de llama más fuerte y un rango mayor de llama sumergida (zona de reacción está dentro de las cavidades de la espuma, no en la superficie), pese a que el coeficiente volumétrico de transferencia de calor y la radiación efectiva sean menores, los

poros grandes permiten una zona cónica más marcada de la llama dentro de las cavidades. Para aislar este efecto geométrico, esa serie se obtuvo sin staging, el ϕ indicado corresponde a combustión monoescalón (single-stage) [7, 121, 123].

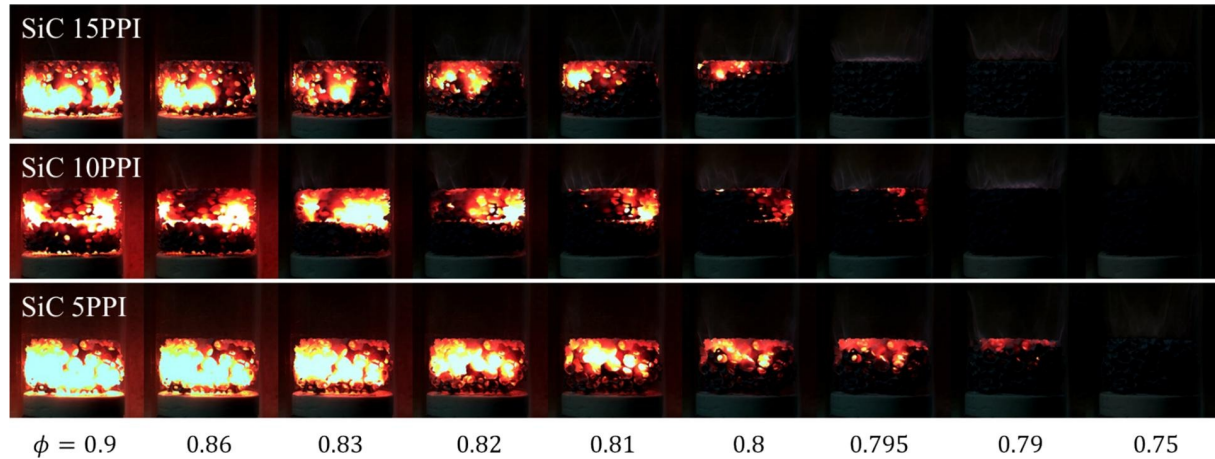


Figura 2.7: Imágenes de llamas de NH_3 mezcladas con CH_4 a diferentes ϕ en medio poroso, con tres densidades aparentes de poro ($\alpha_{\text{NH}_3} = 70\%$, $Q_B = 0.9 \text{ MW/m}^2$), obtenida de Li et al. [7].

Dos rutas operativas se consolidan como las más robustas para bajas emisiones con NH_3 en PMC. La primera es la estrategia rica→pobre con inyecciones de aire a lo largo del reactor, en donde una primera zona rica en combustible, promueve craqueo de NH_3 (generación de H_2), limitando la formación de NO_x y activa rutas reductoras del tipo $\text{NH}_x + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \dots$ (ver Figura 2.8), seguida de una zona secundaria pobre que completa la oxidación con menores picos de temperatura. Experimentalmente, un quemador poroso de dos etapas con espumas graduadas por tamaño de poro, mostró un óptimo en $\phi_1 = 1.2$ y $\phi_2 = 0.8$, con NO_x de 28 ppmv (normalizado a 15 % O_2) y NH_3 de 149 ppmv, además, al distribuir el aire secundario a través del medio poroso, NO_x se redujo un 40 % y NH_3 un 65 % en comparación con una inyección de aire secundario de flujo cruzado más convencional [8, 121, 125]. La segunda ruta es la operación ultra pobre estabilizada por la matriz. En quemadores porosos, operar muy cerca del límite de extinción limita simultáneamente el NO_x térmico y el generado por el combustible, siempre que se controle con precisión la relación de equivalencia (ϕ) y la carga térmica del quemador. La adición moderada de H_2 ensancha ese margen de estabilidad y desplaza el mínimo de NO_x hacia mezclas más pobres. La evidencia compilada muestra que, para $0.57 < \phi < 0.7$, el NO_x típicamente cae a 800–3000 ppmv (normalizado a 15 % O_2) con amoníaco no quemado muy bajo. También al elevar el contenido de H_2 al 30–40 % v/v empuja aún más el límite

Capítulo 3

Metodología

3.1 Metodología experimental

3.1.1 Quemador HFC

El reactor utilizado corresponde a un quemador tubular de sección cilíndrica recta, fabricado en acero inoxidable, con un diámetro externo de 60 mm, un espesor de pared de 3 mm y una longitud de 301 mm, tal como se presenta en la Figura 3.1. A lo largo de la superficie lateral del tubo se distribuyen 11 orificios pasantes de 5 mm de diámetro, destinados a la instalación de termocuplas tipo S para el registro axial de la temperatura del frente de combustión. En este trabajo experimental se utilizaron siete termocuplas, distribuidas entre las posiciones T1 y T7, mientras que los orificios restantes fueron sellados para evitar fugas de la mezcla gaseosa. La base del quemador se encuentra unida a una estructura de soporte mediante seis pernos M8 dispuestos equidistantemente en un patrón circular. Asimismo, en las Figuras 3.2 y 3.3 se presentan las dimensiones principales y la vista isométrica del difusor junto con su base, ambos componentes fabricados en acero.

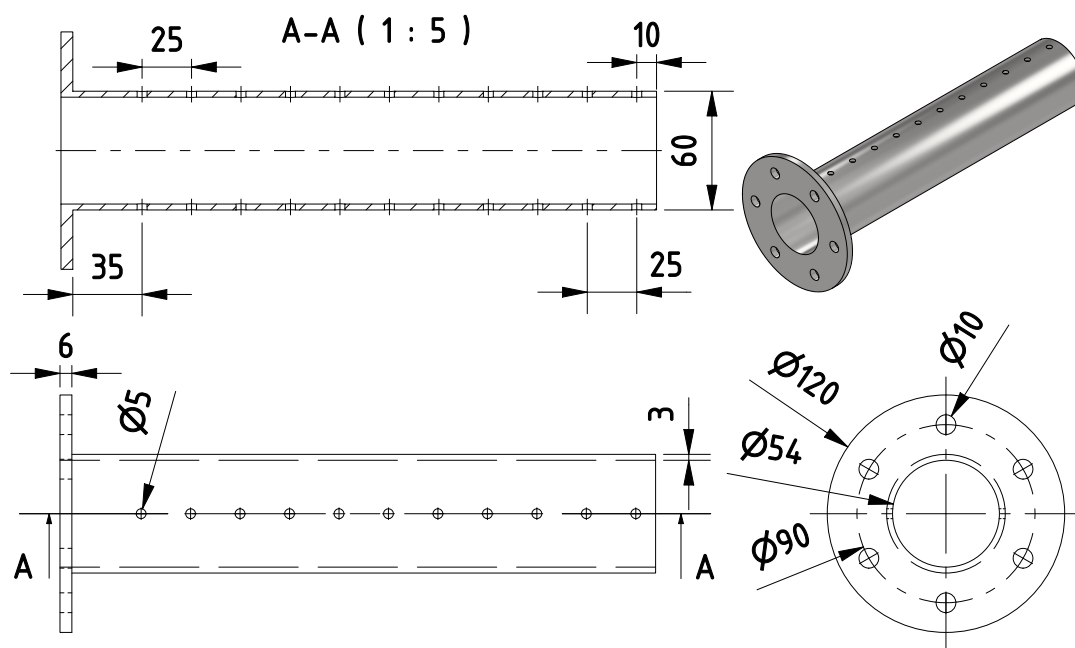


Figura 3.1: Dimensiones y vista isométrica del quemador cilíndrico.

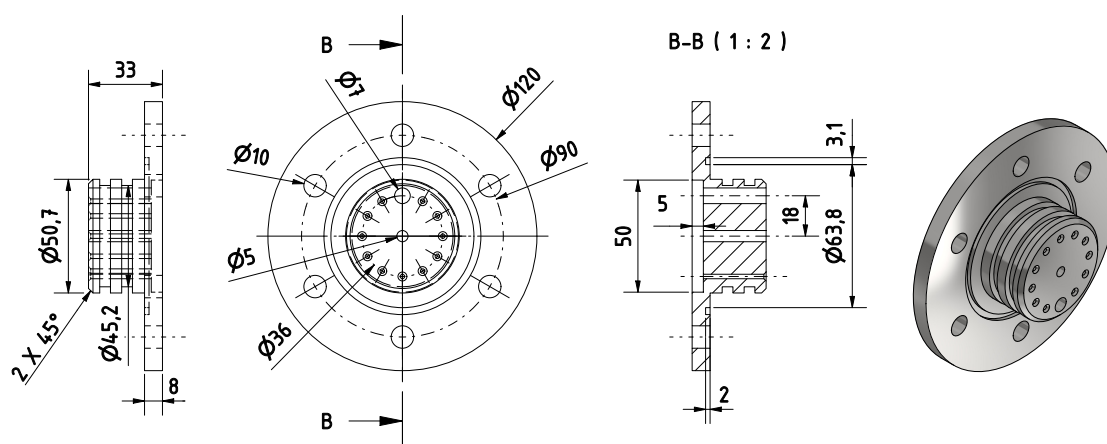


Figura 3.2: Dimensiones y vista isométrica del difusor.

La premezcla es conducida a través de una tubería de acero inoxidable y accede al sistema mediante una unión en T acoplada a la base del difusor. Este conjunto se encuentra instalado por debajo de la placa de soporte de la estructura. Sobre dicha placa se dispone el difusor, el cual posee 12 orificios pasantes destinados a garantizar la inyección de manera homogénea para una distribución uniforme del combustible dentro del quemador.

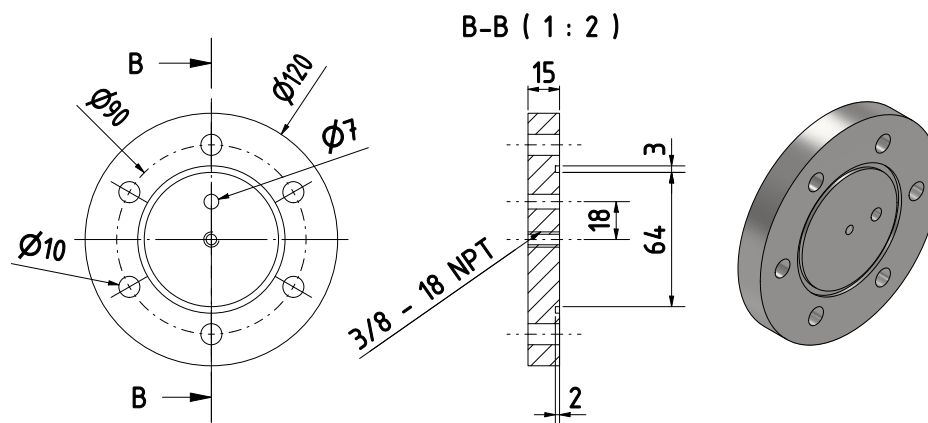


Figura 3.3: Dimensiones y vista isométrica de la base de difusor diseñada.

3.1.2 Análisis elemental y proximal de las muestras de carbón

Se caracterizaron dos muestras sólidas de carbón identificadas como CI 345 (carbón base: BLC) y CI 346 (carbón bajo en azufre: LSC). Los ensayos se realizaron en base recibida. El análisis elemental (C, H, N, O, S) se efectuó en un analizador elemental Thermo Finnigan Flash EA (serie 1112). Para el análisis proximal se siguieron las normas ASTM: humedad (D3173–11), cenizas (D3174–12) y materia volátil (D3175–11). Para obtener el carbón fijo se utilizó la siguiente expresión:

$$\text{Carbón Fijo} = 100 - (\text{Humedad} + \text{Cenizas} + \text{Mat. Volátil}) \quad (3.1)$$

Los resultados del análisis proximal fueron:

Tabla 3.1: Resultados del análisis proximal en base recibida.

Parámetro	Unidad	BLC	LSC
Humedad	[g de H ₂ O/100 g de muestra]	12.3 ± 0.3	9.5 ± 0.1
Cenizas	[g de Cenizas/100 g de muestra]	12.9 ± 0.5	11.9 ± 0.8
Materia Volátil	[g de Mat. Volátil/100 g de muestra]	34.6 ± 0.9	37 ± 2
Carbono Fijo	[g de C/100 g de muestra]	41 ± 2	42.0 ± 0.6

(*) Los resultados se expresan con el siguiente formato: $\mathbf{X} \pm \mathbf{s}$; donde $\mathbf{X}$ corresponde al valor promedio entre las porciones de muestra analizadas y $\mathbf{s}$ es la desviación estándar de los valores obtenidos.

Tabla 3.2: Resultados del análisis elemental en base recibida.

Parámetro	Unidad	BLC	LSC
Carbono (C)	[g de C/100 g de muestra]	57.6 ± 0.3	59.9 ± 0.2
Hidrógeno (H)	[g de H/100 g de muestra]	5.21 ± 0.04	5.00 ± 0.04
Nitrógeno (N)	[g de N/100 g de muestra]	1.29 ± 0.03	1.02 ± 0.01
Oxígeno (O)	[g de O/100 g de muestra]	9.6 ± 0.5	12.0 ± 0.6
Azufre (S)	[g de S/100 g de muestra]	0.37 ± 0.03	< 0.3

(*) Los resultados se expresan con el siguiente formato: $\mathbf{X} \pm \mathbf{s}$; donde $\mathbf{X}$ corresponde al valor promedio entre las porciones de muestra analizadas y $\mathbf{s}$ es la desviación estándar de los valores obtenidos.

En CI 346 (carbón bajo en azufre) se observa un azufre por debajo del límite de cuantificación, junto con menores contenidos de humedad y cenizas respecto de CI 345. Elementalmente, CI 346 presenta mayor carbono (59.9 frente a 57.6 g/100 g) y menor nitrógeno (1.02 frente a 1.29 g/100 g), lo que es favorable para reducir la formación potencial de NO_x ligada al nitrógeno del combustible. El oxígeno es algo mayor en CI 346 (12.0 frente a 9.6 g/100 g), mientras que el hidrógeno es ligeramente menor. En el análisis proximal, CI 346 exhibe mayor materia volátil y un leve aumento de carbono fijo, lo que, en base recibida, se traduce en una fracción combustible efectiva algo superior y, por ende, en mejores expectativas de reactividad y conversión. En conjunto, estos resultados perfilan a CI 346 como una muestra con menor carga de impurezas (azufre, cenizas, humedad) y mayor contenido de carbono disponible, atributos deseables para escenarios de combustión o gasificación.

3.1.3 Análisis del poder calorífico de las muestras de carbón

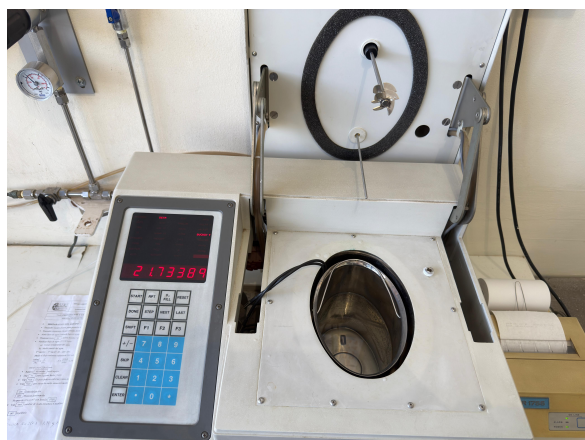
El poder calorífico superior (PCS) de un combustible se define como la energía liberada por unidad de masa cuando la combustión es completa y el vapor de agua formado se condensa, por ello, el PCS incluye el calor de condensación del agua, a diferencia del poder calorífico inferior. En el laboratorio de Termofluidos de la universidad, se procede con este tipo de análisis mediante un calorímetro bomba Parr 1261 (ver Figura 3.6) que opera a volumen constante bajo un régimen cuasi isoperibólico: la muestra se quema dentro de una bomba presurizada con oxígeno y sumergida en un vaso con agua, y el equipo registra el aumento de temperatura del sistema agua-calorímetro. Con la elevación de temperatura corregida, el equivalente energético del sistema y las correcciones auxiliares, se calcula el PCS del combustible ensayado.



Figura 3.4: Calorímetro Parr 1261.

El montaje experimental está constituido por el calorímetro Parr 1261 con bomba calorimétrica y encendido por alambre de níquelina, un cilindro de oxígeno para presurización de la bomba (aproximadamente 30 bar), un vaso calorimétrico con cerca de 2000 g de agua desionizada, una balanza analítica con resolución de 0.1 mg para la muestra y una balanza de mesa para el agua (ver Figura 3.5). Se emplea una solución de carbonato de sodio 0.0709 N para neutralizar los ácidos formados durante la combustión (principalmente nítrico y, de corresponder, sulfúrico), lo que permite cuantificar su contribución térmica y corregir el resultado. Para la calibración se utiliza ácido benzoico con PCS certificado, además de cápsulas y el alambre de encendido correspondiente. El instrumento permite

operar en modos Dinámico o de Equilibrio y activar la función de “Estandarización” para la calibración.



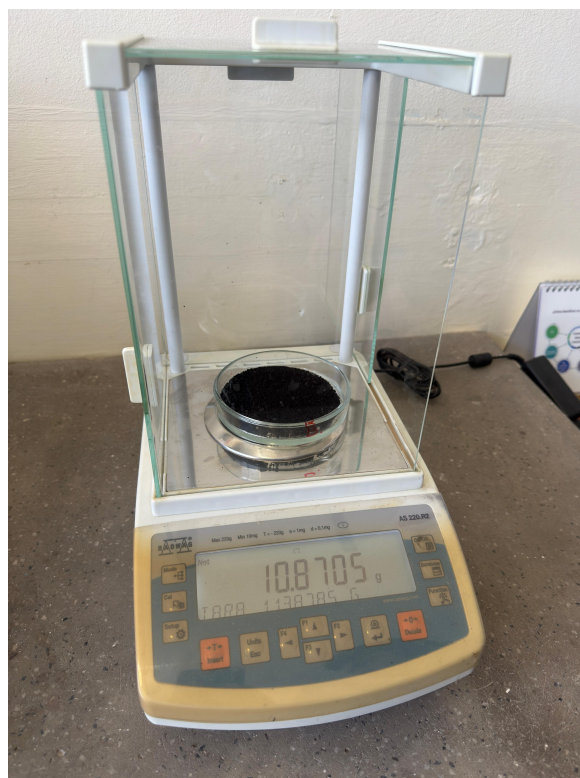
(a) Vaso calorímetro.



(b) Armado de la bomba del calorímetro.



(c) Bomba del calorímetro.



(d) Balanza analítica.

Figura 3.5: Procedimiento experimental del poder calorífico superior.

La preparación consiste en energizar el equipo y la impresora, abrir y estabilizar el flujo de agua de la camisa de acuerdo con la hoja de preparación, verificar el caudal y la diferencia de temperatura, y fijar fecha, hora y unidades de trabajo. Se registran la temperatura ambiente y la de operación, se comprueba la estanqueidad de conexiones

y se mantiene constante la masa de agua del vaso, la presión de oxígeno de carga y el régimen hidráulico de la camisa, con el fin de asegurar la reproducibilidad entre corridas.



Figura 3.6: Impresora PARR 1755.

La calibración establece el equivalente energético del sistema, K (en $\text{J} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$), y se realiza con al menos tres corridas usando ácido benzoico. Se pesan aproximadamente 1.0 g de patrón con resolución de 0.1 mg, se monta en la cápsula y se conecta el alambre de niquelina dejando un tramo medible que será consumido en el encendido. Se ensambla la bomba, se carga oxígeno hasta alrededor de 30 bar y se sumerge en el vaso que contiene cerca de 2000 g de agua a temperatura controlada. A continuación se cierra el sistema e inicia la corrida. El Parr 1261 registra la temperatura inicial, el ascenso térmico y la meseta, luego de finalizada la combustión, se ventea la bomba, se lava su interior y el lavado se titula con Na_2CO_3 0.0709 N para cuantificar los ácidos formados. Con la masa del patrón, la longitud o masa de alambre consumido y el volumen gastado en la titulación, el equipo calcula la corrección auxiliar (alambre + ácidos) y, junto con la elevación de temperatura corregida, entrega el valor de K . Si la dispersión relativa entre los K individuales supera del orden de 0.2–0.3 %, se revisan las pesadas, la presión de O_2 , la estabilidad del flujo de camisa y las entradas de corrección antes de aceptar la calibración.

Para la determinación del PCS de una muestra desconocida se trabaja con la función de “Estandarización” en OFF, reproduciendo el mismo protocolo térmico e hidráulico

utilizado en la calibración. Se pesan alrededor de 0.50 g de muestra con resolución de 0.1 mg, se monta y conecta el alambre de ignición, se ensambla la bomba y se carga oxígeno hasta aproximadamente 30 bar. Con el vaso cargado con cerca de 2000 g de agua, se cierra el sistema e inicia el ensayo. La combustión dura típicamente del orden de 20 minutos hasta que el calorímetro identifica la temperatura máxima. Tras el ensayo, se ventea la bomba, se lava y se neutralizan los ácidos con Na_2CO_3 0.0709 N, registrando el volumen gastado. En la consola se ingresan la masa de la muestra, la niquelina consumida y el gasto de titulante. El instrumento calcula automáticamente la corrección química y la de encendido y emite el informe final de la corrida.

El cálculo del PCS se expresa mediante

$$H_s = \frac{K\Delta T}{m} - Q \quad (3.2)$$

donde ΔT es el aumento de temperatura corregido, m es la masa de la muestra en g y Q corresponde a la suma de las correcciones por alambre y por formación de ácidos (valores que el Parr 1261 puede reportar directamente a partir de los insumos ingresados). El valor de K utilizado es el promedio de las corridas de calibración aceptadas. El resultado puede informarse en cal/g o en J/g y convertirse a kJ/kg cuando se requiera. Si se necesita el poder calorífico inferior (PCI), se aplica la corrección por el agua formada a partir del hidrógeno del combustible y de la humedad, considerando que la medición en bomba calorimétrica, por definición, entrega PCS.

Para asegurar la calidad metrológica se controlan los principales factores de error: exactitud de las pesadas (uso de guantes y minimización de higroscopicidad), presión y estanqueidad de la bomba, constancia de la masa de agua del vaso y del régimen de la camisa, correcta disposición del alambre evitando contacto con la cápsula, completa recuperación del lavado para la titulación y repetición de corridas de la muestra hasta obtener concordancia dentro del criterio establecido. El informe final debe consignar condiciones ambientales, modo de operación del 1261, masas, presión de O_2 , masa de agua del vaso, valores de K individuales y promedio, ΔT por corrida, volúmenes de Na_2CO_3 , alambre consumido, PCS por corrida y promedio, además de la estimación de incertidumbre y una discusión de la repetibilidad y de cualquier desviación respecto de valores de referencia. Con esta secuencia, el método garantiza la trazabilidad desde la calibración con ácido benzoico hasta el PCS reportado para la muestra analizada.

El poder calorífico inferior (PCI) es la energía neta liberada por unidad de masa cuando la combustión del combustible es completa y el vapor de agua formado permanece en fase vapor, por lo tanto, el PCI resulta menor que el poder calorífico superior (PCS), el cual sí incorpora el calor de condensación del agua. En el laboratorio, la obtención del PCI se realiza siguiendo pasos similares a los realizados en la obtención del PCS, los cuales son:

1. Pesar alrededor de 1.0 g de muestra con precisión 0.1 mg.
2. Medir 2000 g de agua en el vaso calorimétrico con precisión 0.1 g.
3. Presurizar la bomba con oxígeno hasta 30 bar.
4. Realizar la combustión en el calorímetro JK durante 15 min.
5. Medir la masa de la trampa con CaCl_2 seca.
6. Retirar la bomba y colocarla en el colector.
7. Eliminar el exceso de gases.
8. Calentar para evaporar el agua producida en la combustión.
9. Hacer circular aire seco para arrastrar el vapor de agua y atraparlo en la trampa con CaCl_2 durante 3 horas.
10. Medir nuevamente la masa de la trampa con CaCl_2 (tara + agua): la diferencia de masa corresponde al agua total generada por la combustión de la muestra.
11. Calcular la cantidad de agua capturada.

Con la masa de agua producida $m_{\text{H}_2\text{O}}$ y la masa de muestra m , se estima el contenido másico de hidrógeno del combustible usando la estequiometría $\text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ (1 g de H origina 9 g de agua). La relación práctica empleada en el ensayo es:

$$\% \text{H}_2 = \frac{100}{9} \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m} \approx 11.19 \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m} \quad (3.3)$$

donde el factor 11.19 incorpora los ajustes operativos propios del procedimiento. Con el $\% \text{H}_2$ así obtenido y el PCS previamente determinado, el PCI se calcula restando el calor de vaporización del agua que permanece como vapor. En unidades del SI, la corrección

adoptada es:

$$\text{PCI (kJ/kg)} = \text{PCS (kJ/kg)} - 215.55 \times \% \text{H}_2 \quad (3.4)$$

siendo 215.55 kJ/kg por punto porcentual de H el producto del calor latente de vaporización del agua a condiciones estándar por el factor estequiométrico 9/100. De manera equivalente, en MJ/kg:

$$\text{PCI (MJ/kg)} = \text{PCS (MJ/kg)} - 0.21555 \times \% \text{H}_2 \quad (3.5)$$

En la planilla de resultados se consigna, para cada corrida, la masa de la muestra, el PCS calculado en la bomba, las masas inicial y final de las trampas para obtener $m_{\text{H}_2\text{O}}$, el valor de $\% \text{H}_2$ y, finalmente, el PCI de la muestra. La calidad del dato se asegura manteniendo constantes la masa de agua del vaso, la presión de O_2 y el régimen de camisa, verificando la estanqueidad del sistema y del tren de absorción, controlando la temperatura de la bomba para favorecer el arrastre completo del agua, pesando en ambiente estable y repitiendo corridas hasta lograr concordancia entre resultados. Con esta secuencia, el PCI reportado queda trazado al PCS calorimétrico y a la medición gravimétrica del agua de combustión.

Los resultados obtenidos para el carbón base y bajo azufre durante la experiencia de laboratorio fueron los siguientes:

Tabla 3.3: Resumen de PCS y PCI por muestra.

Muestra	PCS [kJ/kg]	$\% \text{H}_2$	PCI [kJ/kg]
Carbón bajo azufre	26 841	5.19	25 722
Carbón base	26 443	4.75	25 419



(a) Niquelina.



(b) Bomba del calorímetro.



(c) Calorímetro JK.



(d) Arreglo de trampas para el vapor de agua.

Figura 3.7: Procedimiento experimental del poder calorífico inferior.

3.1.4 Setup experimental en laboratorio de amoniaco

Las pruebas se realizaron en el laboratorio de amoniaco de la Universidad Técnica Federico Santa María, sede Viña del Mar. El setup experimental utilizado durante las pruebas de investigación se presenta en la Figura 3.8. En primer lugar, se cuenta con un cilindro de amoniaco (NH_3) (2), cuya presión de salida corresponderá a 2 bar. Las presiones de salida son más altas para garantizar que se opere a la presión de trabajo establecida por el equipo del laboratorio (controladores de flujos), considerando las pérdidas de las líneas. En paralelo trabaja el compresor de aire Nitro Compressors (1), el cual alimenta la línea de aire y opera a la presión de los controladores de flujo de los gases de entrada, 1.5 bar. Para el caso del aire, se empleó un controlador de flujo másico Aalborg DPC57 (3), con un rango de operación de 0–250 sLPM y una precisión de $\pm(0.5\% \text{ del valor medido} + 0.2\% \text{ de la escala completa del instrumento})$. Para el caso del amoniaco se utilizó un controlador de flujo másico Aalborg modelo GFC47 (4), con un rango de operación de 0–60 SLPM y una precisión de $\pm 1.0\%$ de la escala completa del instrumento.

El quemador (5), descrito previamente en la Sección 3.1.1, incluye 7 varillas cerámicas de 5 mm de diámetro externo, cada una contiene en su interior, 6 orificios pasantes de 0.8 mm en dirección longitudinal, diseñados para alojar termocuplas (6) en distintos puntos del eje de simetría, para este caso todos los puntos se colocaron a la mitad.

Las termocuplas son sensores que funcionan a partir de la unión de dos metales distintos, la cual al ser sometida a una diferencia de temperatura con respecto a los extremos libres genera un voltaje eléctrico proporcional a dicha diferencia. Este voltaje, medido en milivoltios, se convierte en temperatura mediante un adquisidor de datos. En otras palabras, la termocupla no mide la temperatura de manera directa, sino que transforma un gradiente térmico en una señal eléctrica que permite medir la temperatura local en la unión caliente.

Para la medición de temperaturas se utilizaron exclusivamente termocuplas tipo S, cuyo lado positivo corresponde a una aleación de platino con un 10 % de rodio (Pt-10 % Rh) y el lado negativo es platino puro (Pt). Se caracterizan por su elevada estabilidad a altas temperaturas, su precisión y su resistencia a la oxidación, lo que les permite operar en un rango mayor si se compara con otro tipo de termocuplas como por ejemplo las tipo K (son menos precisas). La precisión en la ubicación de las termocuplas se estimó en

± 5 mm. Las termocuplas tipo S, marca Omega, cuentan con un rango de operación de 0–1450 °C y una precisión de 1.5 °C o 0.25 %, considerando el uso de cable compensado. La adquisición de señales se realizó mediante un sistema de adquisición de datos Omega modelo OMB-DAQ-56 (9), el cual presenta una precisión de ± 3.1 °C para este tipo de termocuplas.

En cuanto a la medición de contaminantes gaseosos, se utilizó un analizador portátil Testo 350 (7), empleado para registrar las concentraciones de CO, NO, O₂, CO₂, SO₂ e hidrocarburos no quemados. En los rangos de operación considerados, la exactitud del equipo fue de ± 2 ppm para CO, ± 5 ppm para NO, ± 400 ppm para hidrocarburos, 0.2 % en volumen para O₂, 0.3 % más 1 % del valor medido para CO₂.

La medición de amoníaco no quemado fue llevada a cabo mediante un medidor de gas SKY6000 (8). El equipo emplea sensores electroquímicos para los gases tóxicos y un sensor catalítico para metano en el rango de explosividad. Su rango de medición típico es de 0–1000 ppm para NH₃, con resoluciones de hasta 0.1 ppm. Gracias a su bomba de muestreo interna y alarmas de seguridad, el equipo permitió el monitoreo de la concentración de NH₃ en las pruebas experimentales, con el fin de verificar el gas de escape en la co-combustión y asegurar el cumplimiento de condiciones seguras de operación.

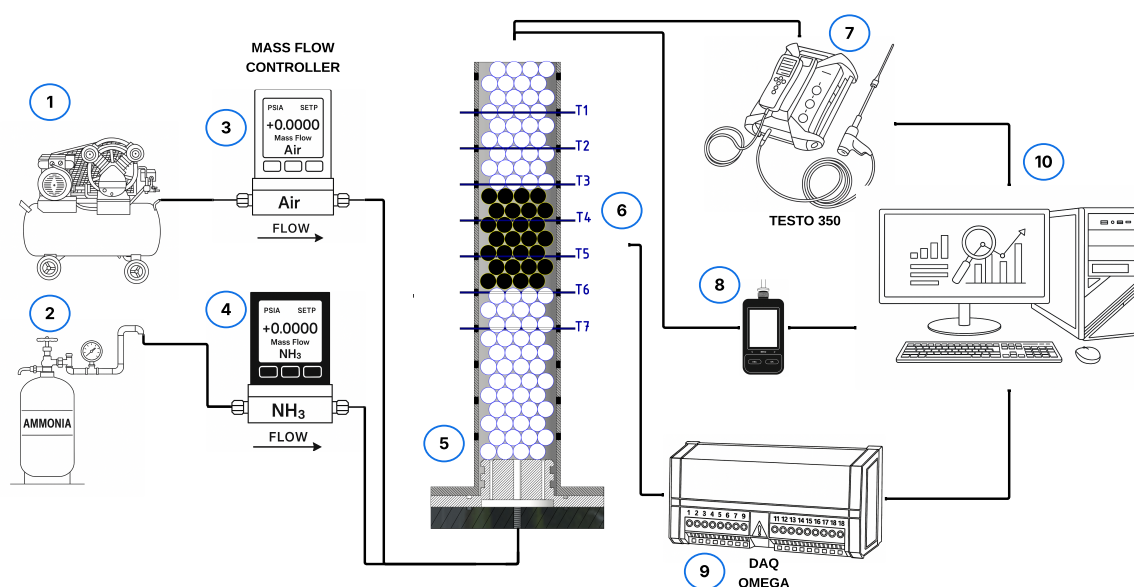


Figura 3.8: Esquema del setup experimental. Los elementos marcados corresponden a: (1) Compresor de aire, (2) Tanque de amoníaco, (3) Controlador de flujo de aire, (4) Controlador de flujo de amoníaco, (5) Reactor, (6) Termocuplas, (7) Analizador de gases Testo 350, (8) Medidor de amoníaco no quemado, (9) Adquisidor de datos DAQ OMEGA y (10) Computador.

La premezcla de amoníaco/aire ingresó por la parte inferior a través de un difusor para asegurar una distribución uniforme en la sección transversal y reducir la probabilidad de puntos calientes o inestabilidades en el frente de reacción.

3.1.5 Condiciones de operación

Para todos los ensayos la parte inferior se conformó con esferas de alúmina inertes, la zona media correspondió al volumen reactivo de carbón y la parte superior se cerró nuevamente con esferas de alúmina. Se trabajó con dos carbones de referencia, tal como se da a conocer en la Sección 3.1.2, carbón base y un carbón bajo en azufre. Se evaluaron dos arreglos del lecho. En el primero, la zona media estuvo constituida solo por combustible sólido, manteniendo alúmina pura arriba y abajo (en capas). En el segundo, la zona media se preparó con un fraccionamiento interno fijo donde el treinta por ciento del volumen fue alúmina y el setenta por ciento del volumen fue carbón o mezcla de carbones, manteniéndose igualmente las capas superior e inferior de alúmina (ver Tabla 3.4). Con estas reglas se definieron seis configuraciones en la zona media, repetidas tres veces cada una con orden aleatorizado.

La relación de equivalencia se fijó en $\phi = 0.9$ para todos los ensayos. Se mantuvo un caudal de NH_3 constante en toda la campaña y se ajustó el aire por caso para satisfacer la demanda estequiométrica combinada de amoníaco y de los combustibles sólidos corregida por la relación de equivalencia. La granulometría del carbón se seleccionó procurando mantener un tamaño de partícula comparable al del medio inerte. Al contar con el carbón listo, se mezcló en seco hasta lograr homogeneidad visible y reproducir la porosidad global del reactor.

Con el objetivo de evaluar el efecto de la composición de la zona media del lecho sobre el comportamiento térmico y las concentraciones gaseosas de salida, se definieron seis configuraciones experimentales. Tres de ellas corresponden a lechos constituidos únicamente por carbón, mientras que las tres restantes incorporan una fracción inerte de alúmina en la zona reactiva. En todos los casos, las capas superior e inferior del reactor se mantuvieron constituidas por alúmina inerte, a fin de conservar una resistencia térmica axial comparable y una distribución de flujo similar entre ensayos.

La Figura 3.9 presenta una representación esquemática de las seis configuraciones evaluadas. Los Casos 1, 3 y 5 corresponden a configuraciones sin alúmina en la zona media,

es decir, solo carbón, mientras que los Casos 2, 4 y 6 corresponden a configuraciones híbridas. Esta organización permite comparar directamente el efecto de incorporar material inerte sobre cada tipo de carbón o mezcla de carbones.

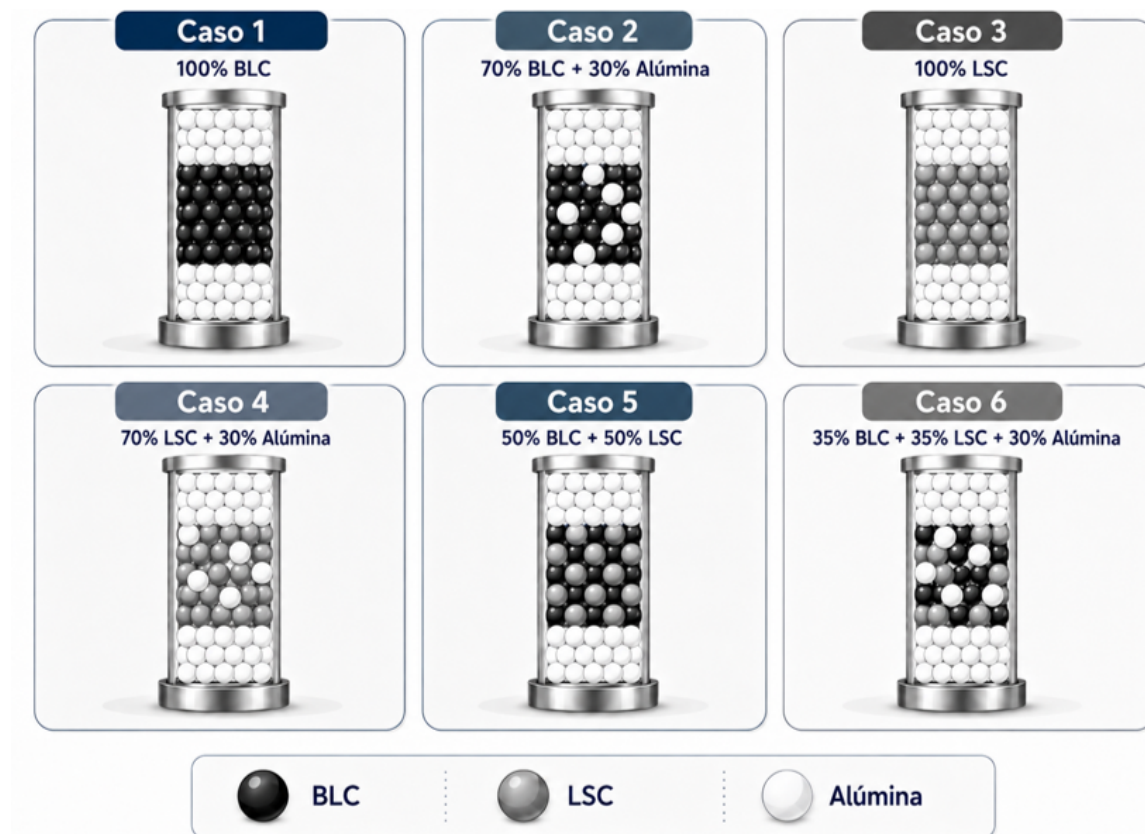


Figura 3.9: Representación esquemática de las seis configuraciones de lecho evaluadas experimentalmente.

La Tabla 3.4 resume la matriz de ensayos y los principales parámetros de operación definidos para la zona media del lecho.

Tabla 3.4: Matriz de ensayos y parámetros de operación en la zona media del lecho. Las partes inferior y superior del lecho se mantuvieron siempre constituidas por alúmina inerte.

Caso	Composición zona media (vol. %)	ϕ	Masa de carbón [g]	Potencia [kW]
1	BLC 100	0.9	96	1.38
2	BLC 70/Alúmina 30	0.9	66	1.13
3	LSC 100	0.9	96	1.39
4	LSC 70/Alúmina 30	0.9	76	1.25
5	BLC 50/LSC 50	0.9	96	1.39
6	BLC 35/LSC 35/Alúmina 30	0.9	80	1.25

La potencia térmica de entrada varía entre casos debido al tipo de carbón y a su fracción en la zona media. Se repitió cada caso tres veces, completando dieciocho pruebas en total.

En este trabajo, la relación de equivalencia global se emplea para describir la condición estequiométrica del sistema reactivo, considerando conjuntamente el aporte del amoníaco y la demanda de oxígeno asociada al carbón consumido. En este sentido, ϕ_{global} se representa de la siguiente manera:

$$\phi_{\text{global}} = \frac{0.75 \dot{n}_{\text{NH}_3} + \dot{n}_{\text{O}_2, \text{esteq, carbón}}}{0.21 \dot{n}_{\text{aire}}} \quad (3.6)$$

donde $\dot{n}_{\text{NH}_3}$ corresponde al flujo molar de amoníaco, $\dot{n}_{\text{O}_2, \text{esteq, carbón}}$ representa el flujo molar estequiométrico de oxígeno requerido por el carbón consumido, y $\dot{n}_{\text{aire}}$ corresponde al flujo molar total de aire suministrado al reactor.

3.1.6 Procedimiento experimental

El procedimiento experimental se desarrolló en un reactor de medio poroso híbrido, empleando carbón y amoníaco como combustibles, y aire como comburente. La operación se llevó a cabo siguiendo criterios de seguridad, control de variables y repetibilidad experimental, de acuerdo con el protocolo interno del laboratorio. Antes de establecer las condiciones de operación, se preparó el reactor para asegurar su correcto funcionamiento durante el proceso térmico. En primer lugar, se instalaron siete termocuplas tipo S a lo largo del eje del reactor, procurando que el punto de medición quedara ubicado en el centro de la sección transversal. Para ello, se utilizaron varillas cerámicas como soporte y guía de las termocuplas. La distribución axial de las termocuplas se mantuvo constante para todos los casos experimentales, independientemente de la composición de la zona media del lecho. Posteriormente, se verificó la hermeticidad del sistema mediante el sellado de posibles fugas y de los orificios no utilizados. Este proceso requirió al menos un día para asegurar condiciones adecuadas antes de cada ensayo. Finalmente, se incorporó aislamiento térmico interno y externo mediante papel de fibra cerámica ISOTER. Al interior del reactor se empleó un espesor de 3 mm, mientras que al exterior se utilizó una doble capa, con el objetivo de disminuir las pérdidas de calor hacia el ambiente y favorecer la estabilidad térmica del sistema, tal como se muestra en la Figura 3.10.

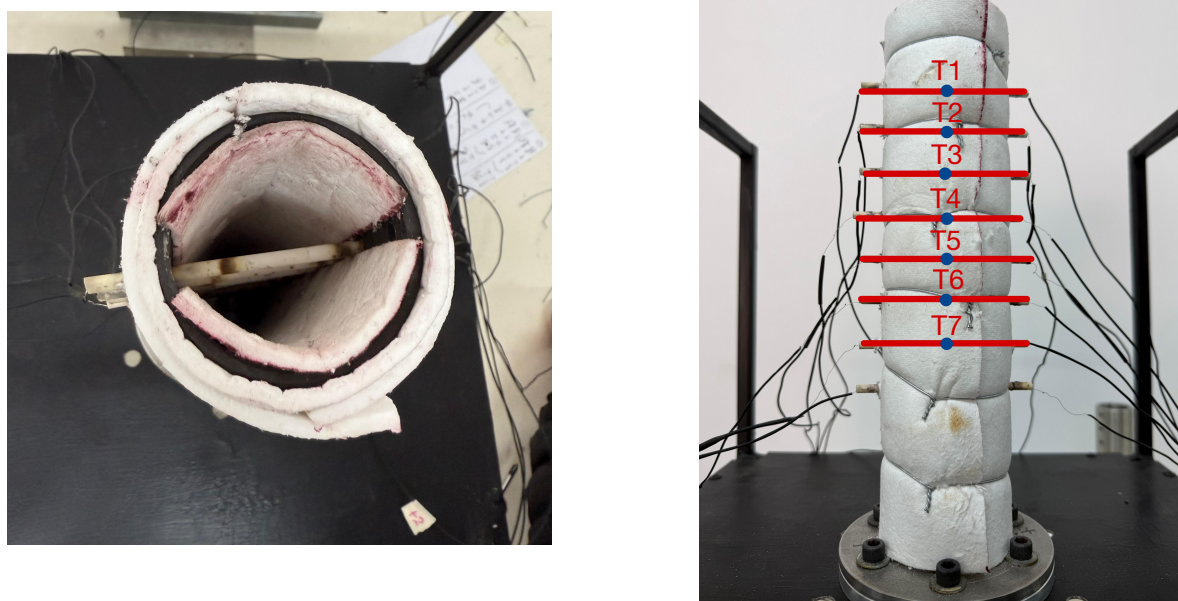


Figura 3.10: Reactor aislado y con las termocuplas instaladas.

Luego, se realizó el llenado del reactor de acuerdo con la configuración experimental correspondiente. En todos los casos, la zona inferior y la zona superior del lecho se cargaron con esferas de alúmina, manteniendo constante la estructura inerte del reactor. La zona media se cargó según la matriz de ensayos definida previamente, considerando configuraciones constituidas únicamente por carbón y configuraciones híbridas con incorporación de alúmina en la zona reactiva.

La termocupla T7 se utilizó como punto de seguridad para monitorear posibles retrocesos térmicos hacia la zona inferior del reactor. En cada ensayo se registró la masa de combustible sólido cargada, procurando mantener una granulometría del carbón comparable al tamaño del medio inerte. Esta condición buscó evitar cambios abruptos de porosidad en la zona media del lecho, los cuales podrían afectar la propagación del frente de combustión y la interacción entre el amoníaco, el aire y el combustible sólido. La manipulación y preparación del carbón se realizó utilizando los elementos de protección personal correspondientes.

Teniendo el reactor cargado en su totalidad, se realizó la instalación y conexión con las líneas de suministro de los flujos de trabajo, como se muestra en la Figura 3.11.



Figura 3.11: Instalación y conexión del reactor en las líneas de flujo.

En paralelo, se efectuaron actividades previas al ensayo, incluyendo la verificación de los equipos de protección personal (EPP), la activación del sistema de extracción de gases al 100 % de capacidad, el encendido de los sensores de fuga de NH_3 y la preparación de los analizadores de gases. En particular, se empleó un analizador Testo 350 y un analizador de amoníaco no quemado, los cuales fueron calibrados con aire ambiente antes de cada prueba. Además, se comprobó la adquisición de datos en tiempo real de las temperaturas registradas por las termocuplas.

Posteriormente, se energizó el compresor y se habilitó el suministro de aire. También se preparó el suministro de amoníaco y metano desde los respectivos tanques de almacenamiento, operando con una presión de alimentación de 2 bar, como se muestra en la Figura 3.12.



Figura 3.12: Compresor y tanques de almacenamiento de gases.

Los controladores de flujo se mantuvieron inicialmente cerrados en modo *CLOSE*. Para el encendido del reactor, se habilitó el paso de aire y metano en modo *AUTO*, permitiendo establecer una llama piloto de CH_4 antes del ingreso de las condiciones de operación, como se muestra en la Figura 3.13.



Figura 3.13: Controladores de flujo.

Con todo lo anterior preparado, se inició el encendido del reactor utilizando metano (CH_4) como llama piloto. Esta etapa permitió calentar progresivamente el lecho y establecer una condición térmica inicial adecuada antes del ingreso de las condiciones de operación. La secuencia experimental de encendido, calentamiento inicial y eventos transitorios observados durante el proceso térmico se presenta en la Figura 3.14. El encendido inicial con metano se muestra en la Figura 3.14(a), mientras que el calentamiento progresivo del lecho se presenta en la Figura 3.14(b). Una vez confinada la llama, se procedió con el ingreso de las condiciones de calentamiento. Durante esta etapa se observó presencia de partículas incandescentes asociadas al proceso térmico del lecho, como se presenta en la Figura 3.14(c). En ciertos instantes también se observó presencia transitoria de llama libre, tal como se aprecia en la Figura 3.14(d).

Una vez observada la llama libre, se incrementó el caudal de aire con el fin de confinar el frente de combustión y mantener su estabilidad. Se consideró que la onda de combustión debía concentrarse entre las termocuplas T3 y T4, introduciendo amoníaco solo una vez alcanzada esta condición. Este criterio permitió reducir el efecto de la humedad del lecho sobre la temperatura del frente, evitando un proceso térmico ineficiente y una conversión incompleta de NH_3 . Durante la transición hacia las condiciones de operación, se pudo observar presencia transitoria de llama libre, por lo que en ciertos instantes fue necesario aumentar temporalmente el aporte de oxidante. Posteriormente, el flujo de aire se disminuyó de manera gradual hasta alcanzar los parámetros establecidos. La campana

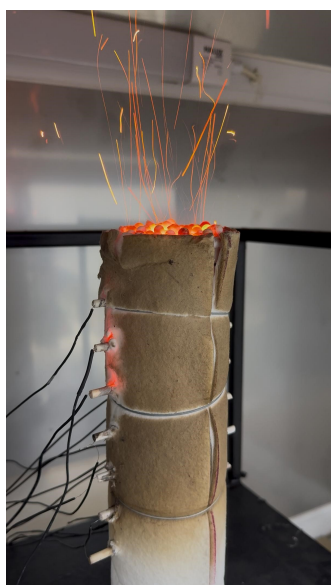
de extracción permaneció encendida durante todo el procedimiento.



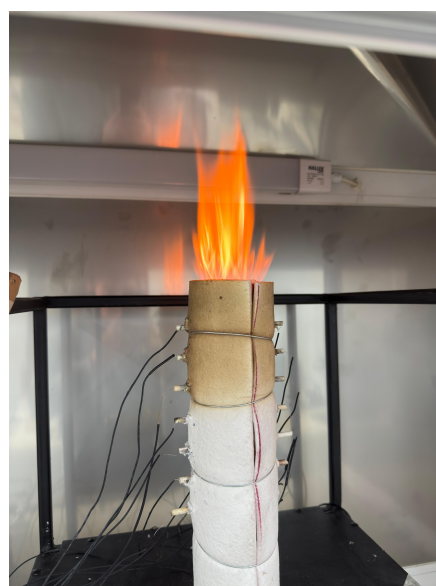
(a) Encendido inicial con metano.



(b) Calentamiento del lecho.



(c) Presencia de partículas incandescentes durante la operación del reactor.



(d) Presencia transitoria de llama libre.

Figura 3.14: Registro fotográfico de la etapa de encendido, calentamiento inicial y eventos transitorios observados durante el proceso de combustión.

La medición de gases de salida se inició una vez establecido el ingreso de NH_3 , registrando las concentraciones de NO_x , CO , CO_2 , SO_2 y NH_3 residual durante la operación del reactor, como se muestra en la Figura 3.15.



Figura 3.15: Sistema de medición de gases de salida durante la co-combustión.

La operación experimental finalizó una vez alcanzado el consumo de carbón presente en la zona reactiva o cuando las condiciones térmicas y gaseosas indicaron el término del proceso de co-combustión. Para el apagado, se redujo a cero el caudal de NH_3 y se cerraron progresivamente las válvulas de los cilindros de combustibles. Se mantuvo flujo de aire durante el periodo de enfriamiento del reactor y se desactivaron secuencialmente los equipos de análisis de gases y los sensores de fuga. En el caso particular del analizador Testo 350, se aplicó un procedimiento de mantenimiento rutinario tras cada ensayo. Este incluyó la purga de la sonda en aire limpio para eliminar residuos de gases, la verificación de que las lecturas retornaran a cero antes del apagado, el respaldo y limpieza de la memoria interna y el almacenamiento seguro de los datos registrados. Asimismo, se efectuó la revisión de filtros y el control del estado de los sensores electroquímicos, asegurando su correcto funcionamiento en futuras pruebas. Finalmente, una vez que el reactor alcanzó temperatura ambiente, se procedió a la limpieza de los residuos sólidos y cenizas generados durante la co-combustión, dejando el sistema preparado para la siguiente corrida experimental. Durante la limpieza posterior a algunos ensayos se observó aglomeración de partículas de alúmina asociada a residuos carbonosos, como se muestra en la Figura 3.16.



Figura 3.16: Aglomeración de partículas de alúmina observada posterior al proceso de co-combustión.

3.2 Metodología computacional

El modelo numérico desarrollado en esta sección tiene como objetivo representar la co-combustión de NH_3 y carbón en un reactor de lecho poroso segmentado, considerando el transporte de masa, momentum, energía y especies, junto con reacciones químicas homogéneas y heterogéneas. El dominio computacional se compone de tres regiones principales: una zona superior de medio poroso inerte asociada a esferas de alúmina, una zona media porosa reactiva constituida por carbón y una zona inferior de medio poroso inerte asociada nuevamente a esferas de alúmina. En particular, la simulación se orientó a representar las configuraciones experimentales en las cuales la zona media del lecho corresponde a una región carbonosa, asociadas a los Casos 1, 3 y 5 del desarrollo experimental, ver Figura 3.9. Por lo tanto, los casos híbridos con incorporación de alúmina dentro de la zona reactiva no fueron modelados directamente en esta etapa. La zona reactiva carbonosa se formuló mediante una aproximación de medio poroso equivalente, en la cual el lecho sólido no se resuelve partícula por partícula, sino que se describe como una región continua mediante propiedades efectivas, tales como porosidad, resistencia viscosa e inercial, conductividad térmica efectiva y términos fuente asociados a la conversión química. Las zonas superior e inferior también se representaron como medios porosos, pero de carácter inerte, por lo que no incorporan consumo de carbón ni reacciones heterogéneas asociadas al sólido combustible. La elección de un modelo de medio poroso se justifica por la escala del sistema estudiado y por el objetivo del análisis numérico. Una simulación con partículas resueltas permite describir con mayor detalle la interacción local gas-sólido, los gradientes térmicos a escala de poro y la distribución de especies alrededor de cada partícula. Sin embargo, este enfoque implica un alto costo computacional cuando se busca representar un lecho completo con múltiples partículas, transporte multicomponente y reacciones químicas acopladas [6]. En este contexto, los modelos de medio poroso constituyen una alternativa adecuada para reducir la complejidad del problema y analizar el comportamiento global de lechos fijos químicamente reactivos, especialmente cuando se busca capturar tendencias térmicas y químicas relevantes del sistema [119]. De esta manera, el presente modelo no busca resolver la microestructura local del lecho, sino representar las principales tendencias del proceso de co-combustión en una configuración compuesta por zonas inertes de alúmina y una zona media carbonosa reactiva. En consecuencia, los resultados numéricos deben interpretarse desde una perspectiva comparativa y de tendencia, más que como una descripción local detallada de los fenómenos a escala de partícula.

3.2.1 Modelo matemático

El modelo fue formulado para simular la combustión por filtración de aire y amoníaco en un lecho empacado de carbón bajo un régimen de flujo laminar. La geometría empleada en todas las simulaciones se presenta en la Figura 3.17. Se utilizó un enfoque numérico continuo bidimensional en el módulo de medios porosos del software comercial *Ansys Fluent*. El dominio se divide en tres zonas de celdas: entrada, zona porosa reactiva carbonosa (color gris en la Figura 3.17) y salida. Esta última se incorpora para obtener una solución estacionaria y convergente estable, evitando efectos de frontera no físicos (minimizando grandes cambios en los gradientes) ya que el flujo se desarrolla libremente antes de abandonar el dominio. Tanto la zona de entrada como la zona de salida contienen medio poroso inerte asociado a esferas de alúmina. El modelo continuo representa físicamente un volumen donde coexisten las fases sólida y gaseosa. Este espacio se caracteriza por una porosidad ε , que indica la fracción del volumen total que es ocupada por espacios vacíos, es decir, el volumen disponible para el flujo de la mezcla de oxidante. Para valores cercanos a 0 quiere decir que el material es más sólido, y si la porosidad llega a ser cercana a 1 significa que hay más volumen por donde el flujo puede avanzar sin tener resistencia. La variable en cuestión se expresa de manera general como:

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{gas}}}{V_{\text{total}}} = 1 - \frac{V_{\text{sólido}}}{V_{\text{total}}} \quad (3.7)$$

Para los cálculos posteriores, se estimó la porosidad efectiva del lecho en su región interna o *bulk*, la cual representa el empaquetamiento promedio de las partículas lejos de los efectos de pared. Esta porosidad se calculó en función de la relación entre el diámetro de partícula y el diámetro interno del reactor, según la correlación propuesta por Guo et al. [129], como se muestra en la Ec. 3.8:

$$\varepsilon = \begin{cases} 1 - \frac{2}{3} \cdot \left(\frac{d_p}{D_t}\right)^3 \cdot \left(1/\sqrt{2\frac{d_p}{D_t}} - 1\right), & \text{si } \frac{D_t}{d_p} \leq 1.866, \\ 0.681 - 1.363 \cdot \frac{d_p}{D_t} + 2.241 \cdot \left(\frac{d_p}{D_t}\right)^2, & \text{si } 1.866 < \frac{D_t}{d_p} \leq 3.95, \\ 0.372 + 0.002 \cdot \left[\exp\left(15.306 \cdot \frac{d_p}{D_t}\right) - 1\right], & \text{si } \frac{D_t}{d_p} \geq 3.95. \end{cases} \quad (3.8)$$

donde ε es la porosidad efectiva del lecho, d_p el diámetro de cada partícula y D_t el diámetro interno del reactor. Para el presente sistema, la relación geométrica fue $D_t/d_p = 8.57$, por

lo que se utilizó la tercera expresión de la Ec. 3.8. Esta relación indica que los efectos de pared no deberían ser tan pronunciados como en lechos angostos con bajos valores de D_t/d_p , aunque pueden seguir influyendo localmente en la distribución radial de porosidad y velocidad del gas.

En lechos empacados, el fenómeno de *wall channeling* se asocia al aumento local de la fracción de vacío en la zona cercana a la pared del reactor, lo que puede favorecer la canalización preferencial del flujo. No obstante, al aumentar el diámetro del tubo junto con el número de partículas, se incrementa la extensión de la región interna del lecho respecto de la zona afectada por la pared, por lo que se esperaría una reducción relativa de este efecto. Esta consideración geométrica ha sido reportada en modelos de medio poroso aplicados a lechos fijos químicamente reactivos [119].

Con el fin de representar este comportamiento, se incorporó una variación radial de porosidad mediante una *user-defined function* en ANSYS Fluent. En consecuencia, el modelo no impone únicamente una porosidad uniforme, sino que introduce una distribución radial que permite representar de mejor manera la canalización preferencial del flujo en el dominio poroso. Este tratamiento es consistente con el enfoque reportado por Arriagada Romero et al. [119], quienes evaluaron el efecto de una función radial de porosidad en un modelo de medio poroso para lechos fijos químicamente reactivos.

Los parámetros utilizados para la zona porosa del reactor se presentan en la Tabla 3.5. El diámetro de las partículas, d_p , se estableció en 5.6 mm, siguiendo valores experimentales encontrados en estudios previos sobre combustión en medios porosos [130, 131] y en aplicaciones de tecnologías HFC [100, 132].

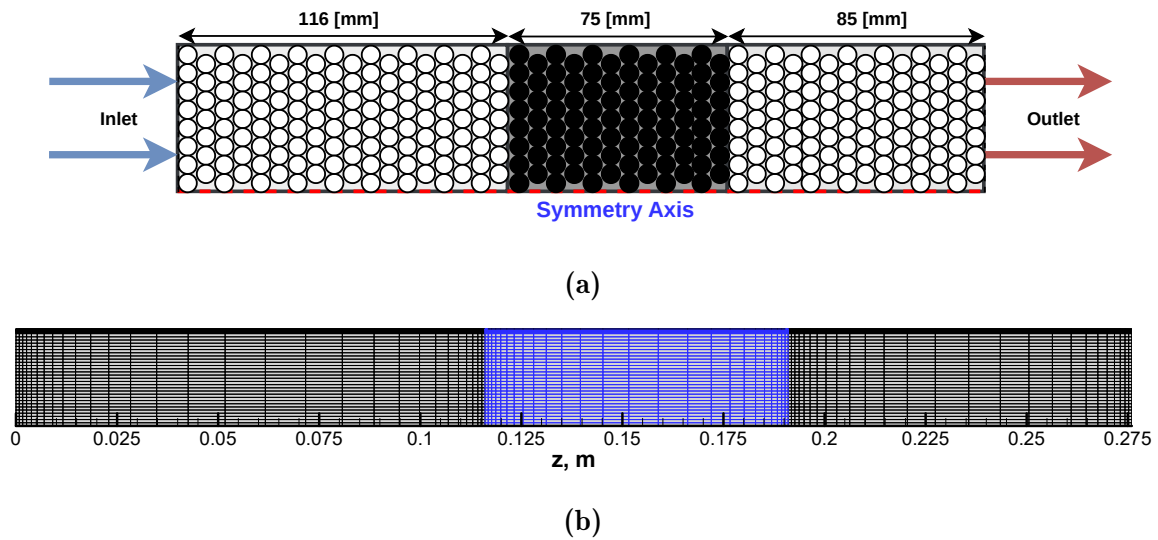


Figura 3.17: Esquemas del dominio computacional axisimétrico bidimensional del reactor híbrido de lecho empacado. Las partículas de carbón se identifican como círculos negros: (a) dominio computacional axisimétrico; (b) malla representativa del dominio computacional.

La discretización computacional empleada en las simulaciones estuvo compuesta por 30100 celdas, 60547 caras y 30448 nodos. La malla se organizó en 3 zonas de celda y 13 zonas de frontera, de acuerdo con la división geométrica del dominio y las condiciones de borde implementadas en ANSYS Fluent.

Tabla 3.5: Características y dimensiones de la zona porosa.

Parámetro	Símbolo	Valor
Porosidad del lecho	ε	0.3819
Superficie específica	S'''	290 m^{-1}
Resistencia inercial	C_2	6933.8848 m^{-1}
Inversa de la permeabilidad	κ^{-1}	$3.2798 \cdot 10^7 \text{ m}^{-2}$
Diámetro de partícula	d_p	5.6 mm
Diámetro del tubo	D_t	48 mm
Longitud del tubo	L_t	276 mm

3.2.2 Condiciones de entrada y estudios paramétricos

Para el caso base, la condición de entrada se definió a partir de los caudales experimentales de alimentación, imponiendo una frontera de tipo *Velocity Inlet*. En particular, se consideró un flujo de 22.5 L min^{-1} de aire y 2.6 L min^{-1} de NH_3 , lo que corresponde a un caudal total de 25.1 L min^{-1} . Se usa una velocidad superficial de entrada de $\vec{u}_{\text{in}} = 0.55 \text{ m s}^{-1}$. A partir de esta mezcla se calcularon las fracciones másicas de entrada, obteniéndose $Y_{\text{O}_2} = 0.218$, $Y_{\text{NH}_3} = 0.0639$ y $Y_{\text{N}_2} = 0.7181$. Para las especies H_2O , NO , H_2 , CO y CO_2 se impuso valor nulo en la entrada, mientras que la temperatura de alimentación se fijó en 300 K . De manera complementaria, el régimen de flujo en el medio poroso se caracterizó mediante el número de Reynolds de partícula, calculado a partir de la densidad y viscosidad de la mezcla de entrada, la velocidad superficial y el diámetro de partícula, según:

$$\text{Re}_p = \frac{\rho_{\text{in}} |\vec{u}_{\text{in}}| d_p}{\mu_{\text{in}}} \quad (3.9)$$

Para el caso base, empleando las propiedades de entrada obtenidas desde ANSYS Fluent, se obtuvo un número de Reynolds de partícula igual a $\text{Re}_p = 142.48$, correspondiente aproximadamente a $\text{Re}_p \approx 143$. Adicionalmente, con el fin de evaluar la sensibilidad del sistema frente a cambios en las condiciones de operación, se realizaron estudios paramétricos variando la relación de equivalencia global y la velocidad de entrada. En el primer caso, se analizaron las condiciones $\phi = 0.7, 0.8$ y 0.9 . En el segundo, se evaluaron velocidades superficiales de $0.40, 0.55$ y 0.70 m s^{-1} , manteniendo constante el resto de los parámetros del modelo.

3.2.3 Mecanismo cinético

El mecanismo cinético adoptado en este estudio corresponde a un esquema semiglobal adaptado para representar la co-combustión de NH_3 y carbón. A diferencia del mecanismo reportado por Jin et al. [133], en el presente modelo no se incorporó una reacción explícita de combustión de volátiles, por lo que el esquema se redujo a diez reacciones químicas. Las reacciones homogéneas consideradas incluyen la oxidación de CO a CO_2 (R1), la combustión de H_2 (R2), las reacciones directa e inversa de desplazamiento agua-gas, WGS, (R3 y R4), la oxidación de NH_3 hacia NO (R5), la reducción de NO por NH_3 (R6) y la pirólisis de NH_3 (R7).

En cuanto a la conversión heterogénea del carbón, se utilizó un enfoque de reacciones multi-superficie para representar la oxidación del carbono sólido con oxígeno (R8), la gasificación con vapor de agua (R9) y la reacción de Boudouard con dióxido de carbono (R10). Este tipo de formulación permite representar de forma semiglobal la interacción entre reacciones homogéneas en fase gaseosa y reacciones heterogéneas asociadas a la superficie del sólido, lo cual es consistente con modelos previos aplicados a lechos fijos químicamente reactivos [119, 133].

Cabe señalar que las reacciones fueron seleccionadas a partir de mecanismos reportados en la literatura, mientras que los parámetros cinéticos presentados corresponden a los valores finalmente implementados en ANSYS Fluent. En consecuencia, el mecanismo debe interpretarse como una representación semiglobal adaptada, orientada al análisis comparativo de tendencias térmicas y químicas del proceso.

Las velocidades de reacción se definieron mediante una expresión tipo Arrhenius extendida, utilizando los parámetros cinéticos implementados en ANSYS Fluent para las reacciones homogéneas y heterogéneas consideradas. Esta expresión se presenta en la Ec. 3.10.

$$k_r = A_r T^{n_r} e^{-\frac{E_a}{RT}} \prod_i [S_i]^{\alpha_i} \quad (3.10)$$

donde k_r corresponde a la constante cinética de la reacción r , A_r es el factor pre-exponencial, T es la temperatura y n_r es el exponente de temperatura. Además, E_a representa la energía de activación, R es la constante universal de los gases, $[S_i]$ corresponde a la concentración de la especie reactante i y α_i al exponente cinético asociado a dicha especie. Los parámetros cinéticos utilizados se presentan en las Tablas 3.6 y 3.7.

Tabla 3.6: Parámetros cinéticos para reacciones homogéneas.

No.	Reacción	A	n	E_a [J/kmol]	[S ₁]	[S ₂]	Exponentes
R1	$\text{CO} + 0.5\text{O}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}^*} \text{CO}_2$	1.25×10^{11}	0	1.67×10^6	CO	O ₂	1/0.25/0.5*
R2	$\text{H}_2 + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	3.9×10^{17}	0	1.7×10^8	H ₂	O ₂	1 / 1
R3	$\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	2.74×10^6	0	8.36×10^4	H ₂ O	CO	1 / 1
R4	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$	1×10^8	0	6.28×10^5	CO ₂	H ₂	1 / 1
R5	$\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O} + 0.5\text{H}_2$	3.5×10^2	7.65	5.24×10^8	NH ₃	O ₂	1 / 1
R6	$\text{NH}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + 0.5\text{H}_2$	4.24×10^5	5.3	3.5×10^8	NH ₃	NO	1 / 1
R7	$\text{NH}_3 \rightarrow 0.5\text{N}_2 + 1.5\text{H}_2$	0.185	1.25	6.9×10^7	NH ₃	–	1 / 0

Nota: El símbolo * indica que el vapor de agua participa en la expresión cinética de la reacción R1 con exponente 0.5, sin consumirse netamente en la reacción global.

Tabla 3.7: Parámetros cinéticos para reacciones heterogéneas.

No.	Reacción	A	n	E_a [J/kmol]	[S ₁]	[S ₂]	Exponentes
R8	$2\text{C}_{(s)} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}$	1.5×10^5	0	1.494×10^6	C _(s)	O ₂	0 / 1
R9	$\text{C}_{(s)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	11.25	1	1.751×10^6	C _(s)	H ₂ O	0 / 1
R10	$\text{C}_{(s)} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$	4.605	1	1.751×10^6	C _(s)	CO ₂	0 / 1

3.2.4 Supuestos del modelo de medio poroso

La formulación basada en el modelo de medio poroso, PMM por sus siglas en inglés, se estableció a partir de supuestos reportados en la literatura para lechos fijos químicamente reactivos [119, 134, 135]. Estos supuestos permiten representar el lecho como un dominio continuo equivalente, sin resolver explícitamente cada partícula sólida del sistema. En el presente trabajo, los principales supuestos considerados fueron los siguientes:

- El modelo se resolvió bajo una formulación estacionaria.
- El dominio computacional se representó mediante una formulación 2D axisimétrica, coherente con la geometría tubular del reactor.
- El lecho se modeló como un medio continuo poroso equivalente, caracterizado mediante propiedades efectivas como porosidad, resistencia viscosa e inercial, conductividad térmica efectiva y superficie específica.
- Las zonas inertes del reactor se representaron como regiones porosas de alúmina,

mientras que la zona central se definió como región reactiva asociada a la conversión del carbono sólido.

- La zona reactiva se representó mediante partículas esféricas equivalentes de char, utilizando un diámetro característico d_p .
- La partícula equivalente de char se consideró porosa y compuesta únicamente por carbono sólido.
- No se incorporaron de forma explícita los procesos de secado, pirólisis ni devolatilización del carbón. En consecuencia, el modelo se orientó principalmente a la oxidación y gasificación del char, junto con la química homogénea asociada al NH_3 .
- Se asumió equilibrio térmico local entre la fase gaseosa y la fase sólida en cada volumen representativo del medio poroso.
- La presión de operación se definió en torno a $p_{\text{op}} = 10^5$ Pa, mientras que las variaciones locales de presión asociadas al flujo a través del medio poroso fueron resueltas por el solver.
- El flujo gaseoso se consideró laminar.
- Las reacciones heterogéneas se modelaron mediante tasas de reacción superficiales multiplicadas por la superficie específica del medio poroso.
- Los efectos de la gravedad se despreciaron.
- No se consideraron efectos cruzados de transporte asociados a difusión térmica o difusión inducida por gradientes de concentración, tales como los efectos Soret y Dufour.

Estos supuestos delimitan el alcance del modelo numérico. Por lo tanto, los resultados deben interpretarse como una representación semiglobal del proceso de co-combustión de NH_3 y carbón, orientada al análisis comparativo de tendencias térmicas y químicas, más que como una descripción local detallada de la evolución morfológica de cada partícula del lecho.

3.2.5 Ecuaciones de transporte

Teniendo en consideración todas las suposiciones dadas a conocer en la sección 3.2.4, el sistema final de ecuaciones se presenta a continuación:

3.2.5.1 Transporte de masa

La ecuación de transporte de masa o ecuación de continuidad expresa la conservación de masa a nivel local dentro del medio poroso. En el caso del modelo numérico considerado, se incorpora un término fuente que representa la generación o consumo de masa debido a las reacciones químicas heterogéneas y homogéneas que tienen lugar en el dominio. Matemáticamente, esta ecuación se expresa como:

$$\nabla \cdot (\varepsilon \rho_g \vec{u}) = S_m \quad (3.11)$$

donde ε es la porosidad del medio poroso, ρ_g la densidad de la fase gaseosa, $\vec{u}$ el vector velocidad, y S_m el término fuente volumétrico de masa, positivo cuando hay generación neta de gases (por ejemplo, por gasificación o combustión) y negativo en caso de consumo neto.

El término fuente en la ecuación de continuidad se expresa como [119]:

$$S_m = S''' \left(\rho \frac{2M_C}{M_{O_2}} k_{R8} Y_{O_2} + \rho \frac{M_C}{M_{H_2O}} k_{R9} Y_{H_2O} + \rho \frac{M_C}{M_{CO_2}} k_{R10} Y_{CO_2} \right) \quad (3.12)$$

La condición de gas ideal de la mezcla gaseosa se calculó según lo indicado en la Ecuación 3.13.

$$\rho = \frac{P}{RT \sum_i \frac{Y_i}{M_i}} \quad (3.13)$$

3.2.5.2 Transporte de momentum lineal

La ecuación de conservación de momentum lineal describe el balance entre el transporte convectivo de cantidad de movimiento, el gradiente de presión, los esfuerzos viscosos y las pérdidas asociadas al flujo a través del lecho. En el modelo de medio poroso, PMM, el

lecho empacado se representa mediante una formulación continua, en la cual no se resuelve explícitamente la geometría interparticular. Por esta razón, el efecto hidrodinámico de la matriz porosa se incorpora mediante términos de resistencia viscosa e inercial.

Matemáticamente, la ecuación de momentum para el medio poroso se expresa como [119]:

$$\nabla \cdot (\varepsilon \rho_g \vec{u} \vec{u}) = -\varepsilon \nabla p + \nabla \cdot (\varepsilon \boldsymbol{\tau}) - \left(\frac{\varepsilon^2 \mu}{\alpha} \vec{u} + \frac{\varepsilon^3 C_2}{2} \rho_g |\vec{u}| \vec{u} \right) + S_m \vec{u} \quad (3.14)$$

donde ε corresponde a la porosidad del lecho, ρ_g es la densidad de la fase gaseosa, $\vec{u}$ es el vector velocidad, p es la presión estática, $\boldsymbol{\tau}$ es el tensor de esfuerzos viscosos, μ es la viscosidad dinámica, α es la permeabilidad del medio poroso, C_2 es el coeficiente de resistencia inercial y S_m corresponde al término fuente de masa.

En el presente modelo, los términos dominantes del balance de momentum corresponden al gradiente de presión y a la resistencia hidrodinámica del medio poroso. El gradiente de presión actúa como fuerza impulsora del flujo gaseoso, mientras que los términos de resistencia viscosa e inercial representan la pérdida de momentum asociada al paso del gas a través del lecho empacado. En particular, el término proporcional a μ/α representa la resistencia viscosa del medio poroso, comúnmente asociada al término de Darcy, mientras que el término proporcional a $C_2 \rho_g |\vec{u}|$ representa la resistencia inercial, asociada al término de Forchheimer. Ambos términos permiten introducir la pérdida de momentum producida por el lecho empacado dentro de la formulación continua del PMM. Por su parte, el término $S_m \vec{u}$ considera el efecto de la generación neta de masa gaseosa sobre el balance de momentum, asociada principalmente a la conversión heterogénea del char.

El tensor de esfuerzos viscosos se define como:

$$\boldsymbol{\tau} = \mu (\nabla \vec{u} + \nabla \vec{u}^T) \quad (3.15)$$

En el enfoque PMM, la porosidad del lecho influye directamente en la resistencia que experimenta el flujo gaseoso al atravesar la zona porosa. Para caracterizar esta resistencia, se utilizó la porosidad *bulk* de referencia, $\varepsilon = 0.3819$. La relación de Blake–Kozeny se empleó para estimar la permeabilidad del lecho asociada a la contribución viscosa de la pérdida de momentum, bajo la hipótesis de flujo laminar adoptada en el modelo.

No obstante, la formulación no se limita únicamente a esta contribución viscosa, ya que la resistencia inercial se incorpora mediante el coeficiente C_2 , asociado al término tipo Forchheimer. De esta forma, la pérdida de momentum en la zona porosa se representa mediante una formulación Darcy–Forchheimer, donde la permeabilidad α caracteriza la resistencia viscosa y C_2 la contribución inercial [136].

La contribución viscosa de la caída de presión en el lecho se expresa mediante la relación de Blake–Kozeny como:

$$\frac{|\Delta p|}{L} = \frac{150\mu(1 - \varepsilon)^2}{d_p^2\varepsilon^3}u_s \quad (3.16)$$

donde $|\Delta p|/L$ corresponde a la caída de presión por unidad de longitud, d_p es el diámetro característico de partícula y u_s representa la velocidad superficial del gas. A partir de la Ec. 3.16, la permeabilidad del medio poroso se obtiene como:

$$\alpha = \frac{d_p^2\varepsilon^3}{150(1 - \varepsilon)^2} \quad (3.17)$$

mientras que el coeficiente de resistencia inercial se expresa como:

$$C_2 = \frac{3.5(1 - \varepsilon)}{d_p\varepsilon^3} \quad (3.18)$$

La formulación presentada corresponde al régimen laminar adoptado en este trabajo. Si el régimen de flujo fuese turbulento, la ecuación de momentum debería formularse en términos de variables promediadas, incorporando los esfuerzos turbulentos asociados a las fluctuaciones de velocidad. En una aproximación tipo RANS, la velocidad instantánea se descompone en una componente media y una fluctuante:

$$\vec{u} = \bar{\vec{u}} + \vec{u}' \quad (3.19)$$

donde $\bar{\vec{u}}$ corresponde a la velocidad media y $\vec{u}'$ a la fluctuación turbulenta. En este caso, el efecto de las fluctuaciones puede representarse mediante una viscosidad efectiva:

$$\mu_{\text{eff}} = \mu + \mu_t \quad (3.20)$$

donde μ_t corresponde a la viscosidad turbulenta calculada mediante un modelo de cierre. Por lo tanto, sería necesario resolver ecuaciones adicionales, como las asociadas a modelos $k - \varepsilon$, $k - \omega$ o SST, además de modificar las difusividades efectivas empleadas en el transporte de energía y especies. En el presente trabajo, dicho tratamiento no fue considerado, ya que el modelo se desarrolló bajo la hipótesis de flujo laminar en el medio poroso.

3.2.5.3 Transporte de especies químicas

La ecuación de conservación de especies químicas describe el balance local de cada especie gaseosa dentro del medio poroso, considerando el transporte convectivo asociado al flujo, la difusión efectiva dentro del lecho y la generación o consumo debido a las reacciones químicas homogéneas y heterogéneas. En el modelo de medio poroso, PMM, la difusión de especies se representa mediante un coeficiente de difusión efectivo, el cual incorpora el efecto de la estructura porosa sobre el transporte de masa [119].

El flujo difusivo de la especie i se modela mediante la primera ley de Fick. En términos de fracción másica, este flujo puede expresarse como:

$$\vec{J}_i = -\rho_g D_{\text{eff},i} \nabla Y_i \quad (3.21)$$

donde $\vec{J}_i$ corresponde al flujo difusivo de la especie i , ρ_g es la densidad de la fase gaseosa, $D_{\text{eff},i}$ es el coeficiente de difusión efectivo y Y_i es la fracción másica de la especie. El signo negativo indica que la difusión ocurre desde regiones de mayor concentración hacia regiones de menor concentración.

Al incorporar el flujo difusivo dentro del balance de conservación en el medio poroso, la contribución difusiva queda expresada como:

$$\nabla \cdot (\varepsilon \rho_g D_{\text{eff},i} \nabla Y_i) \quad (3.22)$$

donde ε corresponde a la porosidad del lecho. De esta forma, para una formulación estacionaria, la ecuación de conservación de especies se expresa como:

$$\nabla \cdot (\varepsilon \rho_g \vec{u} Y_i) = \nabla \cdot (\varepsilon \rho_g D_{\text{eff},i} \nabla Y_i) + R_i \quad (3.23)$$

donde el término del lado izquierdo representa el transporte convectivo de la especie i a través del medio poroso. El primer término del lado derecho corresponde al transporte difusivo efectivo, derivado de la primera ley de Fick, mientras que R_i representa la tasa neta de producción o consumo de la especie debido a las reacciones químicas presentes en el sistema. En esta formulación, R_i se interpreta como una fuente volumétrica neta de especies, siendo positiva cuando existe generación neta de la especie i y negativa cuando esta es consumida por las reacciones homogéneas o heterogéneas.

En el presente trabajo, la Ec. 3.23 se resolvió para las especies gaseosas consideradas en el mecanismo cinético, permitiendo describir la evolución espacial de los reactivos y productos principales de la co-combustión de NH_3 y carbón. Al tratarse de un modelo estacionario, no se incluye un término de acumulación temporal. Si el problema fuese transiente, la ecuación debería incorporar adicionalmente el término de acumulación:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon \rho_g Y_i) \quad (3.24)$$

por lo tanto, la ecuación utilizada corresponde a una forma general de conservación de especies con convección, difusión efectiva y reacción química, en la cual la contribución difusiva se deriva de la primera ley de Fick. No corresponde a la segunda ley de Fick en su forma clásica, ya que esta última describe un proceso puramente difusivo y transiente, sin considerar explícitamente convección ni términos fuente por reacción química.

La difusividad efectiva de la especie i en el medio poroso, $D_{m,i}^{\text{eff}}$, se calculó a partir de una formulación tipo *mixture-averaged*, corregida por el efecto de la porosidad y la tortuosidad del lecho. Esta formulación permite representar la reducción del transporte difusivo debido a la estructura porosa, como se muestra en la Ec. 3.25 [119]:

$$D_{m,i}^{\text{eff}} = \frac{\varepsilon}{\tau_{\text{tor}}} \frac{1 - x_i}{\sum_{j \neq i} \frac{x_j}{D_{ij}}} \quad (3.25)$$

donde ε es la porosidad del lecho, τ_{tor} es la tortuosidad, la cual representa la complejidad y el alargamiento de las trayectorias que debe recorrer una especie química a través del medio

poroso en comparación con un trayecto recto, influyendo directamente en la resistencia al transporte de masa [137]. Además, x_i es la fracción molar de la especie i , x_j es la fracción molar de la especie j , y D_{ij} corresponde a la difusividad molecular binaria del par de especies i - j .

La difusividad molecular binaria D_{ij} se estimó mediante la correlación de Fuller, la cual permite calcular la difusión molecular entre pares de especies gaseosas a partir de la temperatura, la presión total, el término asociado a las masas moleculares del par de especies y los volúmenes de difusión tabulados [138, 139]. Esta correlación se expresa como:

$$D_{ij} = \frac{0.01013 T^{1.75}}{p_t M^{0.5} \left(V_i^{1/3} + V_j^{1/3} \right)^2} \quad (3.26)$$

donde T es la temperatura, p_t es la presión total, M corresponde al término asociado a las masas moleculares del par de especies i - j , y V_i y V_j corresponden a los volúmenes de difusión tabulados de las especies i y j , respectivamente.

Para las especies consideradas en el mecanismo cinético, se utilizaron los siguientes volúmenes de difusión tabulados: $V_{\text{CO}} = 18.9$, $V_{\text{CO}_2} = 26.9$, $V_{\text{H}_2} = 7.07$, $V_{\text{N}_2} = 17.9$, $V_{\text{O}_2} = 16.6$, $V_{\text{H}_2\text{O}} = 12.7$, $V_{\text{NH}_3} = 14.9$ y $V_{\text{NO}} = 11.17$ [139].

Por lo tanto, D_{ij} representa la difusividad molecular binaria entre dos especies gaseosas, mientras que $D_{m,i}^{\text{eff}}$ corresponde a la difusividad efectiva de la especie i dentro de la mezcla gaseosa y del medio poroso. Esta última incorpora el efecto combinado de la composición local de la mezcla, la porosidad y la tortuosidad del lecho.

3.2.5.4 Transporte de energía

La ecuación de conservación de la energía describe el balance energético dentro del medio poroso, considerando tanto el transporte convectivo como el conductivo, además del calor liberado o absorbido por las reacciones químicas. En el modelo numérico empleado, esta ecuación se expresa como:

$$\nabla \cdot (\varepsilon \rho \vec{u} h) = \nabla \cdot (\lambda_{eff} \nabla T) - \sum_i \varepsilon \frac{h_i^0}{M_i} R_i \quad (3.27)$$

de forma compacta, utilizando el convenio de suma de Einstein, la misma ecuación se da a conocer como:

$$\frac{\partial}{\partial x_j}(\varepsilon \rho u_j h) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\lambda_{eff} \frac{\partial T}{\partial x_j} \right) - \sum_i \varepsilon \frac{h_i^0}{M_i} R_i \quad (3.28)$$

siendo h_i la entalpía, λ_{eff} la conductividad térmica efectiva, T la temperatura, h_i^0 la entalpía estándar de formación de la especie i , M_i la masa molar de la especie i y R_i el término fuente de generación o consumo de dicha especie debido a las reacciones químicas.

El término fuente de especies químicas R_i en la ecuación de transporte de especies se calcula a partir de la cinética química y los coeficientes estequiométricos de cada reacción.

La conversión de tasas molares a tasas másicas se expresa como:

$$R_i = M_i \sum_r \hat{R}_{i,r} \quad (3.29)$$

La tasa molar $\hat{R}_{i,r}$ de creación/destrucción de Arrhenius para la especie i se obtiene a partir de:

$$\hat{R}_{i,r} = (\nu''_{i,r} - \nu'_{i,r}) \left[k_r \prod_{j=1}^N C_j^{(\eta'_{j,r} - \eta''_{j,r})} \right] \quad (3.30)$$

donde:

- $\nu'_{i,r}$: coeficiente estequiométrico de la especie i como reactivo en la reacción r .
- $\nu''_{i,r}$: coeficiente estequiométrico de la especie i como producto en la reacción r .
- k_r : constante de velocidad de la reacción r (determinada, por ejemplo, mediante la ecuación de Arrhenius).
- C_j : concentración molar de la especie j [kmol/m³].
- $\eta'_{j,r}$ y $\eta''_{j,r}$: exponentes de velocidad directa e inversa para la especie j en la reacción r .
- N : número total de especies químicas en el sistema.

El término $\nu''_{i,r} - \nu'_{i,r}$ determina si la especie i se produce (valor positivo) o se consume

(valor negativo) en la reacción r .

La conductividad térmica (λ_{eff}) dentro de la zona porosa se calculó utilizando la porosidad del lecho fijo:

$$\lambda_{eff} = \varepsilon \lambda \quad (3.31)$$

La viscosidad y la conductividad térmica se calcularon utilizando la teoría cinética [140].

3.2.6 Condiciones de contorno del modelo

En la entrada del reactor de lecho fijo se aplicaron condiciones de frontera de Dirichlet, las cuales consisten en imponer directamente el valor de las variables del sistema en la frontera. En este caso, se definieron la velocidad del gas de entrada, las fracciones másicas de las especies y la temperatura, de acuerdo con:

$$\vec{u} = \vec{u}_{in}, \quad Y_i = Y_{i,in}, \quad T = T_{in} \quad (3.32)$$

donde $\vec{u}_{in}$ es la velocidad superficial de entrada impuesta en la frontera, T_{in} corresponde a la temperatura de alimentación fijada en 300 K, y $Y_{i,in}$ son las fracciones másicas iniciales de cada especie, definidas a partir de la mezcla de aire y NH_3 utilizada en el caso base. De manera complementaria, el número de Reynolds de partícula puede calcularse a partir de las propiedades de la mezcla de entrada, la velocidad superficial y el diámetro de partícula, según la Ec. 3.9, utilizándose como parámetro característico del régimen de flujo en el medio poroso.

En la salida del reactor de lecho fijo se establecieron condiciones de salida de tipo outflow, que permiten que el fluido abandone el dominio sin generar gradientes adicionales de presión, incorporando además una corrección del balance global de masa [141].

Debido a la interacción entre la fase gaseosa y las partículas sólidas del medio poroso híbrido, los balances de masa y energía en la interfaz se ven afectados por las reacciones químicas heterogéneas (R8-R10). Estas reacciones modifican la concentración de las especies gaseosas a través de tasas de producción y consumo, mientras que los fenómenos de

transporte convectivo y difusivo controlan el movimiento de dichas especies hacia y desde la superficie sólida [142].

En el caso del enfoque PMM (Porous Media Model), se aplicaron condiciones de frontera de Neumann en el eje de simetría ($r = 0$) y en la parte superior del dominio. Este tipo de condición implica que la derivada normal de la variable sea nula, lo que equivale a un gradiente cero, representando simetría o ausencia de flujo neto a través de la frontera. Las variables a las cuales se aplicó esta condición fueron presión, velocidad, concentración y temperatura:

$$\frac{\partial p}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial \vec{u}}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial Y_i}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (3.33)$$

3.2.7 Configuración numérica del modelo en ANSYS Fluent

Las simulaciones numéricas se desarrollaron en *ANSYS Fluent 2024 R2* mediante el método de volúmenes finitos, con el fin de representar la transferencia de calor y masa acoplada con reacciones homogéneas y heterogéneas en un reactor de medio poroso híbrido. Para reducir el costo computacional y conservar las características esenciales del fenómeno físico, se adoptó una representación bidimensional axisimétrica del reactor. Las regiones de entrada y salida se modelaron como medios porosos inertes, mientras que la región central correspondió a la zona porosa reactiva donde ocurre la co-combustión carbón–amoníaco.

La discretización espacial se realizó mediante una malla estructurada tipo *MultiZone Quad/Tri*, aplicando refinamiento local en la pared, en las interfaces entre regiones y en la zona reactiva. En el presente trabajo no se realizó un estudio convencional de independencia de malla basado en refinamientos sucesivos. Esta decisión se fundamentó en la naturaleza del modelo bidimensional de medio poroso equivalente, cuya discretización no busca resolver explícitamente las partículas ni los espacios intersticiales del lecho. De acuerdo con Arriagada Romero et al. [119], en este tipo de formulaciones el tamaño de la malla se encuentra condicionado por el diámetro característico de las partículas. Cuando el tamaño de celda es significativamente menor que el diámetro de partícula, resulta necesario incorporar perfiles radiales y axiales de fracción volumétrica o porosidad para mantener una representación físicamente consistente del lecho. En consecuencia, la evaluación de la discretización bidimensional se consideró incorporada implícitamente mediante la selección de una resolución coherente con el diámetro de partícula y con la represen-

tación continua del medio poroso. Como referencia, el estudio de independencia de malla del modelo tridimensional resuelto partícula a partícula fue desarrollado previamente por Arriagada Romero et al. [120].

La configuración del solver se basó en un esquema *pressure-based*, en régimen *steady*, formulación de velocidad absoluta y dominio *2D axisymmetric*. Se activó la ecuación de energía, el modelo de transporte de especies y el modelo de radiación P-1. El régimen de flujo se consideró laminar, de acuerdo con las condiciones de operación del reactor.

En la fase gaseosa se incluyeron las especies H_2O , O_2 , NO , H_2 , CO , CO_2 , NH_3 y N_2 , mientras que el carbón sólido se incorporó como fase reactiva en la zona central. Para describir la interacción química entre ambos combustibles, se implementó un esquema cinético semiglobal compuesto por 10 reacciones homogéneas y heterogéneas.

Las tres regiones del dominio fueron tratadas como zonas porosas, empleando una porosidad media de $\varepsilon = 0.382$. La región central incluyó además la representación de reacciones heterogéneas distribuidas volumétricamente mediante el parámetro *surface-to-volume ratio*. Para describir el comportamiento efectivo del medio poroso, se implementaron funciones definidas por el usuario (*UDF*) para la conductividad térmica efectiva y la porosidad radial.

La condición de entrada se definió como *Velocity Inlet*, utilizando una velocidad superficial de 0.55 m s^{-1} , calculada a partir de los caudales experimentales de aire y amoníaco. Las fracciones másicas de entrada se definieron a partir de la mezcla de alimentación. Con el fin de favorecer la ignición numérica de la zona reactiva, se aplicó un *patch* térmico localizado en la región central del dominio.

En conjunto, esta formulación permitió representar el comportamiento térmico, fluido-dinámico y químico del reactor bajo condiciones de co-combustión carbón–amoníaco. El detalle completo de la implementación numérica, incluyendo la geometría, la generación de la malla, las propiedades del medio poroso, las formulaciones empleadas, los parámetros del solver, los factores de subrelajación y los criterios de convergencia, se presenta en el Anexo C.

Capítulo 4

Resultados y Análisis

4.1 Resultados experimentales

4.1.1 Consumo de masa

La Figura 4.1 presenta el consumo de carbón obtenido para las seis configuraciones experimentales evaluadas. Este parámetro fue calculado a partir de la diferencia entre la masa inicial de carbón cargada en la zona reactiva del lecho y la masa sólida remanente al finalizar cada ensayo, de acuerdo con:

$$X_c = \frac{m_{c,0} - m_{c,f}}{m_{c,0}} \cdot 100 \quad (4.1)$$

donde $m_{c,0}$ corresponde a la masa inicial de carbón y $m_{c,f}$ a la masa final remanente. En las configuraciones híbridas, la alúmina fue excluida de este cálculo, debido a que actúa como material inerte dentro del lecho. Por lo tanto, el valor reportado corresponde al consumo de la fracción carbonosa. La Figura 4.2 muestra un ejemplo del residuo sólido recuperado después del ensayo.

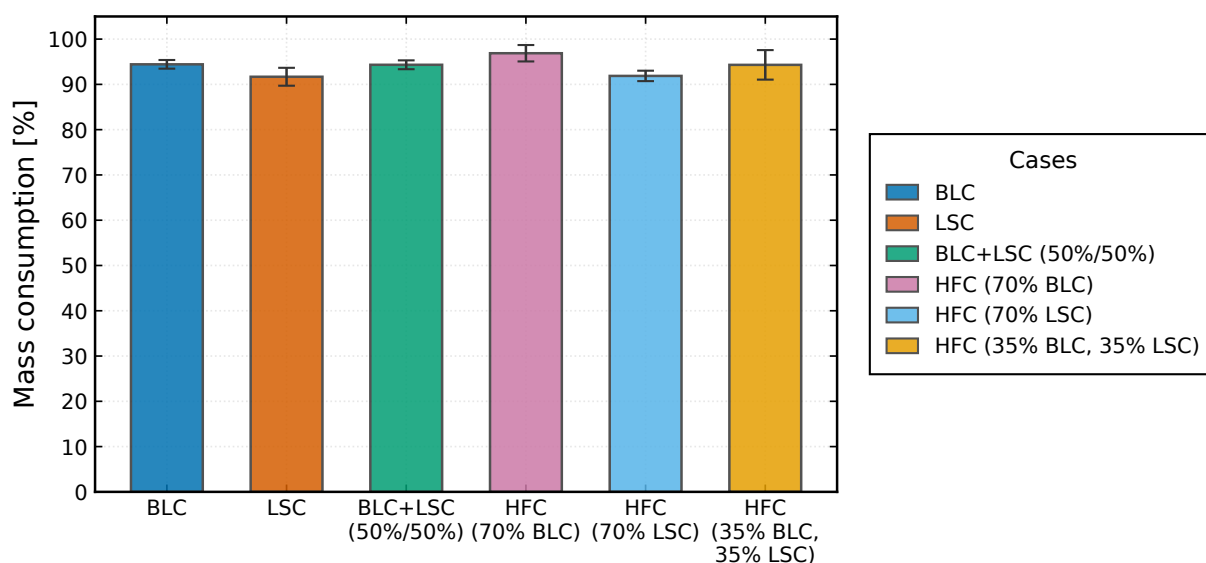


Figura 4.1: Consumo de carbón (%) para todos los casos de estudio.



Figura 4.2: Residuo sólido remanente después del ensayo.

Los resultados muestran que todas las configuraciones alcanzaron un alto consumo de carbón, con valores promedio entre 91.68 % y 96.88 %. En los lechos compuestos únicamente por carbón en la zona reactiva, el consumo promedio fue de 94.43 ± 0.96 % para BLC, 91.68 ± 1.98 % para LSC y 94.33 ± 0.98 % para la mezcla BLC+LSC (50 %/50 %). Estos valores indican que el reactor fue capaz de sostener una alta utilización del combustible sólido bajo operación con NH_3 y aire, sin evidenciar una acumulación significativa de material remanente al término de los ensayos.

Al incorporar alúmina en la zona reactiva, el consumo de carbón se mantuvo en niveles igualmente elevados. El caso HFC (70 % BLC) presentó el mayor consumo promedio, alcanzando $96.88 \pm 1.81 \%$, lo que representa un incremento de aproximadamente 2.45 puntos porcentuales respecto del caso BLC sin fracción inerte. Este resultado sugiere que, para el carbón base, la incorporación de alúmina favoreció el aprovechamiento global del combustible sólido, probablemente debido a una mejor recirculación térmica dentro del lecho y a una mayor estabilidad local de la zona reactiva. En contraste, el caso HFC (70 % LSC) alcanzó $91.87 \pm 1.15 \%$, valor muy cercano al obtenido para LSC sin alúmina. Por su parte, la configuración HFC (35 % BLC, 35 % LSC) presentó $94.31 \pm 3.26 \%$, prácticamente igual al caso BLC+LSC sin fracción inerte.

Estos resultados evidencian que la hibridación del lecho no reduce la capacidad del reactor para consumir carbón, aun cuando disminuye la masa inicial de combustible sólido disponible en la zona reactiva. Por el contrario, en algunos casos, especialmente para HFC (70 % BLC), la presencia de alúmina se asocia con una utilización más completa del combustible. Esta interpretación es coherente con el rol térmico esperado de un medio poroso híbrido, donde la incorporación de partículas inertes puede modificar el transporte de calor dentro del lecho, favoreciendo el almacenamiento térmico, la recirculación de calor y el acoplamiento entre la fase gaseosa reactiva y el sólido carbonoso [118].

4.1.2 Comportamiento térmico

Para el análisis térmico se consideró únicamente la ventana de operación correspondiente al proceso de co-combustión NH_3 -carbón. Durante la etapa inicial de cada ensayo, el reactor fue calentado mediante combustión de CH_4 con aire, permitiendo el establecimiento y avance del frente térmico hasta la zona reactiva. Una vez que el frente alcanzó la posición T3, se detuvo el suministro de CH_4 y se inició la alimentación de NH_3 , dando comienzo a la etapa de co-combustión. En consecuencia, los valores de $T_{\text{máx}}$ reportados en esta sección corresponden a las temperaturas máximas registradas durante la etapa en que el frente reactivo se desarrolló dentro de la zona de carbón o zona híbrida, principalmente entre T3 y T5. Por lo tanto, la figura presentada no representa la etapa de encendido ni un campo térmico instantáneo único, sino la distribución axial de las temperaturas máximas alcanzadas durante la ventana efectiva de co-combustión.

La Figura 4.3 reúne las temperaturas máximas registradas en cada posición axial para las seis configuraciones experimentales evaluadas. Esta comparación permite analizar de

manera integrada el efecto del tipo de carbón y de la incorporación de alúmina en la zona reactiva del lecho. Los perfiles individuales correspondientes a los lechos constituidos únicamente por carbón y a las configuraciones híbridas se presentan en el Anexo B, con el objetivo de mantener en el texto principal una comparación directa entre todas las condiciones experimentales.

En las configuraciones compuestas únicamente por carbón, la región asociada a la zona reactiva, comprendida principalmente entre T3 y T5, muestra una jerarquía térmica definida. La mezcla BLC+LSC (50 %/50 %) alcanza las mayores temperaturas en prácticamente toda esta región, seguida por LSC y luego por BLC. En T5, ubicada en $Z = 0.141$ m, la mezcla alcanza aproximadamente 1442.3 K, superando a LSC, con 1385.9 K, en 4.1 %, y a BLC, con 1300.3 K, en 10.9 %. Una tendencia similar se observa en T4, donde la mezcla alcanza 1418.4 K, frente a 1373.9 K para LSC y 1306.8 K para BLC. En T3, la mezcla registra 1444.5 K, mientras que LSC y BLC alcanzan 1398.2 K y 1351.0 K, respectivamente.

Estos resultados indican que, incluso operando a igual ϕ global, la temperatura alcanzada por el lecho no está gobernada únicamente por la estequiometría global, sino también por las propiedades fisicoquímicas del combustible sólido. En particular, el mayor nivel térmico observado para LSC respecto de BLC es consistente con su menor contenido de humedad, mayor contenido de materia volátil y mayor poder calorífico inferior. Una menor humedad reduce la fracción de energía destinada a evaporación y calentamiento sensible del agua, mientras que una mayor fracción de materia volátil puede favorecer la aparición temprana de especies combustibles en fase gas, intensificando la reacción cerca del frente. Este comportamiento es coherente con estudios de co-combustión NH_3 -carbón, donde el tipo de carbón, la fracción de volátiles, la equivalencia local, el flujo radiativo y el efecto sumidero térmico de las partículas pueden modificar la propagación de la llama [3]. Por esta razón, el hecho de que la mezcla BLC+LSC supere a ambos carbones individuales sugiere que la combinación de combustibles no se comporta simplemente como un promedio térmico, sino que puede favorecer una interacción local entre liberación de especies combustibles, oxidación del sólido y transferencia de calor dentro del lecho.

En los casos híbridos, la incorporación de alúmina modifica de manera importante la estructura térmica del lecho, concentrando los valores máximos en la vecindad de T5. En esta posición, el máximo global alcanza 1470.7 K para HFC (70 % BLC), 1539.0 K para HFC (70 % LSC) y 1523.8 K para HFC (35 % BLC, 35 % LSC). Esta tendencia

indica que la hibridación no solo mantiene un régimen térmico elevado, sino que además intensifica la zona frontal del lecho. En T5, HFC (70 % LSC) supera a HFC (70 % BLC) en 4.65 %, mientras que HFC (35 % BLC, 35 % LSC) lo supera en 3.62 %. En T4, la diferencia también es relevante: HFC (70 % LSC) alcanza 1447.7 K, la mezcla híbrida 1434.7 K y HFC (70 % BLC) 1368.9 K.

La mayor temperatura observada en el caso HFC (70 % LSC) cerca del frente es coherente con la mayor respuesta térmica observada previamente para este carbón respecto de BLC. Sin embargo, el comportamiento de la mezcla híbrida también resulta relevante, ya que en T3 alcanza 1463.6 K, superando tanto a HFC (70 % LSC), con 1432.7 K, como a HFC (70 % BLC), con 1395.2 K. Esto sugiere que la mezcla de carbones, en presencia de una matriz inerte, puede modificar la localización axial de la temperatura, alterando el acoplamiento entre liberación de calor, avance del frente reactivo y recirculación de calor dentro de la zona híbrida.

Al comparar cada combustible con su configuración híbrida equivalente, el incremento térmico en T5 resulta significativo. Para BLC, $T_{\text{máx}}$ aumenta desde 1300.3 K en el lecho de carbón hasta 1470.7 K en HFC (70 % BLC), equivalente a un incremento de 13.10 %. Para LSC, el aumento es desde 1385.9 K hasta 1539.0 K, correspondiente a 11.05 %. En la mezcla BLC+LSC, el incremento es más moderado, pasando desde 1442.3 K hasta 1523.8 K, equivalente a 5.66 %. Estos resultados muestran que el efecto de la hibridación es más pronunciado cuando el caso base presenta una menor temperatura, como ocurre con BLC, mientras que en la mezcla BLC+LSC la ganancia adicional es menor debido a que el lecho de carbón ya presenta temperaturas elevadas.

La comparación integrada muestra que el orden relativo entre combustibles cambia al incorporar alúmina. En la zona reactiva compuesta únicamente por carbón, la jerarquía térmica general es mezcla BLC+LSC > LSC > BLC. En cambio, en los lechos híbridos, HFC (70 % LSC) domina en la vecindad de T5, mientras que HFC (35 % BLC, 35 % LSC) alcanza el mayor valor en T3. Esta reorganización axial indica que la hibridación no intensifica uniformemente todo el perfil térmico, sino que modifica la estructura espacial del frente reactivo y la forma en que se acopla la liberación de calor con la recirculación de calor dentro del lecho.

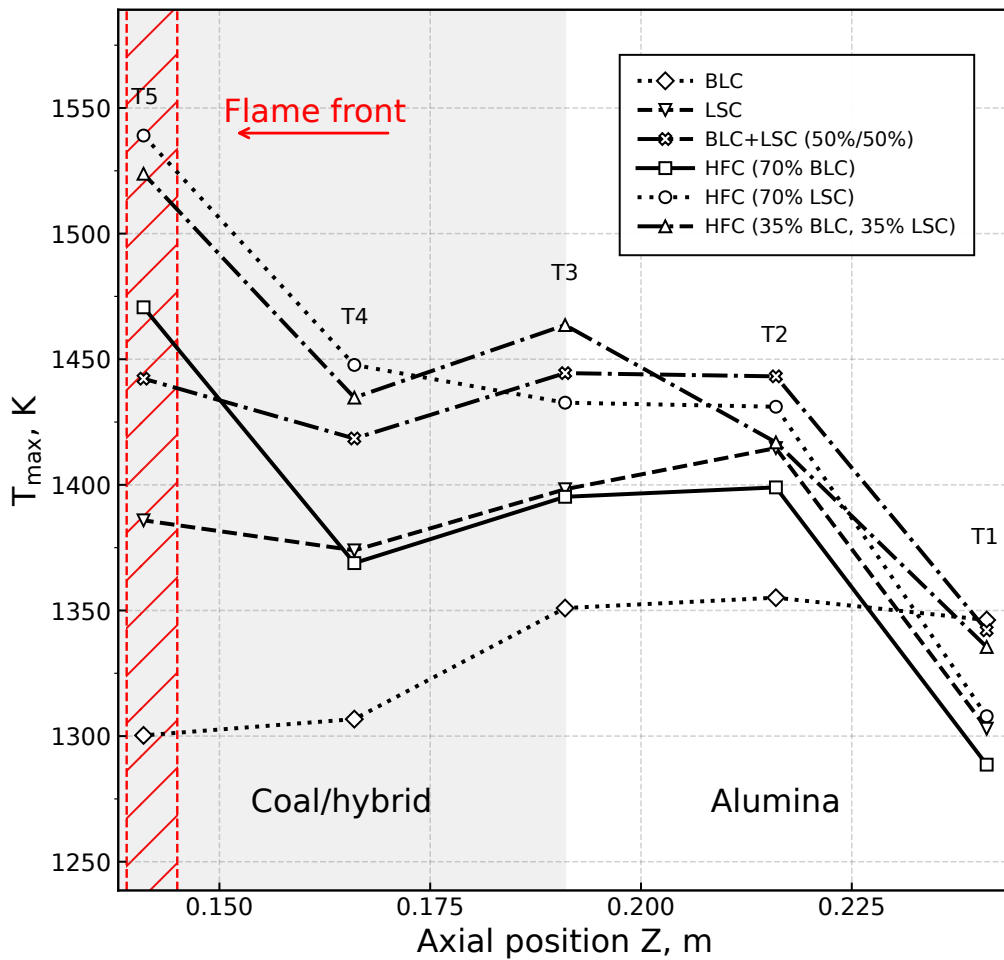


Figura 4.3: Temperatura máxima registrada en cada posición axial durante la etapa de co-combustión NH_3 –carbón para las configuraciones con zona reactiva compuesta únicamente por carbón y las configuraciones híbridas HFC.

La reproducibilidad experimental fue evaluada a partir de tres réplicas por condición. Los perfiles individuales con barras de error para los lechos de carbón y los lechos híbridos se presentan en el Anexo B. En general, la dispersión relativa se mantuvo acotada en la zona reactiva principal, especialmente cerca de T5, lo que respalda la comparación térmica entre configuraciones. En los casos de carbón, las mayores dispersiones se observaron en T1, posición ubicada en la zona superior de alúmina, alejada de la entrada del flujo y fuera de la región principal de consumo de carbón. En consecuencia, la temperatura máxima registrada en esta posición depende con mayor sensibilidad de la historia térmica acumulada del lecho, de las pérdidas de calor hacia el entorno y del grado de propagación del frente durante cada réplica.

Aunque la relación de equivalencia global se mantuvo constante, en sistemas de co-

combustión NH_3 –carbón pueden generarse variaciones locales de mezcla debido a la competencia por O_2 entre el NH_3 y las especies carbonosas, junto con la recirculación de calor dentro del medio poroso. Esta competencia por O_2 ha sido identificada como un mecanismo relevante durante la co-combustión carbón/ NH_3 , debido a que puede afectar la oxidación del carbón y la distribución del oxígeno entre productos carbonosos y nitrógenados [72]. En este contexto, los resultados confirman que el caso BLC presenta el comportamiento térmico más amortiguado, mientras que la mezcla BLC+LSC maximiza $T_{\text{máx}}$ entre los lechos compuestos únicamente por carbón.

Desde el punto de vista físico, estos resultados son consistentes con el rol térmico esperado de un medio poroso híbrido. La alúmina no participa directamente como combustible, pero puede actuar como fase de almacenamiento térmico, favoreciendo el calentamiento local de la fase gaseosa dentro del lecho, el acoplamiento térmico con el sólido carbonoso y la recirculación de calor. Este tipo de comportamiento ha sido reportado en reactores de medio poroso híbrido, donde la interacción entre partículas combustibles e inertes modifica el transporte térmico y favorece procesos de recirculación interna de calor [118, 119]. Por lo tanto, el aumento de $T_{\text{máx}}$ en los casos HFC no debe interpretarse como un simple efecto de la cantidad de carbón disponible, sino como resultado del acoplamiento entre reacción, almacenamiento térmico y recirculación de calor dentro del lecho.

En consecuencia, los resultados térmicos muestran que la alúmina no actúa únicamente como un material diluyente, sino como una fase inerte que contribuye al almacenamiento térmico y a la recirculación de calor dentro del medio poroso. Este efecto permite intensificar el frente reactivo y elevar $T_{\text{máx}}$ en la región cercana a T5, aun cuando la masa de carbón disponible en la zona reactiva sea menor que en los lechos compuestos únicamente por carbón. Este comportamiento es consistente con el rol esperado de los sistemas de combustión por filtración híbrida, donde la interacción entre partículas combustibles e inertes favorece el acoplamiento entre reacción química, transporte de calor y recirculación de calor [119].

4.1.3 Evolución temporal experimental

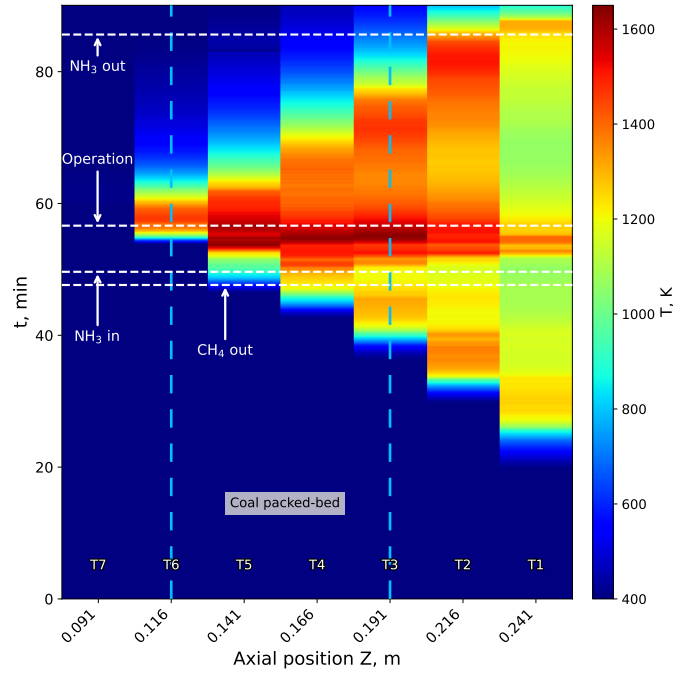
La Figura 4.4 presenta la evolución transiente del campo térmico, $T(z, t)$, para dos configuraciones representativas: el lecho con mezcla BLC+LSC (50 %/50 %) y el lecho híbrido HFC (35 % BLC, 35 % LSC). Esta comparación permite analizar no solo los valores máximos alcanzados, sino también la forma en que se establece, desplaza y extingue el frente térmico durante la ventana efectiva de co-combustión NH_3 -carbón.

En ambos termogramas se distingue una secuencia operacional compuesta por tres etapas principales. Primero, durante el encendido con CH_4 y aire, se establece el campo térmico inicial y el frente avanza hasta alcanzar la zona reactiva. Posteriormente, cuando el frente llega a la posición T3, se detiene el suministro de CH_4 y se inicia la alimentación de NH_3 , dando comienzo a la etapa de co-combustión. Finalmente, tras el corte de NH_3 , el sistema evoluciona hacia un enfriamiento progresivo, gobernado por la inercia térmica del lecho y las pérdidas de calor hacia el entorno. Por lo tanto, los termogramas no representan una condición estacionaria estricta, sino la evolución temporal del frente térmico durante el proceso de conversión del carbón.

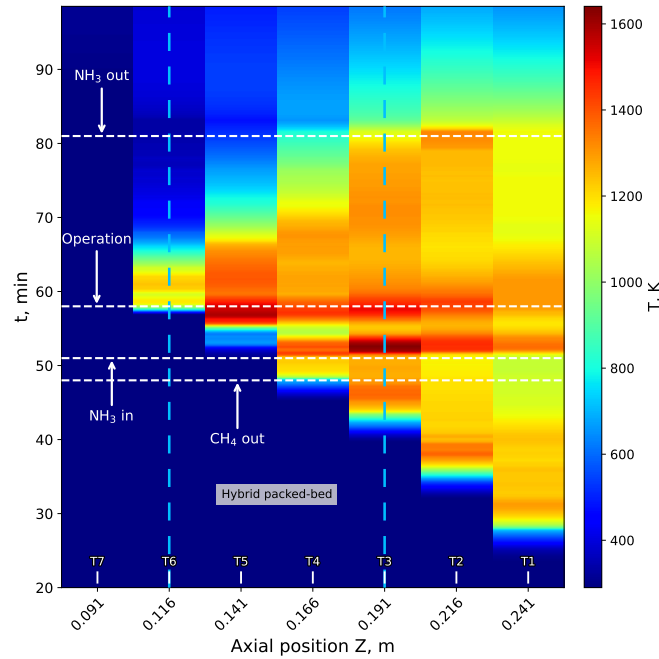
Para el caso BLC+LSC (50 %/50 %), mostrado en la Figura 4.4a, el campo térmico se desarrolla progresivamente desde temperaturas iniciales relativamente bajas, cercanas a 400–600 K, hasta formar una banda de alta temperatura en la zona central del lecho. Durante la transición NH_3 -in/ CH_4 -out se observa un ajuste térmico rápido, asociado al cambio de combustible gaseoso y al inicio de la etapa efectiva de co-combustión. En esta condición, la temperatura máxima se alcanza en T5, con $T_{\text{max}} \approx 1517$ K a $t \approx 58.6$ min. La zona de mayor temperatura aparece como una banda térmica sostenida dentro de la región reactiva, más que como un pico aislado, lo que indica que el frente mantiene una estructura térmica relativamente estable durante el consumo del carbón. Además, se observa una extensión del campo térmico hacia T2–T1, asociada a la propagación del calor dentro de la sección superior de alúmina.

Para el caso híbrido HFC (35 % BLC, 35 % LSC), presentado en la Figura 4.4b, se observa una secuencia térmica similar, aunque con diferencias relevantes en la magnitud y distribución temporal del frente. Antes de la etapa principal de co-combustión, el lecho ya presenta temperaturas elevadas, del orden de 1173–1373 K, evidenciando que el campo térmico se encuentra previamente establecido por la etapa de encendido. Luego de la introducción de NH_3 , el termograma muestra una banda de alta temperatura concentrada

dentro de la región híbrida, con una temperatura máxima de aproximadamente $T_{\max} \approx 1551$ K a $t \approx 58.0$ min. Este valor es superior al observado para el caso BLC+LSC sin alúmina, lo que confirma que la hibridación favorece un aumento de la temperatura alcanzada por el frente reactivo.



(a)



(b)

Figura 4.4: Perfil transiente de $T(z, t)$ para los casos: (a) BLC+LSC (50 % BLC, 50 % LSC) y (b) HFC (35 % BLC, 35 % LSC).

La principal diferencia entre ambos casos se observa en la persistencia y extensión del campo térmico. Mientras que el lecho BLC+LSC (50 %/50 %) presenta una estructura térmica más localizada, el caso HFC (35 % BLC, 35 % LSC) exhibe una huella térmica más extendida en el tiempo y en la dirección axial. Este comportamiento es consistente con el rol térmico de la alúmina como fase inerte de almacenamiento térmico, la cual favorece la recirculación de calor dentro del lecho y contribuye a estabilizar la zona de reacción. En sistemas de combustión por filtración híbrida, la interacción entre partículas combustibles e inertes modifica el acoplamiento entre reacción química, transporte de calor y almacenamiento térmico, lo que puede alterar tanto la intensidad como la persistencia del frente reactivo [118, 119].

En consecuencia, la comparación transiente confirma que la hibridación no solo modifica el valor máximo de $T_{\max}$, sino también la evolución temporal del frente térmico. El caso HFC (35 % BLC, 35 % LSC) alcanza una temperatura máxima mayor que el lecho BLC+LSC (50 %/50 %) y presenta una respuesta térmica más sostenida, lo que sugiere una mayor inercia térmica asociada a la presencia de alúmina. Por lo tanto, la hibridación debe interpretarse como un mecanismo que contribuye a la formación, estabilización y persistencia del frente de co-combustión, más que como una simple modificación puntual de la temperatura máxima.

4.1.4 Emisiones producto de la combustión

Los resultados de emisiones gaseosas se presentan en la Tabla 4.1 y en la Figura 4.5. Los valores corresponden a promedios obtenidos durante la ventana efectiva de co-combustión NH_3 -carbón, excluyendo la etapa inicial de calentamiento con CH_4 . Esta distinción es relevante, ya que el análisis busca evaluar las especies emitidas durante la operación con NH_3 y carbón dentro del lecho reactivo.

Tabla 4.1: Emisiones gaseosas de NO_x , NO , CO , NH_3 , SO_2 (ppm); CO_2 (%). La incertidumbre experimental es inferior al 10 % para todas las especies, considerando la propagación del frente de llama aguas arriba a lo largo del lecho empacado de carbón/híbrido.

Especie	BLC	LSC	BLC+LSC (50 %/50 %)	HFC (70 % BLC)	HFC (70 % LSC)	HFC (35 % BLC, 35 % LSC)
CO	121.33	113.00	138.00	76.83	82.00	98.67
CO_2	1.165	1.290	1.537	0.560	0.860	0.793
NO	519.33	611.33	651.00	321.50	378.00	437.00
NO_x	545.33	642.00	684.00	337.67	397.00	458.83
NH_3	0.54	0.41	3.24	1.68	2.31	3.33
SO_2	1.90	1.14	1.21	1.70	1.08	0.88

La Figura 4.5 muestra que la concentración de NH_3 no reaccionado a la salida se mantuvo baja en todas las configuraciones, con valores entre 0.41 ppm y 3.33 ppm. Esta baja concentración residual sugiere un consumo efectivo del NH_3 dentro del lecho durante la ventana de co-combustión. Este comportamiento es consistente con estudios experimentales de co-combustión NH_3 -carbón que reportan bajos niveles de *slip* de amoníaco bajo condiciones favorables de operación [143, 144]. Desde una perspectiva cinética, la oxidación de NH_3 involucra rutas mediadas por radicales H, O y OH, con formación de especies nitrogenadas intermedias como NO, NO_2 y N_2O [145]. Por lo tanto, la baja emisión residual de NH_3 no debe interpretarse de manera aislada, sino en conjunto con su participación en la red de reacciones de formación y reducción de especies nitrogenadas.

En cuanto a las especies nitrogenadas, todas las configuraciones híbridas exhibieron reducciones sistemáticas de NO_x respecto de sus contrapartes sin alúmina. En particular, NO_x disminuyó desde 545.33 ppm en BLC hasta 337.67 ppm en HFC (70 % BLC), equivalente a una reducción de 38.1 %, desde 642.00 ppm en LSC hasta 397.00 ppm en HFC (70 % LSC), correspondiente a una reducción de 38.2 %, y desde 684.00 ppm en BLC+LSC (50 %/50 %) hasta 458.83 ppm en HFC (35 % BLC, 35 % LSC), equivalente a una reducción de 32.9 %. Aunque HFC (70 % BLC) presentó el menor valor absoluto de NO_x , las reducciones relativas fueron muy similares para BLC y LSC, con disminuciones cercanas al 38 %. Esto evidencia que la hibridación del lecho tuvo un efecto sistemático sobre la mitigación de NO_x .

Estas reducciones no pueden explicarse únicamente a partir de la temperatura máxima, ya que los casos híbridos presentaron mayores temperaturas en la región cercana a T5, aun así, exhibieron menores emisiones de NO_x . Por lo tanto, el comportamiento observado sugiere la influencia combinada de la distribución local del oxidante, la historia termoquímica del frente y la coexistencia de zonas con distinto carácter oxidante o reductor dentro del lecho. En sistemas de co-combustión carbón/ NH_3 , se ha reportado que el NH_3 puede competir con el carbón por el O_2 disponible, modificando la oxidación del combustible sólido y la distribución del oxígeno hacia productos carbonosos y nitrogenados [72]. Asimismo, se ha descrito una competencia entre rutas de formación de NO asociadas al amoníaco y rutas de reducción de NO por especies derivadas de NH_3 , manteniéndose capacidad reductora incluso en ambientes con presencia de oxígeno [76]. En este contexto, los menores niveles de NO_x en los casos HFC son consistentes con una secuencia espacial de reacción en la cual parte del NO formado cerca del frente puede ser posteriormente reducido antes de la salida del gas.

Desde una perspectiva mecanística, esta interpretación es coherente con mecanismos reportados para combustión acoplada o separada de NH_3 y carbón, donde la reducción de NO puede estar asociada a radicales NH_i y a rutas que favorecen la formación de N_2 , tales como $\text{NH}_2 \rightarrow \text{N}_2$ y $\text{NH}_2 \rightarrow \text{NNH} \rightarrow \text{N}_2$ [71]. No obstante, dado que el presente estudio reporta concentraciones promedio a la salida del reactor y no mediciones locales de especies intermedias dentro del lecho, dichas rutas deben interpretarse como mecanismos de apoyo para explicar las tendencias observadas, y no como una identificación directa de las especies intermedias presentes en el reactor.

Respecto al CO, las configuraciones híbridas también presentaron menores concentraciones que sus equivalentes sin alúmina. En BLC, el CO disminuyó desde 121.33 ppm hasta 76.83 ppm al pasar a HFC (70 % BLC), lo que representa una reducción de 36.7 %. En LSC, la reducción fue desde 113.00 ppm hasta 82.00 ppm, equivalente a 27.4 %. Para la mezcla BLC+LSC, el CO disminuyó desde 138.00 ppm hasta 98.67 ppm, correspondiente a una reducción de 28.5 %. Aunque la presencia de zonas localmente reductoras podría limitar la oxidación completa de CO, los valores medidos muestran que el balance global del lecho híbrido favoreció menores emisiones de CO respecto de sus contrapartes sin alúmina. Este resultado es consistente con la mayor temperatura observada en la región cercana al frente y con el rol de la matriz de alúmina en la recirculación de calor, lo que puede favorecer la oxidación de especies carbonosas dentro del lecho.

La disminución de CO también puede interpretarse considerando rutas elementales relevantes para su oxidación. Estudios mecanísticos sobre co-combustión carbón–amoníaco identifican la reacción $\text{CO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}$ como una vía importante para la conversión de CO hacia CO_2 [82]. Al mismo tiempo, la presencia de NH_3 puede modificar la oxidación del *char* debido a la competencia por O_2 [72]. En los presentes ensayos, la menor concentración de CO en los casos HFC sugiere que, a pesar de dicha competencia, la configuración híbrida favoreció condiciones térmicas y reactivas más adecuadas para la oxidación global de especies carbonosas.

En cuanto al CO_2 , los casos con zona reactiva compuesta únicamente por carbón presentaron valores superiores a los híbridos: 1.165 % para BLC, 1.290 % para LSC y 1.537 % para BLC+LSC (50 %/50 %). En contraste, las configuraciones HFC registraron 0.560 %, 0.860 % y 0.793 % para HFC (70 % BLC), HFC (70 % LSC) y HFC (35 % BLC, 35 % LSC), respectivamente. Esta disminución se atribuye principalmente a la menor carga total de carbono disponible en la zona reactiva híbrida, producto de la sustitución parcial del carbón por alúmina. Por lo tanto, la menor concentración de CO_2 no debe interpretarse necesariamente como una combustión menos efectiva, sino como consecuencia de la menor cantidad de carbono alimentado en los casos HFC. Entre las configuraciones híbridas, HFC (70 % LSC) combinó el mayor nivel de CO_2 con un bajo nivel de CO, lo que sugiere un comportamiento favorable hacia la oxidación del carbono dentro del subconjunto híbrido.

Finalmente, las emisiones de SO_2 se mantuvieron bajas en todos los casos, con valores entre 0.88 ppm y 1.90 ppm. Las menores emisiones se observaron en HFC (35 % BLC, 35 % LSC), mientras que los mayores valores correspondieron a BLC y HFC (70 % BLC). Esta tendencia es coherente con el bajo contenido de azufre de los carbones evaluados y con la menor masa de carbón disponible en las configuraciones híbridas. En conjunto, los resultados de emisiones muestran que la hibridación del lecho permitió reducir simultáneamente NO_x y CO, manteniendo bajo el *slip* de NH_3 y sin generar incrementos relevantes de SO_2 .

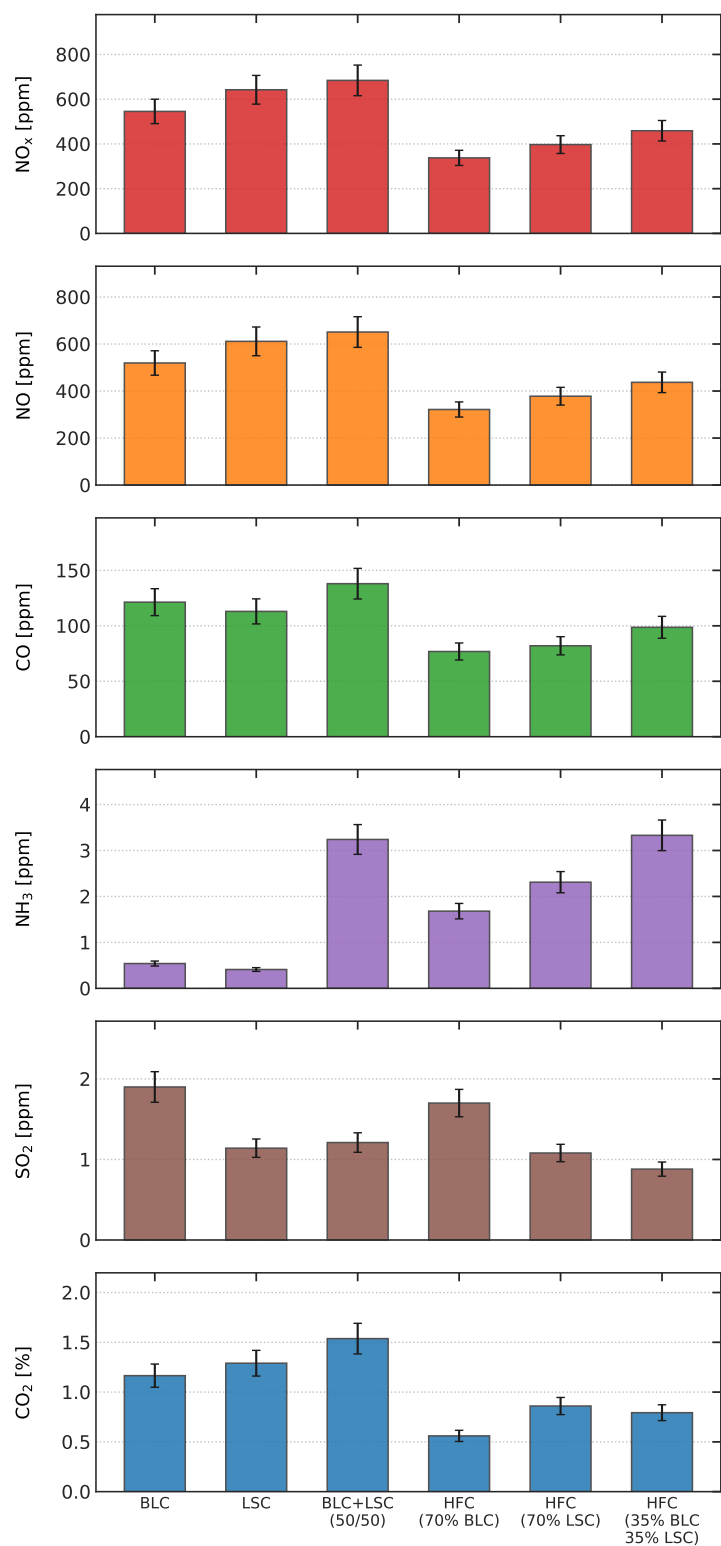


Figura 4.5: Emisiones gaseosas de NO_x, NO, CO, NH₃, SO₂ (ppm); CO₂ (%). La incertidumbre experimental es inferior al 10% para todas las especies, considerando la propagación del frente de llama aguas arriba a lo largo del lecho empacado de carbón/híbrido.

4.2 Resultados numéricos

4.2.1 Contraste térmico experimental–numérico

Los resultados numéricos presentados corresponden al caso base del modelo estacionario, definido para una relación de equivalencia global $\phi = 0.9$ y una velocidad superficial de entrada $u_{\text{in}} = 0.55 \text{ m s}^{-1}$. En esta configuración, la zona media reactiva del reactor fue representada numéricamente como una zona equivalente compuesta por carbón, mientras que las regiones ubicadas antes y después de dicha zona corresponden a zonas inertes de alúmina, de acuerdo con la geometría esquemática mostrada en la Figura 3.17. Por lo tanto, el contraste experimental-numérico no busca reproducir específicamente alguno de los combustibles utilizados, sino comparar el modelo equivalente de la fase sólida reactiva con las tres configuraciones experimentales constituidas exclusivamente por material carbonoso: BLC, LSC y BLC+LSC (50 %/50 %).

En todas las figuras numéricas de esta sección, la dirección axial del reactor se interpreta de izquierda a derecha. La zona izquierda corresponde a la entrada de la mezcla reactiva, mientras que la zona derecha corresponde a la salida de los gases producto de la combustión. Esta convención permite analizar la localización espacial del frente reactivo y su relación con la distribución de temperatura dentro del dominio computacional.

La Figura 4.6 presenta la distribución espacial de temperatura en el reactor para el caso base numérico. Se observa un gradiente térmico pronunciado asociado a la formación del frente reactivo y a la región de mayor intensidad termoquímica. En la zona de entrada, el sistema presenta temperaturas inferiores a las alcanzadas en la región reactiva. Luego se desarrolla una zona de alta temperatura localizada y, posteriormente, se observa una disminución térmica hacia la salida del reactor. En términos físicos, esta organización del campo térmico es consistente con una zona reactiva principal espacialmente localizada, en la cual se concentra la mayor actividad termoquímica del sistema.



Figura 4.6: Distribución espacial de temperatura y localización del frente reactivo en el caso base numérico. La dirección axial se interpreta de izquierda a derecha, desde la entrada hasta la salida del reactor.

La Figura 4.7 compara el perfil térmico numérico con los valores promedio de temperatura máxima experimental obtenidos para las configuraciones BLC, LSC y BLC+LSC (50 %/50 %) a lo largo del dominio axial. Las barras de error representan la desviación estándar de las réplicas experimentales. La zona sombreada corresponde a la región modelada como carbón, mientras que la región posterior corresponde al medio inerte de alúmina. Este contraste permite analizar si el modelo reproduce el orden de magnitud y la tendencia axial de las temperaturas promedio medidas experimentalmente, considerando que el dominio numérico representa la zona reactiva como un medio equivalente de carbón.

En la zona de carbón, comprendida entre T5 y T3, la simulación predice temperaturas del mismo orden de magnitud que los promedios experimentales. En particular, la temperatura numérica alcanza aproximadamente 1526 K en T5, 1521 K en T4 y 1412 K en T3. Estos valores se aproximan especialmente al caso BLC+LSC (50 %/50 %), para el cual los errores relativos son de 5.81 % en T5, 7.24 % en T4 y -2.23% en T3. En cambio, respecto de BLC y LSC, el modelo tiende a sobreestimar las temperaturas en T5 y T4. Esta diferencia indica que la representación equivalente de carbón captura adecuadamente la escala térmica global del lecho, pero no reproduce de forma diferenciada las propiedades particulares de cada combustible sólido.

La comparación en T3 muestra un mejor acuerdo general entre simulación y experimento, ya que la temperatura numérica se ubica dentro del rango de los promedios experimentales de los tres casos de carbón. Esto sugiere que el modelo reproduce razo-

nablemente la localización axial de la zona de alta temperatura y la transición térmica al final de la región reactiva. Sin embargo, hacia T2 y T1, correspondientes a la zona de alúmina posterior, la simulación predice una caída térmica más pronunciada que la observada experimentalmente. En particular, la temperatura numérica disminuye hasta aproximadamente 1232 K en T2 y 1142 K en T1, mientras que los promedios experimentales permanecen en un rango superior.

Esta diferencia puede atribuirse a las simplificaciones propias del modelo estacionario y a la representación equivalente del lecho. Experimentalmente, el campo térmico está influenciado por la historia de propagación del frente, el almacenamiento térmico de la alúmina, las pérdidas de calor hacia el entorno y la heterogeneidad del empaque. En cambio, el modelo numérico resuelve una condición estacionaria idealizada, por lo que tiende a representar una zona reactiva más localizada y una disminución de la temperatura más marcada después de la región de carbón. En consecuencia, el modelo captura adecuadamente la escala térmica y la ubicación general del frente reactivo, pero presenta limitaciones para reproducir la persistencia térmica observada experimentalmente en la zona inerte posterior.

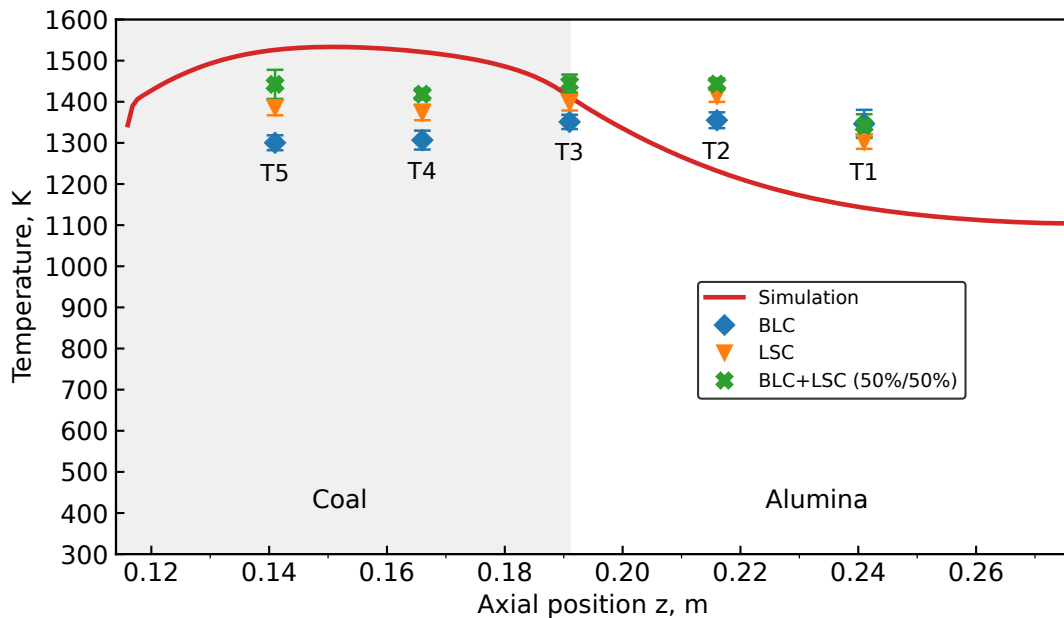


Figura 4.7: Contraste entre el perfil térmico numérico del lecho equivalente de carbón y los valores promedio de temperatura máxima experimental para BLC, LSC y BLC+LSC (50 %/50 %) a lo largo del dominio axial.

Desde el punto de vista cinético, esta estructura térmica puede interpretarse a partir de

las tasas medias obtenidas en la zona de co-combustión para el caso base. Estas tasas no buscan explicar las diferencias experimentales entre BLC, LSC y BLC+LSC, sino justificar la forma del perfil térmico numérico obtenido para la zona equivalente de carbón. Las mayores intensidades corresponden a R1 y R2, con 0.0886 y 0.0804 kmol/(m³ s), respectivamente. La diferencia entre ambas es de 10.2 %, por lo que ambas constituyen el bloque homogéneo principal del sistema, con una leve predominancia de R1. En comparación, R1 supera a R9 porous en 90.1 %, y a R5 y R6 en 148.2 % y 149.6 %, respectivamente.

Dentro del bloque heterogéneo, R9 porous presenta la mayor tasa media, con 0.0466 kmol/(m³s), mientras que R8 porous y R10 porous alcanzan 0.0117 y 0.00968 kmol/(m³ s), respectivamente. Esto sugiere que, en la zona reactiva, la gasificación del *char* con vapor tiene un peso más importante que la oxidación directa con oxígeno y que la reacción de Boudouard. En conjunto, esta jerarquía indica que, dentro del volumen reactivo, la química homogénea del gas es más intensa que la heterogénea en términos de tasa media, y que la región caliente del lecho puede interpretarse como el resultado del acoplamiento entre la conversión del sólido y la oxidación rápida de especies intermedias, principalmente CO y H₂, en la fase gaseosa. Dicho de otro modo, el carbón no solo participa mediante su propia conversión, sino que además alimenta una química gaseosa activa que contribuye a sostener la zona de máxima temperatura.

La presencia de R9 porous dentro del bloque heterogéneo más intenso sugiere que la gasificación del *char* con vapor contribuye a la generación de CO y H₂ dentro de la zona reactiva. Estas especies pueden alimentar posteriormente la química homogénea de alta temperatura, contribuyendo de manera indirecta al sostenimiento térmico del frente. Esta interpretación se vincula con estudios numéricos de co-combustión NH₃-carbón, donde se ha reportado que el contenido de H₂O puede favorecer el consumo de carbono sólido mediante esta reacción representada por $C_{(s)} + H_2O \rightarrow CO + H_2$ [133].

Esta diferencia delimita el alcance del modelo numérico empleado. Al representar la zona reactiva como un medio poroso equivalente, el modelo permite reproducir tendencias globales de temperatura dentro del lecho, pero no necesariamente captura todos los efectos locales asociados a la heterogeneidad del empaque, la historia térmica del frente y el almacenamiento de calor en la alúmina. Este tipo de aproximación ha sido utilizado previamente para contrastar modelos de medio poroso con simulaciones resueltas por partícula en lechos fijos químicamente reactivos [119]. Por lo tanto, el presente contraste debe interpretarse como una evaluación de tendencia y orden de magnitud, más que como

una validación local estricta.

En términos generales, el contraste térmico experimental-numérico muestra que la simulación reproduce de manera razonable la localización e intensidad del frente reactivo en la zona de carbón. La principal discrepancia se observa en la zona de alúmina posterior, donde la caída de temperatura calculada es más marcada que la registrada experimentalmente. En consecuencia, la aproximación numérica es adecuada para analizar la estructura térmica de la zona reactiva, pero debe interpretarse con cautela al extender el análisis hacia la región inerte posterior.

4.2.2 Emisiones gaseosas

La Figura 4.8 presenta el perfil axial de temperatura y los perfiles axiales promedio ponderados por área de fracción másica de NH_3 y NO para el caso base numérico. Esta representación permite relacionar espacialmente el campo térmico con la transformación de las especies nitrogenadas dentro del reactor. Se observa que el consumo principal de NH_3 no ocurre de manera gradual a lo largo de todo el dominio, sino en una franja axial estrecha ubicada en torno al borde de entrada de la zona carbonosa.

A partir de los perfiles obtenidos para el caso base, se identifica que la región crítica se ubica aproximadamente entre $z = 115$ y 120 mm. En este intervalo, la temperatura aumenta desde 1247.6 K hasta 1412.4 K, mientras que la fracción másica promedio ponderada por área de NH_3 disminuye desde 6.34×10^{-2} hasta 1.65×10^{-4} , equivalente a una reducción aproximada de 99.74% . En la misma región, la fracción másica promedio ponderada por área de NO aumenta desde 1.32×10^{-4} hasta 7.85×10^{-4} . Por lo tanto, la simulación muestra que el consumo abrupto de amoníaco, la formación inicial de NO y el ascenso térmico del frente ocurren de manera acoplada en el inicio de la región reactiva.

Desde el punto de vista térmico, los resultados indican que el NH_3 no se consume de manera significativa a temperaturas cercanas a 1000 K. En $z = 110$ mm, donde la temperatura alcanza aproximadamente 1021.3 K, la fracción másica de NH_3 se mantiene en 6.38×10^{-2} y la fracción másica de NO es prácticamente nula. En esa misma posición, las tasas R_5 y R_6 presentan valores despreciables. Por lo tanto, no se puede establecer una temperatura única de reacción del NH_3 . Más bien, los resultados muestran una zona de activación térmica, donde la química del NH_3 comienza a intensificarse al superar aproximadamente el rango de 1100 – 1200 K, mientras que el consumo abrupto se produce

principalmente entre 1247.6 y 1412.4 K.

Esta transición térmica está directamente relacionada con las tasas promedio ponderadas por área obtenidas en la misma región axial. En $z = 115$ mm, la oxidación de NH_3 hacia NO, representada por R5, alcanza $0.0549 \text{ kmol}/(\text{m}^3 \text{ s})$, mientras que la reacción de reducción $\text{NH}_3\text{-NO}$ hacia N_2 , representada por R6, alcanza $0.0435 \text{ kmol}/(\text{m}^3 \text{ s})$. La pirólisis de NH_3 , R7, también aumenta en esta posición, pero presenta una magnitud menor, de $0.00179 \text{ kmol}/(\text{m}^3 \text{ s})$. Esto indica que la desaparición del amoníaco no está controlada principalmente por descomposición térmica directa, sino por la competencia entre rutas de oxidación y reducción nitrogenada.

Aunque el O_2 no se presenta explícitamente en la Figura 4.8, su participación química se evidencia mediante la activación de rutas oxidativas incluidas en el mecanismo, particularmente R5 en la conversión de NH_3 hacia NO. Por esta razón, el aumento de NO observado en la figura no debe interpretarse únicamente como una consecuencia del incremento de temperatura, sino como el resultado del acoplamiento entre la activación térmica del frente y las rutas oxidativas del nitrógeno. En este sentido, el NH_3 actúa simultáneamente como precursor de NO mediante R5 y como agente reductor de NO mediante R6. Sin embargo, el aumento neto de NO entre $z = 115$ y 120 mm evidencia que, en el inicio del frente reactivo, la ruta de formación de NO adquiere mayor relevancia que su reducción.

El comportamiento del NO refuerza esta interpretación. Hasta $z = 110$ mm, su fracción másica se mantiene prácticamente nula, con un valor de 3.28×10^{-9} . Luego, en $z = 115$ mm, aumenta hasta 1.32×10^{-4} , coincidiendo con la activación de R5 y R6. Finalmente, en $z = 120$ mm, alcanza 7.85×10^{-4} , mientras que el NH_3 ya se encuentra prácticamente agotado. Después de esta posición, el NO se mantiene del mismo orden de magnitud, con 7.71×10^{-4} en $z = 125$ mm. Esto sugiere que la formación principal de NO ocurre durante el consumo abrupto del amoníaco y que, una vez agotado el NH_3 , disminuye la disponibilidad del agente reductor necesario para continuar consumiendo NO mediante R6.

A partir de $z = 120$ mm, cuando el NH_3 ya se encuentra prácticamente consumido, se intensifican las reacciones asociadas al carbón y a la química homogénea del gas. En esta posición, R8 porous, R9 porous y R10 porous alcanzan 0.0239 , 0.0475 y $0.00105 \text{ kmol}/(\text{m}^3 \text{ s})$, respectivamente, mientras que R1 y R2 alcanzan 0.0973 y $0.0558 \text{ kmol}/(\text{m}^3 \text{ s})$. En $z = 125$ mm, R8 porous y R9 porous se mantienen elevadas, con 0.0220

y $0.0480 \text{ kmol}/(\text{m}^3 \text{ s})$, respectivamente, y R1 conserva una magnitud cercana a $0.0970 \text{ kmol}/(\text{m}^3 \text{ s})$. Esto muestra que la zona inmediatamente posterior al consumo de NH_3 corresponde a una región donde la conversión heterogénea del carbón se acopla con la oxidación homogénea de especies gaseosas combustibles.

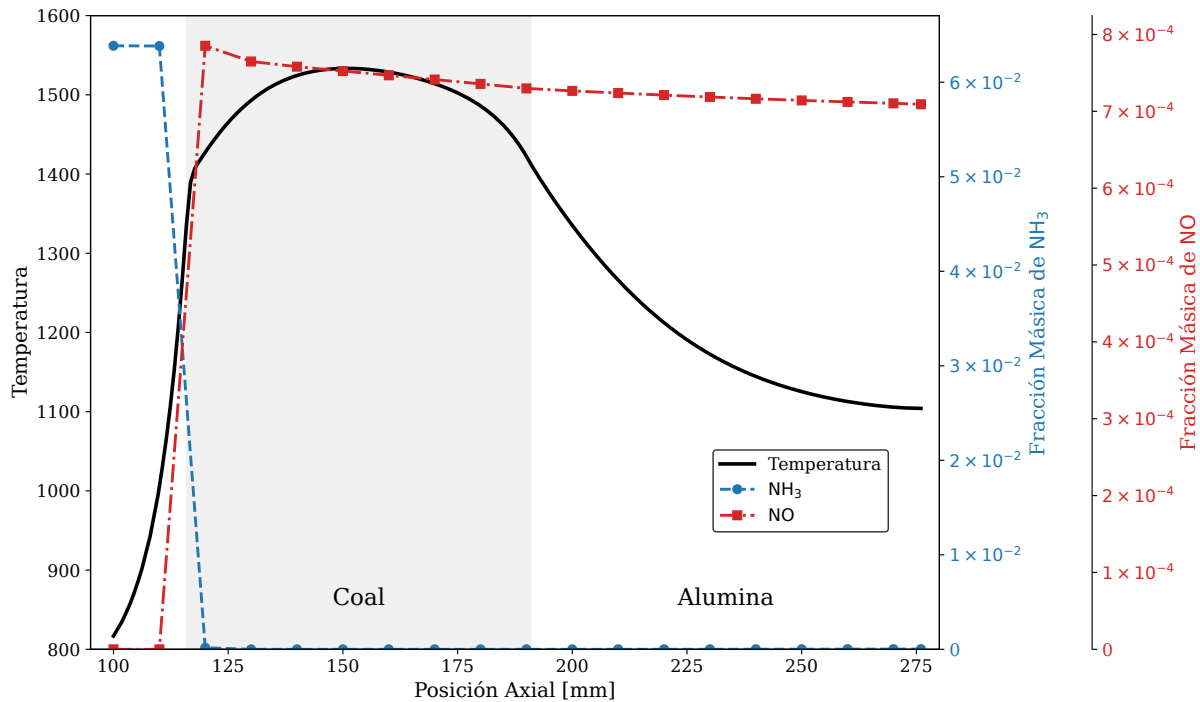


Figura 4.8: Perfil axial de temperatura y perfiles axiales promedio ponderados por área de fracción másica de NH_3 y fracción másica de NO para el caso base numérico.

Al analizar las tasas medias en toda la zona de co-combustión, se confirma que esta interpretación local es coherente con la jerarquía global del mecanismo. Para el caso base, las mayores tasas promedio corresponden a R1 y R2, con 0.0886 y $0.0804 \text{ kmol}/(\text{m}^3 \text{ s})$, respectivamente, lo que evidencia el predominio de la química homogénea asociada a la oxidación de especies gaseosas combustibles, principalmente CO y H_2 . Dentro del bloque heterogéneo, R9 porous presenta la mayor tasa media, con $0.0466 \text{ kmol}/(\text{m}^3 \text{ s})$, seguida por R8 porous y R10 porous, con 0.0117 y $0.00968 \text{ kmol}/(\text{m}^3 \text{ s})$, respectivamente. En paralelo, las rutas nitrogenadas R5 y R6 presentan valores promedio similares, de 0.0357 y $0.0355 \text{ kmol}/(\text{m}^3 \text{ s})$. Por lo tanto, el frente reactivo no debe interpretarse como una zona dominada por una única reacción, sino como una región de transición termoquímica donde se acoplan la química del nitrógeno, la conversión del carbón y la oxidación homogénea de productos intermedios.

La interpretación anterior es consistente con estudios numéricos y cinéticos de co-combustión NH_3 -carbón. Jin et al. reportan que, bajo condiciones suficientemente oxidantes, la oxidación de NH_3 puede predominar sobre la reducción de NO con NH_3 , aumentando la formación de NO [133]. De manera complementaria, Wang et al. muestran que el amoníaco puede participar tanto en rutas de formación de NO como en rutas reductoras hacia N_2 , por lo que la emisión final depende del balance competitivo entre ambas vías [76]. En este sentido, la coexistencia de R5 y R6 en la zona de mayor actividad térmica resulta físicamente coherente con el comportamiento esperado para sistemas de co-combustión NH_3 -carbón.

El contraste de emisiones de salida se presenta en la Figura 4.9. Para esta comparación se utilizó como referencia experimental el caso BLC+LSC (50 %/50 %), debido a que el modelo numérico representa la zona reactiva como un medio equivalente de carbón y no como un carbón específico. Por lo tanto, este contraste no debe interpretarse como una validación directa de la mezcla BLC+LSC, sino como una comparación de orden de magnitud entre la respuesta numérica del lecho equivalente y una configuración experimental de carbón sin inerte.

En el caso de NO, la comparación se realizó corrigiendo la concentración a una base de referencia de 3 % de O_2 . Bajo este criterio, el valor numérico corregido alcanza aproximadamente 617 ppm, mientras que el valor experimental del caso BLC+LSC (50 %/50 %) corresponde a 651 ppm. La diferencia absoluta entre ambos valores es de 34 ppm, con un error relativo cercano a 5.2 %. Este resultado indica que, para la configuración usada como referencia, la simulación reproduce razonablemente bien la magnitud global de la emisión de NO de salida. Sin embargo, dado que el dominio numérico no diferencia explícitamente las propiedades particulares de BLC y LSC, este acuerdo debe interpretarse como un contraste representativo del comportamiento global del lecho carbonoso, más que como una validación específica de la mezcla experimental.

La comparación del NH_3 residual requiere una lectura distinta. El modelo predice una concentración de salida de aproximadamente 75.7 ppm, valor superior al registrado experimentalmente para BLC+LSC (50 %/50 %), correspondiente a 3.24 ppm. Considerado de manera directa, este resultado muestra que la simulación sobreestima el *slip* de NH_3 a la salida. Sin embargo, al evaluar el flujo másico de NH_3 entre la entrada y la salida del dominio, la conversión global predicha alcanza aproximadamente 99.92 %. En consecuencia, la discrepancia no está asociada a la ausencia de consumo de amoníaco en el modelo, sino

a la predicción cuantitativa del pequeño remanente residual que permanece a la salida. Dicho de otro modo, la simulación predice una destrucción prácticamente completa del amoníaco dentro del reactor, pero no reproduce con la misma precisión el valor final de NH_3 residual medido experimentalmente en la configuración BLC+LSC (50 %/50 %).

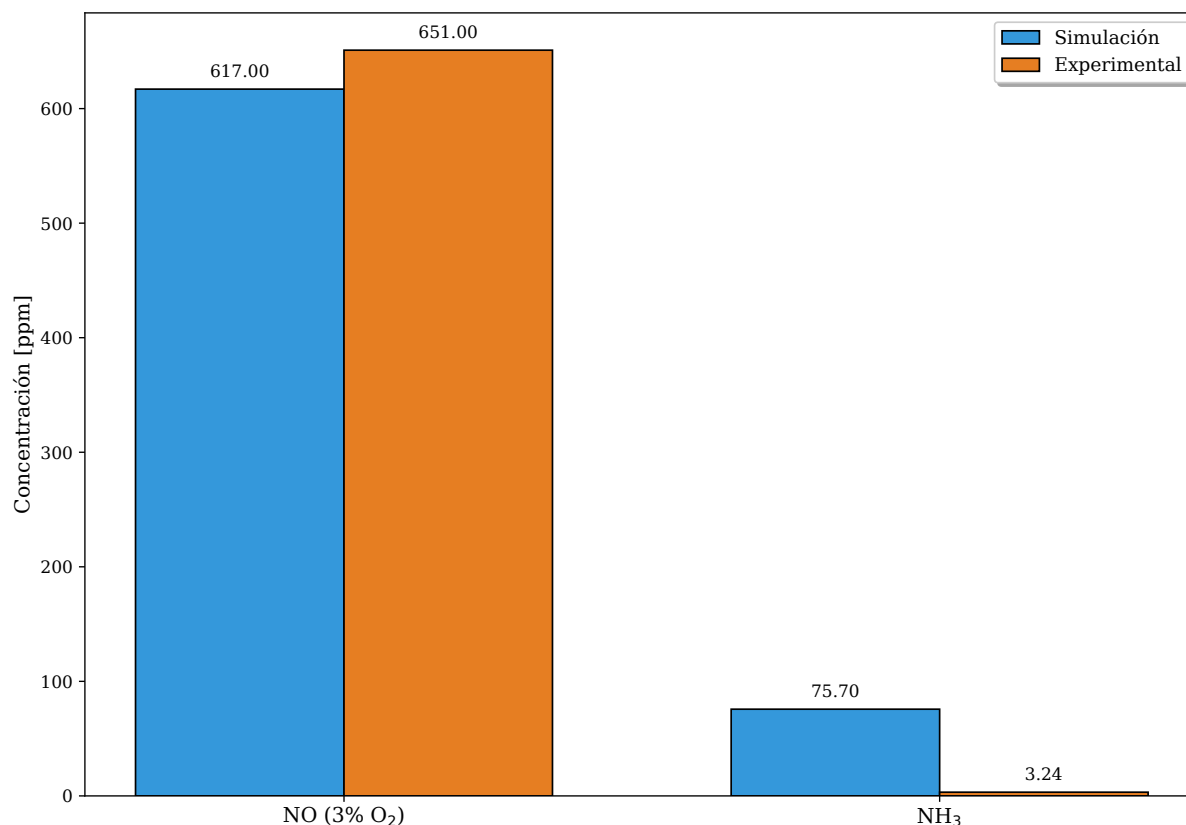
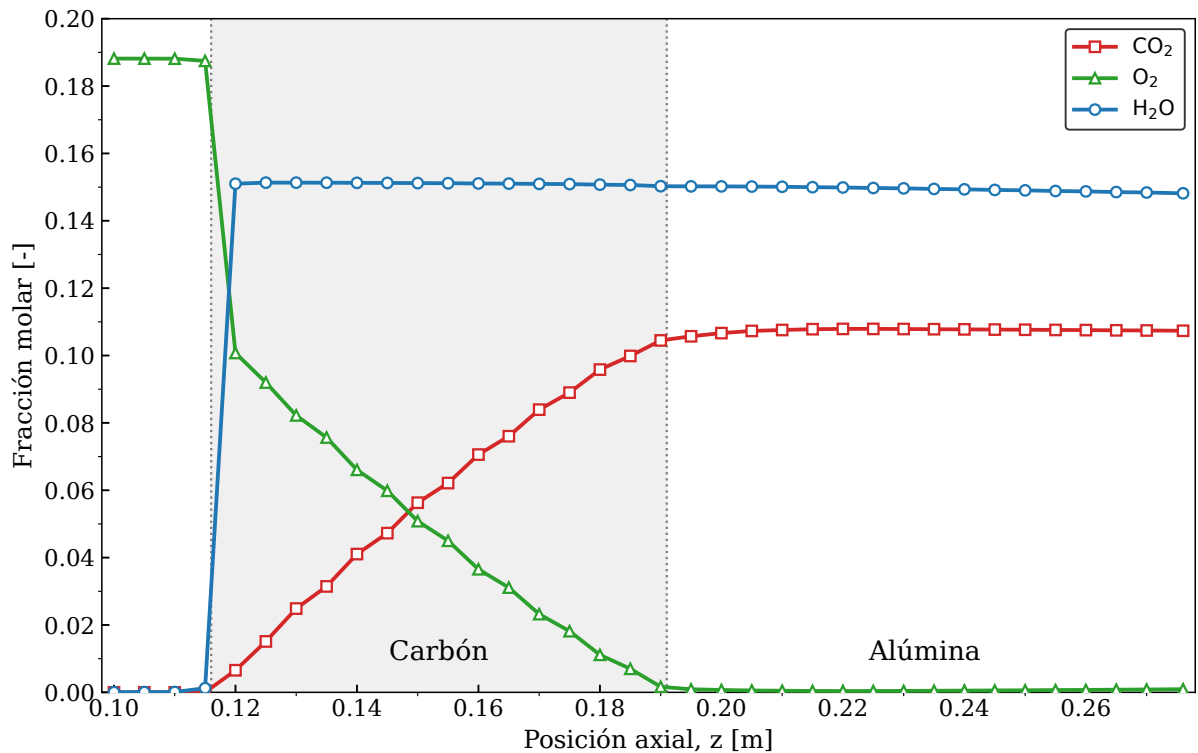


Figura 4.9: Contraste de emisiones de salida entre la simulación del caso base numérico y el caso experimental BLC+LSC (50 %/50 %). El NO se presenta corregido a 3 % de O_2 , mientras que el NH_3 corresponde a concentración directa de salida.

Las tasas de reacción permiten reforzar esta interpretación. La pirólisis de NH_3 , R7, presenta una tasa promedio mucho menor que las rutas R5 y R6 en la región donde se consume el amoníaco. Por lo tanto, el consumo de NH_3 está gobernado principalmente por rutas de oxidación y reducción dentro de la zona reactiva, y no por una simple descomposición térmica directa. Esta lectura es consistente con mecanismos reportados en la literatura, donde la química del amoníaco se desarrolla mediante especies intermedias tipo NH_i , con rutas competitivas hacia NO y hacia N_2 [71]. Además, Hong et al. muestran que durante la co-combustión NH_3 –carbón el amoníaco compite con el carbón por el oxígeno, modificando la distribución del oxidante hacia especies nitrogenadas y carbonosas [72]. Por lo tanto, un alto consumo de NH_3 no implica necesariamente bajas emisiones de NO,

ya que parte del nitrógeno consumido puede terminar oxidándose en lugar de reducirse completamente a N_2 .

La Figura 4.10 muestra los perfiles axiales promedio ponderados por área de fracción molar de CO_2 , O_2 y H_2O a lo largo del reactor. A diferencia de la Figura 4.8, esta figura permite analizar explícitamente el comportamiento del oxígeno y de las especies mayoritarias asociadas a la conversión del combustible. Hasta aproximadamente $z = 115$ mm, la fracción molar de O_2 se mantiene elevada, mientras que CO_2 y H_2O presentan valores bajos. A partir de la región $z = 115$ – 120 mm, el O_2 comienza a disminuir de forma marcada y las fracciones molares de CO_2 y H_2O aumentan rápidamente. Esta evolución coincide espacialmente con el consumo abrupto de NH_3 , el aumento de NO y el ascenso térmico descrito previamente.



150

Figura 4.10: Perfiles axiales promedio ponderados por área de fracción molar de CO_2 , O_2 y H_2O a lo largo del reactor para el caso base numérico.

La caída de O_2 evidencia el carácter oxidante de la región inicial del frente, mientras que el aumento de CO_2 y H_2O refleja la intensificación de las reacciones homogéneas y heterogéneas asociadas a la conversión del combustible. Esta lectura es coherente con las tasas de reacción del caso base, donde R1 y R2 dominan la química homogénea, mientras

que R9 porous representa la ruta heterogénea más intensa del carbón. Desde el punto de vista físico, el aumento de CO_2 se asocia principalmente a la oxidación de especies carbonadas, mientras que el aumento de H_2O está vinculado tanto a la oxidación de H_2 como a las rutas de oxidación y reducción del NH_3 . Por lo tanto, los perfiles de CO_2 , O_2 y H_2O no solo describen la composición a lo largo del reactor, sino que también permiten identificar la región axial donde se concentra la mayor actividad termoquímica del modelo.

No obstante, la comparación con los datos experimentales de salida muestra que el ajuste del modelo es notoriamente menos robusto para las especies carbonadas que para NO . Experimentalmente se obtuvo 1.537 % de CO_2 y 138 ppm de CO para el caso BLC+LSC (50 %/50 %), mientras que la simulación predijo aproximadamente 10.74 % de CO_2 en base húmeda y una concentración de CO prácticamente nula. Al comparar directamente los valores reportados, se observa una diferencia considerable en la concentración de CO_2 , mientras que el CO medido no es reproducido adecuadamente por el modelo.

Debido al carácter estacionario de la formulación numérica, la geometría de la zona carbonosa, la superficie reactiva específica y las propiedades del combustible sólido permanecen constantes durante la solución. Por lo tanto, el modelo no representa la disminución progresiva de la masa de carbón ni la evolución de la superficie disponible para las reacciones heterogéneas. En el experimento, en cambio, la carga de carbón es finita y se consume durante la operación, por lo que la tasa de formación de especies carbonadas puede variar mientras el caudal de alimentación permanece aproximadamente constante.

Adicionalmente, el combustible sólido se representa mediante un char equivalente y el mecanismo cinético no incluye explícitamente una etapa de devolatilización. Esta simplificación elimina rutas gaseosas asociadas a los compuestos volátiles presentes en el carbón real, las cuales pueden contribuir a la formación de CO como producto intermedio de combustión parcial. La ausencia de estas rutas puede contribuir a la subestimación de CO , aunque no permite explicar por sí sola la diferencia observada en la concentración de CO_2 . También pueden influir la superficie específica adoptada mediante el parámetro *surface-to-volume ratio*, los parámetros cinéticos utilizados y la representación volumétrica de las reacciones heterogéneas.

Por lo tanto, la discrepancia observada no puede atribuirse a una causa única. La simulación debe emplearse con cautela al interpretar cuantitativamente las emisiones carbonadas de salida, y los perfiles de CO_2 y O_2 presentados en la Figura 4.12 deben considerarse principalmente como indicadores de la estructura reactiva interna predicha por el modelo,

más que como predicciones absolutas de las concentraciones finales.

En conjunto, el contraste experimental-numérico de emisiones gaseosas muestra un desempeño diferenciado. La predicción de NO presenta una concordancia razonable con la medición experimental cuando se corrige a 3 % de O₂, mientras que el NH₃ residual es sobreestimado. Aun así, el modelo predice una conversión global muy alta del amoníaco y reproduce la localización de la zona donde ocurre su consumo principal. Por lo tanto, la simulación representa adecuadamente la tendencia dominante de transformación del nitrógeno dentro del reactor, pero debe emplearse con cautela al interpretar cuantitativamente el NH₃ no quemado a la salida y las emisiones carbonadas de salida.

4.2.3 Variación en la relación de equivalencia

La variación de la relación de equivalencia se evaluó manteniendo constantes las demás condiciones del caso base numérico, asociado al lecho carbonoso equivalente utilizado previamente para el contraste con la configuración experimental BLC+LSC (50 %/50 %). Por lo tanto, los resultados de esta subsección deben interpretarse como un análisis paramétrico interno del modelo, orientado a identificar el efecto de ϕ sobre la temperatura del frente reactivo, cinética y las emisiones de salida.

La Figura 4.11 presenta los perfiles axiales de temperatura simulada en la zona del carbón para los casos con $\phi = 0.7$, $\phi = 0.8$ y $\phi = 0.9$. En el rango evaluado, la disminución de ϕ produce un aumento leve de la temperatura dentro de la región carbonosa, sin modificar de manera relevante la posición del máximo térmico. El valor máximo se mantiene cerca de $z \approx 0.1515$ m y aumenta desde 1533.4 K para $\phi = 0.9$, a 1538.4 K para $\phi = 0.8$ y a 1542.5 K para $\phi = 0.7$. Estos valores corresponden a incrementos moderados de 0.32 % entre $\phi = 0.9$ y $\phi = 0.8$, y de 0.59 % entre $\phi = 0.9$ y $\phi = 0.7$. Por lo tanto, la variación de la relación de equivalencia no desplaza de manera apreciable la región de máxima temperatura dentro de la zona carbonosa, sino que produce cambios leves en la temperatura del frente reactivo.

Esta tendencia también se observa en las posiciones axiales asociadas a las termocuplas T5, T4 y T3, ubicadas en $z = 0.141$, 0.166 y 0.191 m, respectivamente. En T5, la temperatura aumenta desde 1526.1 K para $\phi = 0.9$, a 1532.4 K para $\phi = 0.8$ y a 1535.9 K para $\phi = 0.7$. En T4, el aumento va desde 1521.1 K hasta 1529.1 K y 1534.7 K, mientras que en T3 las temperaturas corresponden a 1412.3, 1431.7 y 1441.6 K para $\phi = 0.9$, $\phi = 0.8$

y $\phi = 0.7$, respectivamente. En consecuencia, el efecto principal de disminuir ϕ no es el desplazamiento axial del frente, sino la atenuación de la caída de temperatura hacia el extremo aguas abajo de la zona carbonosa.

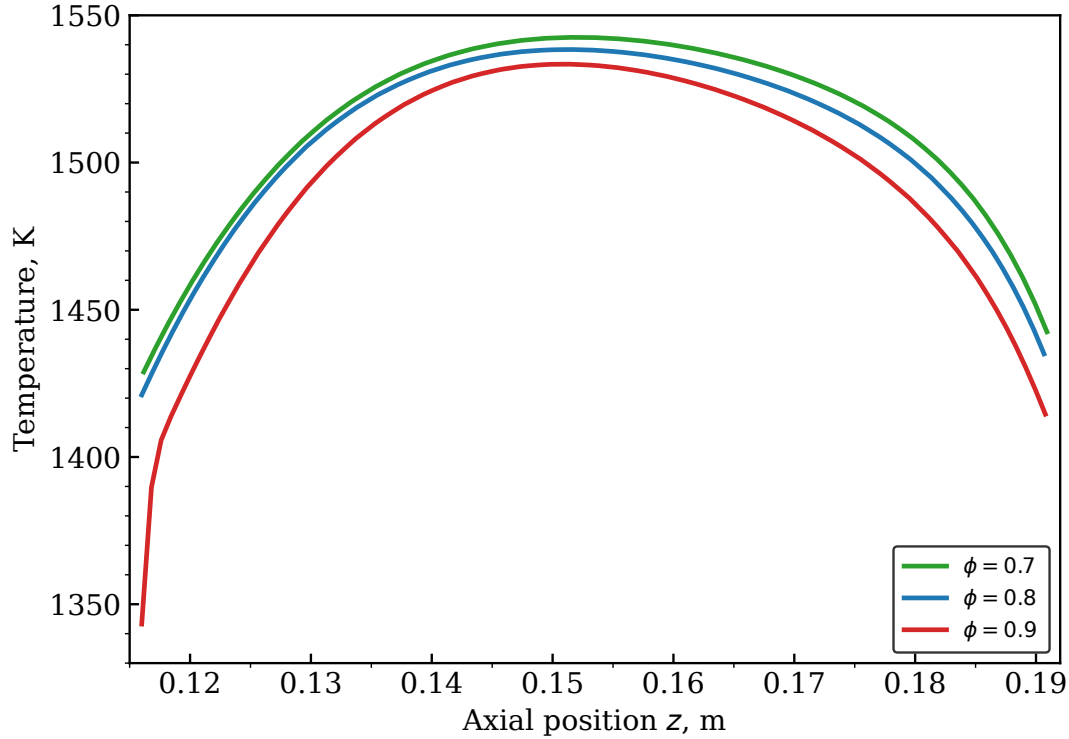


Figura 4.11: Perfiles axiales de temperatura simulada en la zona del carbón para $\phi = 0.7$, $\phi = 0.8$ y $\phi = 0.9$.

Este comportamiento puede asociarse a la mayor disponibilidad de oxidante al disminuir ϕ , considerando que en este trabajo ϕ se define como la razón entre el requerimiento estequiométrico y el suministro real de oxidante. Bajo esta convención, menores valores de ϕ representan condiciones relativamente más oxidantes. En el rango evaluado, esta mayor disponibilidad de O_2 favorece la oxidación de especies combustibles y produce un aumento leve de la temperatura en la zona carbonosa. No obstante, este efecto no debe interpretarse como una relación lineal general entre aire y temperatura, ya que un exceso de aire también puede incrementar la dilución térmica del sistema. En este sentido, Jin et al. [133] muestran que la distribución de aire modifica la extensión de la región de alta temperatura y que condiciones de aire excesivamente bajas o altas pueden reducir la intensidad de combustión. De forma complementaria, Li et al. [74] reportan que la concentración de O_2 influye significativamente en la conversión del NH_3 y en la oxidación de especies combustibles durante la co-combustión NH_3 –carbón.

Desde el punto de vista cinético, el campo de temperatura descrito previamente se relaciona con cambios en la importancia relativa de las reacciones dentro de la zona de co-combustión. La reacción R1 se mantiene prácticamente constante en los tres casos, con valores de 0.0889, 0.0892 y 0.0886 kmol/(m³ s) para $\phi = 0.7$, $\phi = 0.8$ y $\phi = 0.9$, respectivamente. Esto indica que la oxidación de CO conserva una intensidad similar en todo el rango analizado y no explica por sí sola las diferencias térmicas observadas. En cambio, R2 aumenta desde 0.0370 kmol/(m³ s) para $\phi = 0.7$, a 0.0416 kmol/(m³ s) para $\phi = 0.8$ y a 0.0804 kmol/(m³ s) para $\phi = 0.9$. Este comportamiento puede parecer contraintuitivo, debido a que el aumento de ϕ implica una menor disponibilidad relativa de O₂ y R2 corresponde a la oxidación de H₂. Sin embargo, su tasa depende simultáneamente de la disponibilidad local de oxidante y de hidrógeno. En el mecanismo utilizado, el H₂ es generado principalmente mediante la gasificación del char con vapor, R9, y mediante las reacciones nitrogenadas R5 y R6, las cuales producen 0.5 moles de H₂ por mol de NH₃ consumido. La consistencia de este acoplamiento puede evaluarse mediante la producción estequiométrica aproximada de hidrógeno, expresada como $R9 + 0.5R5 + 0.5R6$. Para $\phi = 0.7$, $\phi = 0.8$ y $\phi = 0.9$, esta suma alcanza aproximadamente 0.0372, 0.0422 y 0.0822 kmol/(m³ s), respectivamente. Estos valores son cercanos a las tasas correspondientes de R2, iguales a 0.0370, 0.0416 y 0.0804 kmol/(m³ s). Por lo tanto, el aumento de R2 al incrementar ϕ se asocia principalmente con una mayor disponibilidad local de H₂. Para $\phi = 0.7$, la generación de hidrógeno proviene casi completamente de R9, debido a que las tasas de R5 y R6 son del orden de 10⁻⁶ kmol/(m³ s). En cambio, para $\phi = 0.9$, el aumento de R9 y la contribución adicional de R5 y R6 incrementan la producción local de H₂, permitiendo una mayor tasa de R2 aun cuando la disponibilidad relativa de oxígeno es menor. Esta comparación corresponde a una comprobación de consistencia entre las rutas químicas y no a un balance exacto de hidrógeno, debido a que R3 y R4 también participan en su producción y consumo. El aumento de estas últimas al incrementar ϕ indica, además, una mayor actividad de las rutas homogéneas de interconversión entre CO, CO₂, H₂ y H₂O.

En el bloque heterogéneo se observa una tendencia más definida. R8 porous disminuye desde 0.0161 para $\phi = 0.7$, a 0.0138 para $\phi = 0.8$ y a 0.0117 kmol/(m³ s) para $\phi = 0.9$. En contraste, R9 porous aumenta desde 0.0372, a 0.0421 y 0.0466 kmol/(m³ s) en el mismo rango, mientras que R10 porous se mantiene cercana a 0.0098 kmol/(m³ s). En términos relativos, la razón $R9/R8$ aumenta desde 2.31 para $\phi = 0.7$, a 3.05 para $\phi = 0.8$ y a 3.98 para $\phi = 0.9$. Esto indica que, al aumentar ϕ , la gasificación del *char* con vapor gana importancia relativa frente a la oxidación directa del carbono sólido con oxígeno. Esta

interpretación es coherente con Jin et al. [133], quienes reportan que el contenido de H_2O puede favorecer el *burnout* del carbón mediante la reacción $\text{C}_{(\text{s})} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$.

La química nitrogenada presenta una sensibilidad mucho mayor que la respuesta térmica. En la zona de co-combustión, R5 aumenta desde 1.73×10^{-6} para $\phi = 0.7$, a 4.91×10^{-5} para $\phi = 0.8$ y a $0.0357 \text{ kmol}/(\text{m}^3 \text{ s})$ para $\phi = 0.9$. En R6 se observa una tendencia equivalente, con valores de 2.05×10^{-6} , 5.47×10^{-5} y $0.0355 \text{ kmol}/(\text{m}^3 \text{ s})$, respectivamente. Por su parte, R7 aumenta desde 6.41×10^{-9} , a 1.17×10^{-7} y $3.68 \times 10^{-5} \text{ kmol}/(\text{m}^3 \text{ s})$. Estos resultados muestran que, para $\phi = 0.7$ y $\phi = 0.8$, la contribución de las rutas nitrogenadas es baja dentro de la zona reactiva, mientras que para $\phi = 0.9$ adquiere una magnitud comparable a otras rutas relevantes del sistema.

El balance local entre R5 y R6 también cambia con ϕ . Para $\phi = 0.7$ y $\phi = 0.8$, la ruta reductora R6 presenta valores ligeramente superiores a R5, mientras que para $\phi = 0.9$ ambas rutas prácticamente se equilibran y R5 predomina de forma marginal. Esto sugiere que, dentro del volumen reactivo, el aumento de ϕ intensifica simultáneamente las rutas de formación y reducción de NO, con un leve desplazamiento hacia la ruta oxidante del amoníaco en el caso $\phi = 0.9$. Sin embargo, esta comparación corresponde a tasas medias en la zona de co-combustión y no describe por sí sola las emisiones finales, ya que los valores de salida dependen del balance global de conversión, de la disponibilidad de oxidante, del tiempo de residencia y del remanente de NH_3 que abandona el reactor.

Esta lectura es consistente con Wang et al. [76] y Chen et al. [71], quienes muestran que la emisión final de NO depende de la competencia entre rutas de oxidación del amoníaco y rutas reductoras hacia N_2 . Asimismo, Hong et al. [72] reportan que, durante la co-combustión NH_3 -carbón, el amoníaco compite con el carbón por el oxígeno disponible, modificando la distribución del oxidante entre especies nitrogenadas y carbonosas.

La Figura 4.12 muestra que la variación de ϕ modifica de forma importante la partición final del nitrógeno entre NO y NH_3 residual. El NO corregido a 3 % de O_2 disminuye desde aproximadamente 714.3 ppm para $\phi = 0.7$, a 660.1 ppm para $\phi = 0.8$ y a 617.0 ppm para $\phi = 0.9$. En contraste, la concentración residual de NH_3 aumenta desde 0.153 ppm, a 11.76 ppm y 75.7 ppm, respectivamente. Por lo tanto, al disminuir ϕ se favorece la desaparición del NH_3 residual, pero se incrementa la emisión de NO. En cambio, al aumentar ϕ , el NO corregido disminuye, pero el *slip* de NH_3 aumenta de forma marcada.

Aunque la conversión global de NH_3 se mantiene elevada en los tres casos, la influencia

de ϕ se manifiesta con mayor claridad en la distribución final del nitrógeno que en la conversión total del amoníaco. Este resultado muestra que la relación de equivalencia actúa como un parámetro de compromiso entre formación de NO y emisión residual de NH_3 . En términos prácticos, una condición más favorable para reducir NO puede incrementar el *slip* de NH_3 , mientras que una condición que reduce el amoníaco residual puede intensificar la formación de NO. Por lo tanto, la selección de ϕ debe considerar simultáneamente ambas especies nitrogenadas y no solo la temperatura máxima del lecho.

En conjunto, los resultados muestran que la variación de ϕ no modifica de manera importante la arquitectura térmica del frente, pero sí reordena de forma marcada la química de la zona de co-combustión y la partición final del nitrógeno a la salida del reactor. Desde esta perspectiva, ϕ no debe interpretarse únicamente como un parámetro térmico, sino como una variable que controla simultáneamente el grado de oxidación del sistema, la contribución relativa de la gasificación del *char* y el equilibrio entre formación de NO, reducción hacia N_2 y emisión residual de NH_3 .

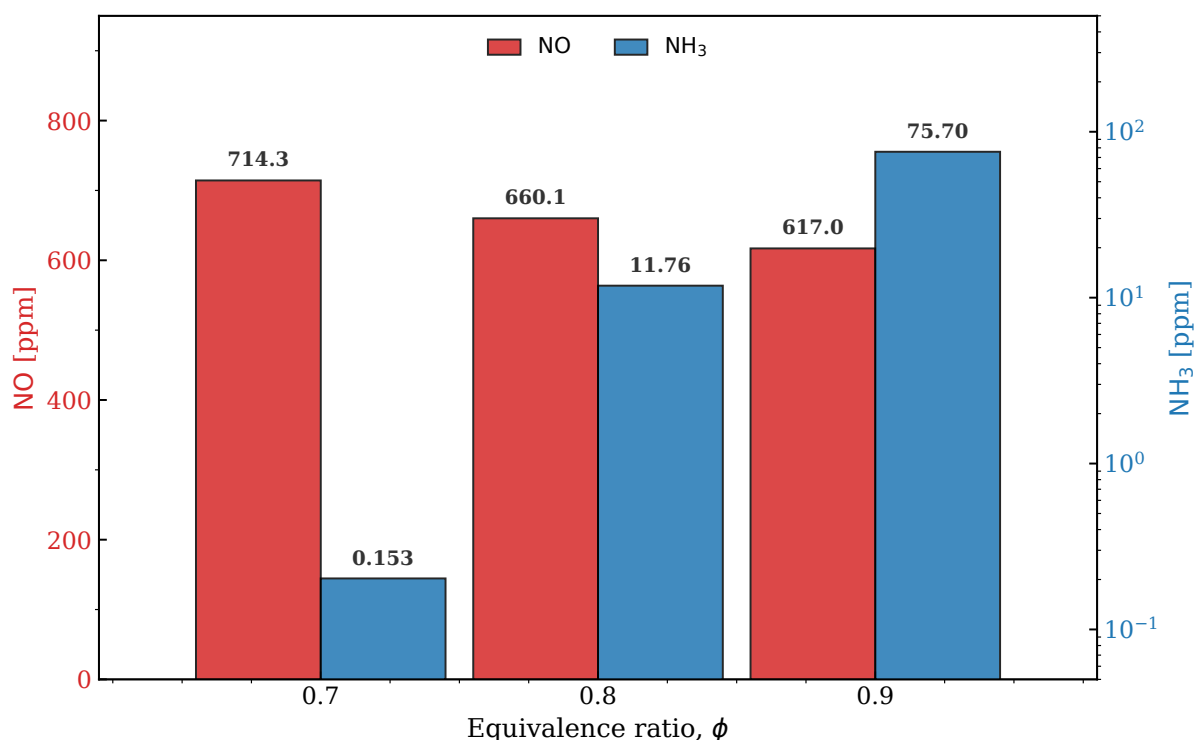


Figura 4.12: Efecto de la relación de equivalencia sobre las emisiones simuladas a la salida del reactor. El NO se presenta corregido a 3 % de O_2 , mientras que el NH_3 corresponde a concentración residual directa de salida.

4.2.4 Variación en la velocidad de entrada

La variación de la velocidad de entrada se evaluó manteniendo constantes las demás condiciones del caso base numérico, asociado al lecho carbonoso equivalente utilizado previamente para el contraste con la configuración experimental BLC+LSC (50 %/50 %). Por lo tanto, los resultados de esta subsección deben interpretarse como un análisis paramétrico interno del modelo, orientado a identificar el efecto de U_{in} sobre la temperatura del frente reactivo, cinética y las emisiones de salida.

La Figura 4.13 presenta los perfiles axiales de temperatura simulada en la zona carbonosa para velocidades de entrada de 0.40, 0.55 y 0.70 m s^{-1} . En el rango evaluado, el aumento de u_{in} incrementa de manera clara la temperatura dentro del lecho. El valor máximo aumenta desde aproximadamente 1486.9 K para $u_{in} = 0.40 \text{ m s}^{-1}$, a 1533.4 K para $u_{in} = 0.55 \text{ m s}^{-1}$, y a 1627.6 K para $u_{in} = 0.70 \text{ m s}^{-1}$. Esto equivale a incrementos de 3.13 % entre 0.40 y 0.55 m s^{-1} , y de 9.46 % entre 0.40 y 0.70 m s^{-1} . Además, la posición del máximo térmico se desplaza progresivamente hacia aguas abajo, desde $z \approx 0.1475 \text{ m}$ para 0.40 m s^{-1} , a $z \approx 0.1514 \text{ m}$ para 0.55 m s^{-1} , y finalmente a $z \approx 0.1818 \text{ m}$ para 0.70 m s^{-1} . Por lo tanto, el aumento de velocidad no solo intensifica el campo térmico, sino que también extiende la región de alta temperatura hacia posiciones axiales mayores dentro de la zona carbonosa.

Esta tendencia también se observa en las posiciones axiales asociadas a las termocuplas T5, T4 y T3, ubicadas en $z = 0.141, 0.166$ y 0.191 m , respectivamente. En T5, la temperatura aumenta desde aproximadamente 1481.3 K para $u_{in} = 0.40 \text{ m s}^{-1}$, a 1526.1 K para $u_{in} = 0.55 \text{ m s}^{-1}$, y a 1542.0 K para $u_{in} = 0.70 \text{ m s}^{-1}$. En T4, el aumento es más marcado, desde 1441.0 hasta 1521.1 y 1626.8 K, respectivamente. En T3, la diferencia es todavía mayor, con temperaturas de 1285.9, 1412.3 y 1571.9 K para 0.40, 0.55 y 0.70 m s^{-1} . En consecuencia, el efecto principal de aumentar la velocidad no se limita al incremento de la temperatura máxima, sino que también reduce de forma importante la caída térmica hacia el extremo aguas abajo de la zona carbonosa.

Este comportamiento puede interpretarse a partir del aumento del flujo convectivo de reactivos hacia la zona de reacción. Al incrementar u_{in} , aumenta el suministro de especies reactivas por unidad de tiempo, y se intensifican las rutas de oxidación y conversión del combustible. No obstante, este efecto debe interpretarse dentro del intervalo de velocidades evaluado, ya que velocidades excesivamente altas podrían reducir el tiempo de residencia

y limitar algunas rutas químicas. En el presente caso, el efecto dominante se manifiesta en un aumento de la temperatura máxima y en el desplazamiento aguas abajo de la región de mayor temperatura.

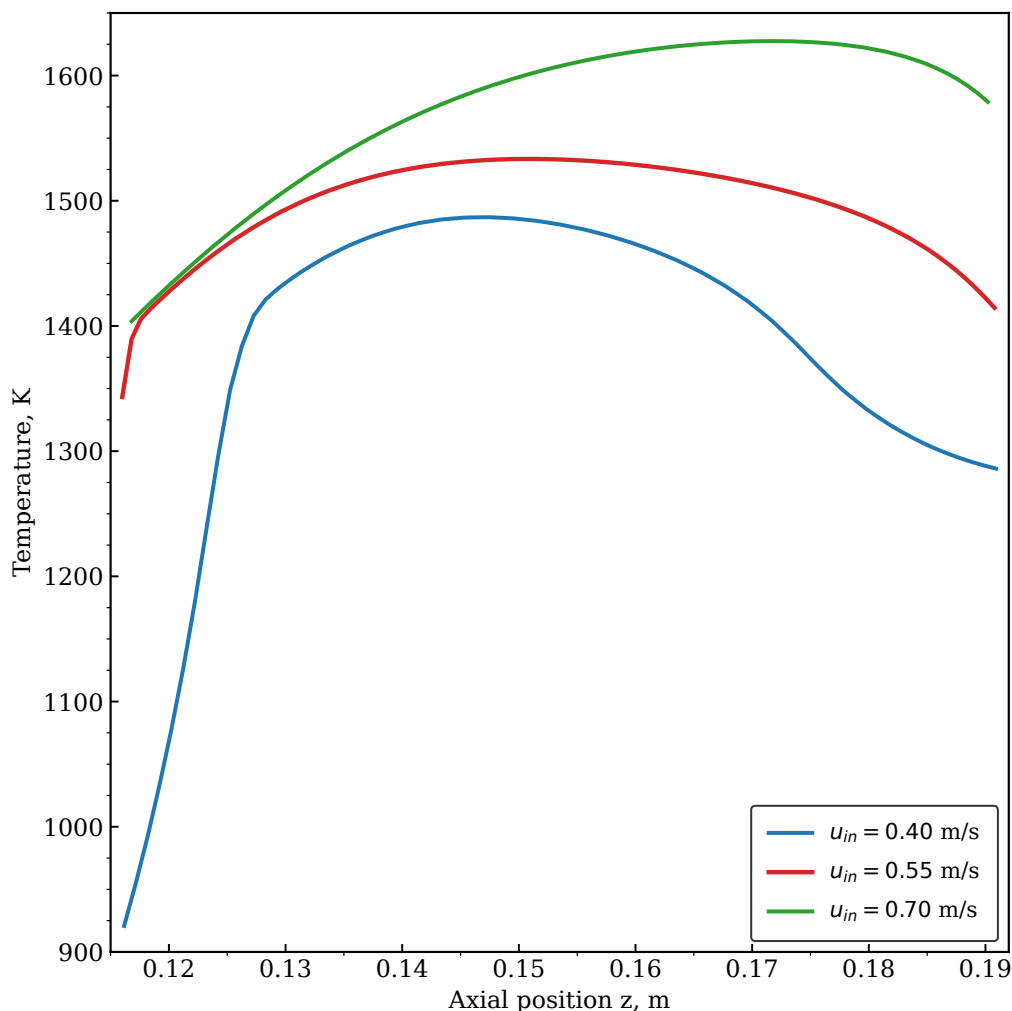


Figura 4.13: Perfiles axiales de temperatura simulada en la zona carbonosa para velocidades de entrada de 0.40, 0.55 y 0.70 m s^{-1} .

Desde el punto de vista cinético, la variación de la velocidad de entrada modifica de forma importante la jerarquía de las rutas químicas dentro de la zona de co-combustión. Al aumentar u_{in} desde 0.40 hasta 0.55 m s^{-1} , las oxidaciones homogéneas R1 y R2 aumentan desde 0.0738 y 0.0567 hasta 0.0886 y $0.0804 \text{ kmol}/(\text{m}^3 \text{ s})$, respectivamente. Sin embargo, para $u_{in} = 0.70 \text{ m s}^{-1}$, R1 continúa aumentando levemente hasta $0.0938 \text{ kmol}/(\text{m}^3 \text{ s})$, mientras que R2 disminuye a $0.0488 \text{ kmol}/(\text{m}^3 \text{ s})$. Esto indica que el incremento de velocidad no intensifica de manera uniforme todas las rutas oxidativas, sino que modifica selectivamente la contribución relativa de cada reacción.

Las rutas asociadas a la interconversión entre CO, CO₂, H₂ y H₂O disminuyen de forma marcada al aumentar la velocidad. R3 cae desde 0.1158 para $u_{in} = 0.40 \text{ m s}^{-1}$, a 0.0121 para 0.55 m s^{-1} y a 0.00213 kmol/(m³ s) para 0.70 m s^{-1} . De forma similar, R4 disminuye desde 0.1240, a 0.0139 y finalmente a 0.00254 kmol/(m³ s). Por lo tanto, al incrementar la velocidad, el sistema pierde peso relativo de las rutas tipo *water-gas shift*, mientras que las rutas oxidativas finales mantienen mayor relevancia dentro del balance global de reacción.

En el bloque heterogéneo, R9 porous es la reacción que muestra la mayor sensibilidad positiva a la velocidad. Su tasa promedio aumenta desde 0.0372 para $u_{in} = 0.40 \text{ m s}^{-1}$, a 0.0466 para 0.55 m s^{-1} y a 0.0492 kmol/(m³ s) para 0.70 m s^{-1} . R8 porous también aumenta, aunque de manera más moderada, desde 0.0108 hasta 0.0117 y 0.0139 kmol/(m³ s). En cambio, R10 porous disminuye desde 0.0105 hasta 0.00968 y 0.00843 kmol/(m³ s). En consecuencia, el aumento de velocidad favorece principalmente la gasificación del *char* con vapor y, en menor medida, la oxidación directa del carbono sólido, mientras que la contribución de R10 porous se reduce levemente. Esta interpretación es coherente con Jin et al. [133], quienes reportan que el contenido de H₂O puede favorecer el *burnout* del carbón mediante la reacción $C_{(s)} + H_2O \rightarrow CO + H_2$.

La respuesta de las especies nitrogenadas cambia de forma no monótona. Entre $u_{in} = 0.40$ y 0.55 m s^{-1} , R5 aumenta desde 0.0281 hasta 0.0357 kmol/(m³ s), mientras que R6 aumenta desde 0.0279 hasta 0.0355 kmol/(m³ s). Esto indica una intensificación simultánea de la ruta oxidante del amoníaco hacia NO y de la ruta reductora asociada al consumo de NO por NH₃. No obstante, para $u_{in} = 0.70 \text{ m s}^{-1}$, las tasas R5, R6 y R7 disminuyen hasta valores prácticamente nulos, con órdenes de magnitud cercanos a 10^{-16} – 10^{-19} kmol/(m³ s). Esto sugiere que, bajo esta condición, la química nitrogenada deja de estar activa en el promedio volumétrico de la zona de co-combustión, posiblemente por agotamiento local del NH₃, desplazamiento espacial de la zona de reacción o cambios en la disponibilidad local de reactivos nitrogenados.

Esta última observación es relevante porque no debe interpretarse como ausencia de formación global de NO. De hecho, el valor de salida de NO aumenta para $u_{in} = 0.70 \text{ m s}^{-1}$. Por lo tanto, las tasas promedio R5–R7 indican que, dentro del volumen definido como zona de co-combustión, las rutas nitrogenadas prácticamente se agotan bajo la condición de mayor velocidad, mientras que el NO formado o transportado hacia la salida refleja el balance global del reactor. Esta lectura es consistente con Wang et al. [76] y Chen et al.

[71], quienes muestran que la emisión final de NO depende de la competencia entre rutas de oxidación del amoníaco y rutas reductoras hacia N_2 . Asimismo, Hong et al. [72] reportan que, durante la co-combustión NH_3 –carbón, el amoníaco compite con el carbón por el oxígeno disponible, modificando la distribución del oxidante entre especies nitrogenadas y carbonosas.

La Figura 4.14 muestra que la variación de la velocidad modifica de forma importante la partición final del nitrógeno entre NO y NH_3 residual. Para $u_{in} = 0.40 \text{ m s}^{-1}$, el modelo predice $NO_{@3\%O_2} \approx 393.0 \text{ ppm}$ y una concentración residual de NH_3 de aproximadamente 1120.0 ppm. Para $u_{in} = 0.55 \text{ m s}^{-1}$, el NO corregido aumenta a 617.0 ppm, mientras que el NH_3 residual disminuye hasta 75.7 ppm. Finalmente, para $u_{in} = 0.70 \text{ m s}^{-1}$, el NO corregido alcanza aproximadamente 969.8 ppm y el NH_3 residual se reduce a $6.43 \times 10^{-7} \text{ ppm}$, valor que puede considerarse prácticamente nulo.

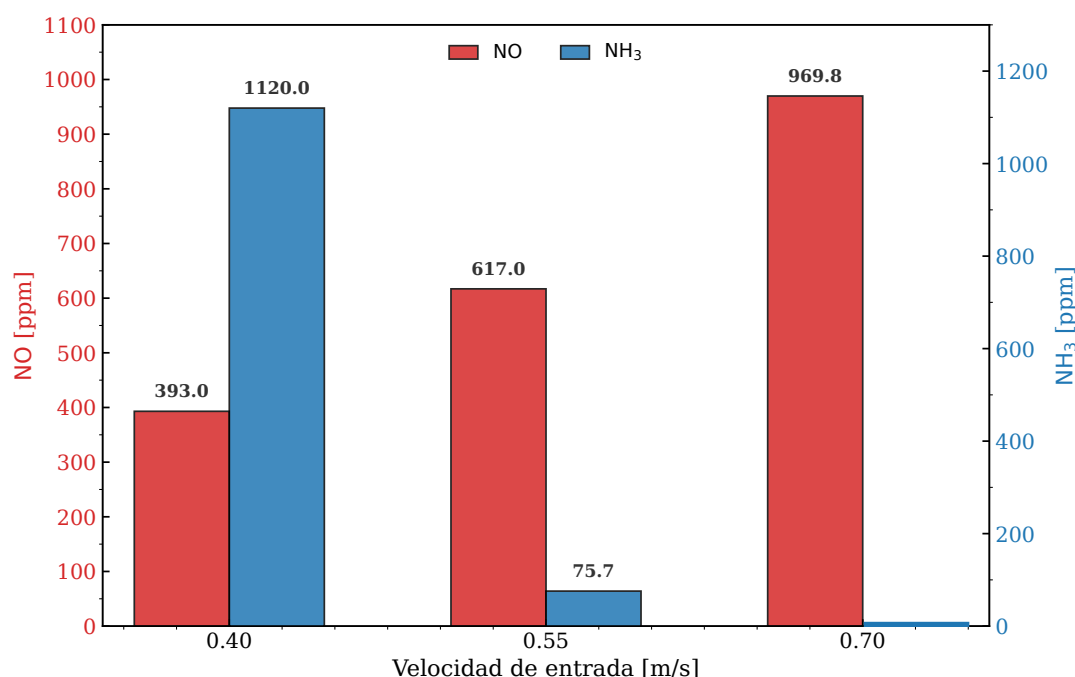


Figura 4.14: Efecto de la velocidad de entrada sobre las emisiones simuladas a la salida del reactor para $u_{in} = 0.40, 0.55$ y 0.70 m s^{-1} . El NO se presenta corregido a 3 % de O_2 , mientras que el NH_3 corresponde a la concentración residual directa de salida.

En términos generales, al aumentar la velocidad de entrada el reactor favorece una conversión mucho más intensa del amoníaco, pero al mismo tiempo incrementa la formación final de NO. A 0.40 m s^{-1} , el sistema aún presenta un *slip* considerable de NH_3 , mientras que a 0.55 m s^{-1} dicho remanente disminuye de forma marcada. Al alcanzar 0.70 m s^{-1} ,

el amoníaco residual a la salida es prácticamente nulo, pero el NO corregido aumenta de manera importante. Por lo tanto, dentro del rango evaluado, la velocidad de entrada actúa como un parámetro de compromiso entre conversión de NH_3 y formación de NO.

En conjunto, los resultados muestran que la velocidad de entrada no debe interpretarse solo como una variable hidrodinámica. Dentro del rango evaluado, esta variable controla simultáneamente la temperatura del lecho, el balance entre oxidación homogénea y gasificación del *char*, y la partición final del nitrógeno entre NO y amoníaco residual. Desde esta perspectiva, velocidades mayores mejoran la destrucción del amoníaco y elevan la temperatura del lecho, pero también desplazan la zona de alta temperatura hacia aguas abajo y favorecen una mayor emisión de NO a la salida.

Capítulo 5

Conclusiones y recomendaciones

Se investigó numérica y experimentalmente el proceso de co-combustión de amoníaco con carbón en un reactor de medio poroso híbrido. Los resultados obtenidos respaldan el desarrollo de un frente de combustión en un reactor de tipo batch, utilizando seis configuraciones con carbón base y carbón bajo azufre. Además, estos resultados demuestran que la incorporación de una fracción inerte de alúmina en la zona reactiva modifica favorablemente el comportamiento termoquímico del lecho, favoreciendo la recirculación interna de calor, el consumo del combustible sólido y bajas emisiones.

En primer lugar, la revisión bibliográfica permitió contextualizar la co-combustión de amoníaco y carbón como una estrategia de transición para reducir las emisiones de carbono desde sistemas térmicos existentes. Por su parte, se identificaron como aspectos críticos la estabilidad del frente de combustión de NH_3 , la baja reactividad del NH_3 , la conversión del carbón, la formación de NO_x , la competencia por oxidante entre el amoníaco y el carbón, y la necesidad de modelos numéricos capaces de representar el acoplamiento entre transporte, reacción química y transferencia de calor.

En segundo lugar, se logró implementar experimentalmente un reactor tipo *batch* de medio poroso híbrido, a escala de laboratorio, para la co-combustión de amoníaco y carbón, incorporando sistemas de medición y control de temperaturas, flujos y emisiones gaseosas. El montaje permitió evaluar seis configuraciones de lecho, tres compuestas únicamente por carbón y tres híbridas con presencia de alúmina inerte en la zona reactiva. En todos los casos se alcanzaron consumos de carbón entre 91 y 97 %, lo que evidenció el buen desempeño del reactor.

Desde el punto de vista térmico, la configuración del lecho y el tipo de carbón influyeron directamente en la temperatura del frente de combustión. Aunque todos los ensayos se realizaron bajo una relación de equivalencia global de $\phi = 0.9$, se observaron diferencias importantes en función de la composición del combustible sólido y de la presencia de alúmina. Entre los lechos constituidos únicamente por carbón, la mezcla BLC+LSC (50 %/50 %) presentó la mayor temperatura. Entre las configuraciones híbridas, la mayor temperatura correspondió a HFC con 70 % LSC, seguida por HFC con 35 % BLC y 35 % LSC. El aumento de temperatura observado en los casos híbridos es consistente con una mayor recirculación interna de calor asociada a la presencia de alúmina en la zona reactiva.

Caso 1: BLC. La configuración compuesta únicamente por carbón base presentó un consumo de 94 ± 1 %. Este caso mostró la respuesta térmica más moderada entre los lechos constituidos únicamente por carbón, alcanzando aproximadamente 1300 K en T5. Las concentraciones de salida fueron de 545 ppm de NO_x , 121 ppm de CO y 0.5 ppm de NH_3 . En consecuencia, BLC permitió un consumo elevado de carbón y una baja concentración residual de amoníaco. Sin embargo, alcanzó una menor temperatura máxima respecto de las demás configuraciones y presentó la mayor concentración de SO_2 entre los casos evaluados.

Caso 2: HFC con 70 % BLC y 30 % de alúmina. La incorporación de alúmina al carbón base produjo el mayor consumo entre los seis casos, alcanzando 97 ± 2 %. La temperatura máxima aumentó hasta 1471 K en T5, evidenciando una intensificación térmica respecto del caso BLC sin alúmina. Asimismo, las concentraciones de NO_x y CO disminuyeron hasta 338 y 77 ppm, respectivamente, equivalentes a reducciones de 38 % y 37 % respecto de BLC. Por lo tanto, esta configuración presentó el mejor comportamiento conjunto en términos de consumo de carbón y menores concentraciones de NO_x , NO y CO.

Caso 3: LSC. La configuración compuesta únicamente por carbón bajo en azufre alcanzó un consumo de 92 ± 2 %, correspondiente al menor valor entre las seis configuraciones, aunque todavía superior al 90 %. Su temperatura máxima fue de aproximadamente 1386 K en T5, superando al caso BLC. Sin embargo, presentó concentraciones de 642 ppm de NO_x y 611 ppm de NO, superiores a las observadas para BLC. Por otra parte, registró la menor concentración residual de NH_3 , con 0.4 ppm, y una concentración de SO_2 de 1.1 ppm. Este resultado muestra que una mayor temperatura máxima no necesariamente conduce a menores emisiones de especies nitrogenadas.

Caso 4: HFC con 70 % LSC y 30 % de alúmina. La configuración híbrida con LSC alcanzó la mayor temperatura entre todas las condiciones experimentales, con 1539 K en T5. Su consumo fue de $92 \pm 1 \%$, valor prácticamente igual al obtenido para LSC sin alúmina. En consecuencia, la hibridación intensificó principalmente la respuesta térmica, sin producir un incremento relevante del consumo de carbón. Las concentraciones de NO_x y CO disminuyeron hasta 397 y 82 ppm, equivalentes a reducciones de 38.2 % y 27.4 % respecto del caso LSC.

Caso 5: BLC+LSC (50 %/50 %). La mezcla de ambos carbones presentó un consumo de $94 \pm 1 \%$ y la mayor temperatura entre las configuraciones sin alúmina, alcanzando aproximadamente 1442 K en T5. Este comportamiento indica que la respuesta térmica de la mezcla no correspondió únicamente a un promedio de los carbones individuales. No obstante, este caso registró las mayores concentraciones de NO_x , NO y CO entre los lechos constituidos únicamente por carbón, con valores de 684, 651 y 138 ppm, respectivamente. También presentó 3.2 ppm de NH_3 residual y la mayor concentración de CO_2 , igual a 1.54 %. Por lo tanto, la mezcla resultó favorable desde el punto de vista térmico, aunque presentó las mayores concentraciones de NO_x , NO, CO y CO_2 dentro del conjunto de configuraciones constituidas únicamente por carbón.

Caso 6: HFC con 35 % BLC, 35 % LSC y 30 % de alúmina. La mezcla híbrida alcanzó un consumo de carbón de $94 \pm 3 \%$, prácticamente igual al de la mezcla sin alúmina. La temperatura máxima fue de 1524 K en T5, correspondiente al segundo mayor valor entre las configuraciones híbridas. Respecto de la mezcla sin alúmina, las concentraciones de NO_x y CO disminuyeron en 33 % y 29 %, alcanzando 459 y 99 ppm, respectivamente. Este caso presentó además la menor concentración de SO_2 , con 0.9 ppm, aunque registró la mayor concentración residual de NH_3 , igual a 3.3 ppm.

En conjunto, el análisis experimental mostró que no existe una configuración única que optimice simultáneamente todos los indicadores. HFC con 70 % BLC presentó el mejor comportamiento conjunto respecto del consumo de carbón y de las concentraciones de NO_x , NO y CO. HFC con 70 % LSC alcanzó la mayor temperatura, mientras que HFC con 35 % BLC y 35 % LSC combinó una temperatura elevada con la menor emisión de SO_2 .

En relación con el tercer objetivo específico, se propuso un modelo matemático bidimensional axisimétrico en *ANSYS Fluent*, basado en un enfoque de medio poroso equivalente. La formulación incluyó transporte de masa, momentum, especies y energía, además de un

mecanismo semiglobal con reacciones homogéneas y heterogéneas. El caso base numérico se definió a partir de la mezcla BLC+LSC (50 %/50 %), operando con una relación de equivalencia global de $\phi = 0.9$ y una velocidad superficial de entrada de $U_{in} = 0.55 \text{ m s}^{-1}$. Esta selección permitió contrastar el modelo con el caso experimental de solo carbón que presentó la mayor temperatura.

El contraste numérico-experimental mostró que el modelo reprodujo de manera razonable la localización general del frente térmico y la caída axial de temperatura hacia la salida del reactor. En la zona del lecho fijo de carbón, las desviaciones relativas fueron de +6 %, +7 % y -2 % en las posiciones T5, T4 y T3, respectivamente. Estos valores indican que el modelo logró representar adecuadamente la estructura térmica global del proceso, con desviaciones moderadas asociadas a la simplificación del lecho mediante un enfoque de medio poroso equivalente.

En cuanto a las emisiones simuladas, el modelo permitió representar las tendencias dominantes de consumo de NH_3 y formación de NO dentro del reactor. El contraste de salida con el caso experimental BLC+LSC (50 %/50 %) mostró un buen acuerdo en la magnitud global del NO corregido a 3 % de O_2 , pero también evidenció discrepancias relevantes en la predicción del NH_3 remanente. En consecuencia, el modelo debe interpretarse como una herramienta adecuada para analizar tendencias termoquímicas globales, relaciones físicas dominantes y sensibilidad operacional, pero aún no como una herramienta predictiva cerrada para emisiones absolutas.

En relación con el cuarto objetivo específico, se desarrollaron experimentos y simulaciones computacionales bajo distintas condiciones de operación, permitiendo analizar comparativamente la estructura térmica, el comportamiento del frente de combustión, las emisiones gaseosas y el desempeño global del sistema. Experimentalmente, los casos híbridos demostraron que la incorporación de alúmina puede mejorar la respuesta térmica y reducir emisiones de NO_x y CO respecto de configuraciones compuestas únicamente por carbón. Numéricamente, los estudios paramétricos permitieron identificar variables de compromiso que controlan la conversión del amoníaco y la formación de especies nitrogenadas.

La variación de la relación de equivalencia mostró que no existió una condición única óptima para todos los criterios de desempeño. Al disminuir ϕ , el modelo predijo un aumento moderado de la temperatura en la zona reactiva y una reducción del NH_3 residual, por lo que $\phi = 0.7$ resultó más favorable desde el punto de vista térmico y de conversión

de amoníaco. Sin embargo, esta condición también presentó mayor formación de NO. En contraste, $\phi = 0.9$ entregó la menor emisión simulada de NO, aunque con mayor concentración residual de NH_3 . Por lo tanto, la relación de equivalencia se identificó como una variable de compromiso entre temperatura, conversión de amoníaco y formación de especies nitrogenadas.

La variación de la velocidad de entrada mostró un comportamiento similar de compromiso. Al aumentar U_{in} desde 0.40 hasta 0.70 m s^{-1} , la temperatura máxima aumentó desde aproximadamente 1487 hasta 1628 K , y el máximo térmico se desplazó progresivamente hacia aguas abajo dentro de la zona carbonosa. Asimismo, el NH_3 residual disminuyó desde 1120 ppm para $U_{\text{in}} = 0.40 \text{ m s}^{-1}$, a 76 ppm para $U_{\text{in}} = 0.55 \text{ m s}^{-1}$, y a un valor prácticamente nulo para $U_{\text{in}} = 0.70 \text{ m s}^{-1}$. No obstante, esta reducción de la concentración residual de amoníaco estuvo acompañada por un incremento importante del NO corregido a 3% de O_2 , desde 393 hasta 970 ppm . En consecuencia, la velocidad de entrada no se interpretó únicamente como una variable fluidodinámica, sino como un parámetro de control termoquímico que influyó simultáneamente en la temperatura del frente reactivo, su posición axial, la concentración residual de NH_3 y la partición final del nitrógeno entre NO y amoníaco residual.

En relación con el análisis de la temperatura, la velocidad y las emisiones gaseosas asociadas al frente de combustión, los resultados permitieron identificar que la temperatura máxima y la posición axial del frente dependen tanto de la configuración del lecho como de las condiciones de operación. Experimentalmente, las configuraciones híbridas con alúmina alcanzaron mayores temperaturas que sus casos equivalentes constituidos únicamente por carbón, lo que evidencia el efecto de la recirculación de calor dentro de la zona reactiva. En términos de velocidad, el avance del frente fue evaluado a partir de la evolución temporal de los termogramas, observándose que la presencia de alúmina modifica la persistencia y localización de la zona de mayor temperatura. Numéricamente, la velocidad de entrada se identificó como una variable de control relevante, ya que modificó simultáneamente la temperatura del frente reactivo, su posición axial, el consumo de NH_3 y la formación de NO. Finalmente, las emisiones gaseosas de salida mostraron que los casos híbridos redujeron sistemáticamente las emisiones de NO_x y CO respecto de las configuraciones sin alúmina, aunque se mantuvo un compromiso entre la disminución de NH_3 residual y el aumento de NO bajo ciertas condiciones numéricas.

En términos de los resultados obtenidos, la principal contribución es proporcionar una

base numérica-experimental inicial para el diseño de reactores híbridos de co-combustión NH_3 -carbón, orientados a aplicaciones de transición energética para sistemas térmicos existentes.

Recomendaciones

Desde el punto de vista experimental, se recomienda avanzar hacia un reactor de operación continua que permita alimentar combustible sólido de manera sostenida, remover cenizas durante el proceso y evaluar la estabilidad prolongada del frente de combustión. Esta etapa permitiría estudiar con mayor realismo la viabilidad operativa del concepto de medio poroso híbrido en condiciones más cercanas a una aplicación práctica.

También se recomienda ampliar la matriz experimental incorporando nuevas relaciones de equivalencia, velocidades superficiales y configuraciones de lecho. En particular, será relevante evaluar condiciones más pobres y más ricas en combustible, diferentes fracciones de alúmina, tamaños de partícula y distribuciones espaciales del carbón, con el fin de identificar una ventana operativa que minimice simultáneamente NO_x , NH_3 residual y CO , sin penalizar la estabilidad térmica del reactor.

Desde el punto de vista geométrico y operacional, se recomienda estudiar configuraciones que permitan mejorar la uniformidad del frente y reducir posibles efectos de canalización. Esto incluye evaluar la relación entre diámetro de partícula y diámetro interno del reactor, la distribución radial de porosidad, el espesor de las capas inertes y la longitud de la zona reactiva. Estas variables podrían tener un efecto importante en la recirculación interna de calor, la caída de presión y la estabilidad del frente de combustión.

Asimismo, se recomienda implementar un sistema de lavado o captura de gases a la salida del reactor, orientado específicamente a cuantificar de manera más precisa el amoníaco no quemado. Si bien el monitoreo directo mediante el analizador portátil permitió identificar niveles bajos de NH_3 durante la operación, un sistema de captura permitiría complementar la medición en línea con una cuantificación acumulativa del amoníaco emitido durante cada ensayo. Esto entregaría un balance más robusto de conversión de NH_3 , permitiría validar con mayor precisión las predicciones numéricas y reduciría la incertidumbre asociada a fluctuaciones transitorias de concentración en la salida.

Desde el punto de vista numérico, se recomienda extender el modelo actual hacia una formulación tridimensional. Si bien el enfoque bidimensional axisimétrico propuesto per-

mitió representar la estructura térmica global del reactor y reducir el costo computacional, una simulación 3D permitiría analizar con mayor detalle posibles no uniformidades radiales, efectos de canalización, asimetrías locales del frente de combustión y variaciones espaciales en la distribución de especies. Esta mejora será especialmente relevante para evaluar configuraciones híbridas con distribución no homogénea de carbón y alúmina, donde la estructura real del lecho podría generar trayectorias preferenciales de flujo y zonas reactivas localizadas.

También se recomienda profundizar el desarrollo del modelo de medio poroso incorporando una descripción más detallada de los fenómenos de transporte y reacción a distintas escalas. En particular, futuros trabajos podrían evaluar el seguimiento temporal de la porosidad, el cambio de radio efectivo de las partículas de carbón durante la conversión, la evolución de la superficie específica reactiva y la influencia de la tortuosidad sobre la difusión efectiva de especies. Esta línea permitiría avanzar desde un enfoque de medio poroso equivalente hacia una representación más acoplada entre conversión del sólido, transporte intraparticular y reacciones heterogéneas, manteniendo un costo computacional menor que el de una simulación completamente resuelta a escala de poro o partícula.

Asimismo, se recomienda analizar de manera sistemática el efecto de las características geométricas del reactor, especialmente la relación entre el diámetro interno del tubo y el diámetro de partícula, D_t/d_p , debido a su influencia sobre la distribución radial de porosidad, la canalización preferencial del flujo y la transferencia de calor dentro del lecho. Esta mejora permitiría reducir la incertidumbre asociada a la representación continua del lecho empacado y entregar criterios de diseño más robustos para futuras configuraciones de reactores híbridos de co-combustión NH_3 -carbón.

También se recomienda evaluar numéricamente la incorporación de una entrada secundaria de aire en distintas posiciones axiales del reactor. Esta modificación permitiría estudiar estrategias de combustión escalonada, con el objetivo de controlar la disponibilidad local de oxígeno y modificar la secuencia espacial de reacción. En particular, una alimentación secundaria podría emplearse para generar una zona reductora previa a la oxidación final, favoreciendo la reducción de especies nitrogenadas y disminuyendo la formación de NO_x . Esta línea es especialmente relevante considerando que los resultados numéricos mostraron un compromiso entre la destrucción de NH_3 y el aumento de NO .

Además, se recomienda extender el modelo hacia una representación más realista de la zona media reactiva, incorporando explícitamente la coexistencia de partículas de carbón

y esferas inertes de alúmina. Esta mejora permitiría representar con mayor fidelidad los casos híbridos de mejor desempeño experimental, capturando de forma más detallada la interacción entre almacenamiento de calor, distribución local de oxidante, liberación de calor y organización espacial del frente.

Asimismo, se recomienda desarrollar simulaciones transientes que permitan representar la propagación temporal del frente de combustión, en lugar de limitar el análisis a una solución estacionaria. Esta extensión será especialmente importante para comparar directamente con los termogramas experimentales, evaluar velocidades de avance del frente y estudiar la transición entre encendido, estabilización y operación con amoníaco.

También se recomienda incorporar de manera explícita la contribución de los volátiles del carbón dentro del esquema cinético. En el modelo actual, el mecanismo se orientó principalmente a la oxidación y gasificación del char, junto con la química homogénea asociada al NH_3 . Sin embargo, la liberación y combustión de volátiles podría influir en la temperatura local, la ignición del frente, la formación de CO y la generación de especies nitrogenadas. Por ello, en trabajos futuros será relevante agregar una formulación cinética adicional que represente la liberación, oxidación y participación de los volátiles en la zona reactiva, idealmente a partir de la composición elemental del carbón y de parámetros cinéticos validados experimentalmente.

Asimismo, se recomienda mejorar el tratamiento difusivo del modelo mediante una UDF orientada a representar de forma más consistente el acoplamiento entre el transporte de especies y el mecanismo cinético implementado. Esta mejora permitiría reducir incertidumbres asociadas al transporte multicomponente en el medio poroso y mejorar la predicción espacial de especies reactivas dentro del dominio.

Finalmente, se recomienda refinar el mecanismo cinético y el tratamiento de emisiones nitrogenadas, incorporando rutas más detalladas de conversión de NH_3 , NO, N_2O y especies intermedias tipo NH_x . Esto permitiría mejorar la predicción cuantitativa de emisiones de salida y analizar con mayor profundidad el compromiso entre destrucción de NH_3 y formación de NO. En conjunto, estas mejoras permitirían transformar el modelo actual desde una herramienta de interpretación de tendencias hacia una plataforma más robusta para diseño y optimización de reactores híbridos de co-combustión NH_3 -carbón.

Bibliografía

- [1] P. Friedlingstein, M. O’Sullivan, M. W. Jones, R. M. Andrew, J. Hauck, P. Landschützer, C. Le Quéré, H. Li, I. T. Luijkx, A. Olsen, G. P. Peters, W. Peters, J. Pongratz, C. Schwingshackl, S. Sitch, J. G. Canadell, P. Ciais, R. B. Jackson, S. R. Alin, A. Arneeth, V. Arora, N. R. Bates, M. Becker, N. Bellouin, C. F. Berghoff, H. C. Bittig, L. Bopp, P. Cadule, K. Campbell, M. A. Chamberlain, N. Chandra, F. Chevallier, L. P. Chini, T. Colligan, J. Decayeux, L. M. Djeutchouang, X. Dou, C. Duran Rojas, K. Enyo, W. Evans, A. R. Fay, R. A. Feely, D. J. Ford, A. Foster, T. Gasser, M. Gehlen, T. Gkritzalis, G. Grassi, L. Gregor, N. Gruber, Ö. Gürses, I. Harris, M. Hefner, J. Heinke, G. C. Hurtt, Y. Iida, T. Ilyina, A. R. Jacobson, A. K. Jain, T. Jarníková, A. Jersild, F. Jiang, Z. Jin, E. Kato, R. F. Keeling, K. Klein Goldewijk, J. Knauer, J. I. Korsbakken, X. Lan, S. K. Lauvset, N. Lefèvre, Z. Liu, J. Liu, L. Ma, S. Maksyutov, G. Marland, N. Mayot, P. C. McGuire, N. Metzl, N. M. Monacchi, E. J. Morgan, S.-I. Nakaoka, C. Neill, Y. Niwa, T. Nützel, L. Olivier, T. Ono, P. I. Palmer, D. Pierrot, Z. Qin, L. Resplandy, A. Roobaert, T. M. Rosan, C. Rödenbeck, J. Schwinger, T. L. Smallman, S. M. Smith, R. Sospedra-Alfonso, T. Steinhoff, Q. Sun, A. J. Sutton, R. Séférian, S. Takao, H. Tatebe, H. Tian, B. Tilbrook, O. Torres, E. Tourigny, H. Tsujino, F. Tubiello, G. van der Werf, R. Wanninkhof, X. Wang, D. Yang, X. Yang, Z. Yu, W. Yuan, X. Yue, S. Zaehle, N. Zeng, and J. Zeng, “Global carbon budget 2024,” *Earth System Science Data*, vol. 17, pp. 965–1039, 2025.
- [2] E. Ranzi, T. Faravelli, and F. Manenti, “Pyrolysis, gasification, and combustion of solid fuels,” in *Advances in chemical engineering*. Elsevier, 2016, vol. 49, pp. 1–94.
- [3] K. Hadi, R. Ichimura, G. Hashimoto, Y. Xia, N. Hashimoto, and O. Fujita, “Effect of fuel ratio of coal on the turbulent flame speed of ammonia/coal particle cloud co-combustion at atmospheric pressure,” *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 38, no. 3, pp. 4131–4139, 2021.

- [4] M. Liu, S. Chen, H. Zhu, Z. Zhou, and J. Xu, “Numerical investigation of ammonia/coal co-combustion in a low nox swirl burner,” *Energy*, vol. 282, p. 128358, 2023.
- [5] T. Chae, W. Sim, J. W. Lee, W. Yang, S. Baek, and K. Park, “An experimental study on optimization of ammonia co-firing in an 80kwth pulverized coal combustion system,” *Fuel*, vol. 380, p. 132740, 2025.
- [6] A. Arriagada Romero, M. G. Toledo, R. E. Hayes, and P. A. Nikrityuk, “Modeling of a moving reacting carbon char particle using macropore-resolved and porous media approaches,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 63, no. 47, pp. 20 531–20 543, 2024.
- [7] L. Li, R. Zhang, Y. Zhang, and H. Zhang, “Burning ammonia with methane blending in an air-staged porous media burner,” *Fuel*, vol. 387, p. 134385, 2025.
- [8] B. Liu, K. Wang, Z. Kang, L. Xu, X. Wang, W. Chen, and X. She, “Combustion performance optimization and nox control in an nh₃/o₂ micro-combustor with porous medium,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 101, pp. 1136–1148, 2025.
- [9] C. L. Altamirano, “El carbón, ¿garantía del futuro energético?” *Enseñanza de las Ciencias de la Tierra*, vol. 16, no. 3, pp. 229–238, 2008.
- [10] X. Zhu, J. Du, Z. Yu, Y.-B. Cheng, and Y. Wang, “NO_x emission and control in ammonia combustion: State-of-the-art review and future perspectives,” *Energy & Fuels*, vol. 38, no. 1, pp. 43–60, 2024.
- [11] M. Asif, S. S. Bibi, S. Ahmed, M. Irshad, M. S. Hussain, H. Zeb, M. K. Khan, and J. Kim, “Recent advances in green hydrogen production, storage and commercial-scale use via catalytic ammonia cracking,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 473, p. 145381, 2023.
- [12] I. A. Makaryan, I. V. Sedov, C. Munoz-Herrera, M. Toledo, and E. A. Salgansky, “Combustion of ammonia-blended fuels in porous media burners, with storage and distribution implications: A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 220, p. 115884, 2025.
- [13] M. Aziz, F. B. Juangsa, A. R. Irhamna, A. R. Irsyad, H. Hariana, and A. Darmawan,

- “Ammonia utilization technology for thermal power generation: A review,” *Journal of the Energy Institute*, vol. 111, p. 101365, 2023.
- [14] World Meteorological Organization, “State of the global climate 2024,” WMO, Tech. Rep. WMO-No. 1368, March 2025.
- [15] Naciones Unidas, “Acuerdo de París,” 2015.
- [16] M. Khan, X. Sun, A. Zada, S. Azizi, M. I. A. Shah, J. A. Khan, A. H. Ragab, M. A. Taher, Q. Abbas, and C. Han, “Carbon dioxide, global boiling, and climate carnage, from generation to assimilation, photocatalytic conversion to renewable fuels, and mechanism,” *Science of the Total Environment*, vol. 965, p. 178629, 2025.
- [17] World Health Organization, “Ambient (outdoor) air pollution,” October 2024.
- [18] IPCC, “Climate change 2023: Synthesis report — summary for policymakers,” 2023.
- [19] International Energy Agency, “World energy investment 2025,” Paris, 2025.
- [20] International Energy Agency, “Coal mid-year update 2025,” Paris, 2025.
- [21] International Renewable Energy Agency and Ammonia Energy Association, “Innovation outlook: Renewable ammonia,” International Renewable Energy Agency, Tech. Rep., May 2022.
- [22] L. Ryan, “Ammonia’s potential role in a low-carbon economy,” Congressional Research Service, Washington, DC, Tech. Rep. IF12273, December 2022.
- [23] International Energy Agency, “The role of low-carbon fuels in the clean energy transitions of the power sector,” IEA, Paris, Tech. Rep., 2021.
- [24] BloombergNEF, “Japan’s ammonia-coal co-firing strategy: A costly approach to decarbonization,” BloombergNEF, Tech. Rep., September 2022.
- [25] República de Chile, “Ley n° 21.455: Marco de cambio climático,” Diario Oficial de la República de Chile, 2022.
- [26] Ministerio del Medio Ambiente de Chile, “Contribución determinada a nivel nacional (NDC) de Chile: Actualización 2025,” 2025.
- [27] Ministerio de Energía de Chile, “Plan de descarbonización (borrador para consulta

- pública),” Noviembre 2024.
- [28] Ministerio de Energía de Chile, “Estrategia nacional de hidrógeno verde,” 2020.
- [29] Ministerio de Energía de Chile, “Plan de acción de hidrógeno verde 2023–2030: Mapeo de acciones,” 2024.
- [30] N. García Bernal, “Plan de acción de hidrógeno verde 2023–2030: Principales lineamientos,” 2024.
- [31] Coordinador Eléctrico Nacional, “Reporte anual de desempeño del sistema eléctrico nacional,” 2025.
- [32] Guacolda Energía SpA and Subsidiary, “Earning report,” 2024.
- [33] Guacolda Energía SpA, “Compromisos y medidas medioambientales adoptadas por guacolda,” Huasco, Chile, 2024.
- [34] A. Williams, J. M. Jones, L. Ma, and M. Pourkashanian, “Pollutants from the combustion of solid biomass fuels,” *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 38, no. 2, pp. 113–137, 2012.
- [35] D. Vamvuka, “Overview of solid fuels combustion technologies,” *Handbook of Combustion: Online*, pp. 31–84, 2010.
- [36] M. Zevenhoven-Onderwater, J.-P. Blomquist, B.-J. Skrifvars, R. Backman, and M. Hupa, “The prediction of behaviour of ashes from five different solid fuels in fluidised bed combustion,” *Fuel*, vol. 79, no. 11, pp. 1353–1361, 2000.
- [37] E. Salgansky, V. Kislov, S. Glazov, and M. Salganskaya, “Formation of liquid products at the filtration combustion of solid fuels,” *Journal of Combustion*, vol. 2016, no. 1, p. 9637082, 2016.
- [38] B. Patel and B. Gami, “Biomass characterization and its use as solid fuel for combustion,” *Iranica journal of energy & environment*, vol. 3, no. 2, 2012.
- [39] R. H. Hurt, “Structure, properties, and reactivity of solid fuels,” in *Symposium (International) on Combustion*, vol. 27, no. 2. Elsevier, 1998, pp. 2887–2904.
- [40] E. Anthony, “Fluidized bed combustion of alternative solid fuels; status, successes and problems of the technology,” *Progress in Energy and Combustion Science*,

- vol. 21, no. 3, pp. 239–268, 1995.
- [41] C. Di Blasi, “Modeling and simulation of combustion processes of charring and non-charring solid fuels,” *Progress in energy and combustion science*, vol. 19, no. 1, pp. 71–104, 1993.
 - [42] L. S. Paraschiv, A. Serban, and S. Paraschiv, “Calculation of combustion air required for burning solid fuels (coal/biomass/solid waste) and analysis of flue gas composition,” *Energy Reports*, vol. 6, pp. 36–45, 2020.
 - [43] J. M. O’Keefe, A. Bechtel, K. Christanis, S. Dai, W. A. DiMichele, C. F. Eble, J. S. Esterle, M. Mastalerz, A. L. Raymond, B. V. Valentim *et al.*, “On the fundamental difference between coal rank and coal type,” *International Journal of Coal Geology*, vol. 118, pp. 58–87, 2013.
 - [44] Y. Tan, Z. Pan, J. Liu, F. Zhou, L. D. Connell, W. Sun, and A. Haque, “Experimental study of impact of anisotropy and heterogeneity on gas flow in coal. part ii: Permeability,” *Fuel*, vol. 230, pp. 397–409, 2018.
 - [45] J. Wang, Z. Wang, and S. Yang, “A coupled macro-and meso-mechanical model for heterogeneous coal,” *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, vol. 94, pp. 64–81, 2017.
 - [46] J. G. Speight, *Handbook of coal analysis*. John Wiley & Sons, 2015.
 - [47] U.S. Energy Information Administration, “Energy explained: Coal,” <https://www.eia.gov/energyexplained/coal/>, 2025.
 - [48] R. H. Matjie, D. French, C. R. Ward, P. C. Pistorius, and Z. Li, “Behaviour of coal mineral matter in sintering and slagging of ash during the gasification process,” *Fuel Processing Technology*, vol. 92, no. 8, pp. 1426–1433, 2011.
 - [49] A. Standard, “D388-05 in classification of coals by rank, astm international, west conshohocken, pa 19428-2959,” *United States*, 2005.
 - [50] J. Liao, Q. Mo, C. Li, Y. Han, L. Chang, and W. Bao, “Classification of water forms in lignite and analysis of energy consumption on the drying processes by microwave and fixed bed,” *Fuel*, vol. 253, pp. 580–587, 2019.
 - [51] R. Khatami and Y. A. Levendis, “An overview of coal rank influence on ignition and

- combustion phenomena at the particle level,” *Combustion and Flame*, vol. 164, pp. 22–34, 2016.
- [52] T. H. Fletcher, J. Ma, J. R. Rigby, A. L. Brown, and B. W. Webb, “Soot in coal combustion systems,” *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 23, no. 3, pp. 283–301, 1997.
- [53] R. Hurt, J.-K. Sun, and M. Lunden, “A kinetic model of carbon burnout in pulverized coal combustion,” *Combustion and flame*, vol. 113, no. 1-2, pp. 181–197, 1998.
- [54] I. Smith, “The combustion rates of coal chars: a review,” in *Symposium (International) on combustion*, vol. 19, no. 1. Elsevier, 1982, pp. 1045–1065.
- [55] J. Wendt, “Fundamental coal combustion mechanisms and pollutant formation in furnaces,” *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 6, no. 2, pp. 201–222, 1980.
- [56] A. Harding, S. Brown, and K. Thomas, “Release of no from the combustion of coal chars,” *Combustion and Flame*, vol. 107, no. 4, pp. 336–350, 1996.
- [57] Y. Li and W. Fan, “Effect of char gasification on nox formation process in the deep air-staged combustion in a 20 kw down flame furnace,” *Applied Energy*, vol. 164, pp. 258–267, 2016.
- [58] Y. Hu, S. Naito, N. Kobayashi, and M. Hasatani, “Co₂, nox and so₂ emissions from the combustion of coal with high oxygen concentration gases,” *Fuel*, vol. 79, no. 15, pp. 1925–1932, 2000.
- [59] P. Basu, “Combustion of coal in circulating fluidized-bed boilers: a review,” *Chemical Engineering Science*, vol. 54, no. 22, pp. 5547–5557, 1999.
- [60] S. G. Sahu, N. Chakraborty, and P. Sarkar, “Coal–biomass co-combustion: An overview,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 39, pp. 575–586, 2014.
- [61] Y. Shen, B. Guo, A. Yu, and P. Zulli, “A three-dimensional numerical study of the combustion of coal blends in blast furnace,” *Fuel*, vol. 88, no. 2, pp. 255–263, 2009.
- [62] A. Valera-Medina, F. Amer-Hatem, A. K. Azad, I. C. Dedoussi, M. de Joannon, R. X. Fernandes, P. Glarborg, H. Hashemi, X. He, S. Mashruk, J. McGowan, C. Mounaim-Rouselle, A. Ortiz-Prado, A. Ortiz-Valera, I. Rossetti, B. Shu,

- M. Yehia, H. Xiao, and M. Costa, “Review on ammonia as a potential fuel: From synthesis to economics,” *Energy & Fuels*, vol. 35, no. 9, pp. 6964–7029, 2021.
- [63] T. F. Guiberti, G. Pezzella, A. Hayakawa, and S. M. Sarathy, “Mini review of ammonia for power and propulsion: Advances and perspectives,” *Energy & Fuels*, vol. 37, no. 17, pp. 14 538–14 555, 2023.
- [64] M. Biebl, J. Leicher, A. Giese, and C. Wieland, “A comprehensive study of non-premixed combustion of ammonia and its blends: Flame stability and emission reduction,” *Fuel*, vol. 386, p. 134501, 2025.
- [65] H. Mikulčić, J. Baleta, X. Wang, J. Wang, F. Qi, and F. Wang, “Numerical simulation of ammonia/methane/air combustion using reduced chemical kinetics models,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 15, pp. 23 548–23 563, 2021.
- [66] I. Lucentini, X. Garcia, X. Vendrell, and J. Llorca, “Review of the decomposition of ammonia to generate hydrogen,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 60, no. 37, pp. 18 560–18 611, 2021.
- [67] B.-H. Lee, Y.-H. Bae, S.-H. Cho, G.-M. Kim, and C.-H. Jeon, “Comprehensive technical review for fundamental characteristics and application of nh₃ co-firing with coal,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 474, p. 145587, 2023.
- [68] Q. Wang, Z. Hu, W. Shao, Z. Wang, H. Liu, X. Li, and D. Cui, “The present situation, challenges, and prospects of the application of ammonia–coal co-firing technology in power plant boilers,” *Journal of the Energy Institute*, vol. 113, p. 101531, 2024.
- [69] H. Liu, H. Zhang, C. Wang, T. Si, C. Zou, and L. Xu, “Effect of ammonia blending on the emission behavior of nox during coal combustion: A global meta-analysis,” *Journal of the Energy Institute*, p. 102182, 2025.
- [70] Z. Wang, Z. Jia, C. Zhao, Y. Xiao, S. Feng, and H. Chu, “Effect of ammonia on the characteristics of coal combustion,” *Journal of the Energy Institute*, vol. 109, p. 101275, 2023.
- [71] P. Chen, X. Li, H. Wang, M. Gu, K. Luo, and J. Fan, “Study on fuel-n conversion mechanism of ammonia-coal co-firing at different combustion stages,” *Journal of the Energy Institute*, vol. 117, p. 101829, 2024.

- [72] D. Hong, L. Yuan, and C. Wang, “The influence of nh₃ on coal combustion kinetics during coal/nh₃ cocombustion: Experiments and reaxff md simulations,” *Energy & Fuels*, vol. 38, no. 10, pp. 9120–9129, 2024.
- [73] L. Dai, Y. Hou, C. Wang, Y. Chen, Z. Jia, and D. Che, “Numerical modeling of a coal/ammonia co-fired fluidized bed: Control and kinetics analysis of nitrogen oxides emissions,” *Journal of the Energy Institute*, vol. 117, p. 101777, 2024.
- [74] T. Li, L. Li, C. Liu, H. Liu, G. Sun, N. Ding, D. Lu, and L. Duan, “Investigating combustion efficiency and nox emission reduction in fluidized bed ammonia-coal co-firing,” *Combustion and Flame*, vol. 270, p. 113735, 2024.
- [75] J. Zhang, T. Ito, H. Ishii, S. Ishihara, and T. Fujimori, “Numerical investigation on ammonia co-firing in a pulverized coal combustion facility: Effect of ammonia co-firing ratio,” *Fuel*, vol. 267, p. 117166, 2020.
- [76] X. Wang, W. Fan, J. Chen, and H. Zhang, “Experimental study and kinetic analysis of no emission characteristics in ammonia/coal co-firing process with different ammonia injection methods,” *Journal of the Energy Institute*, vol. 114, p. 101609, 2024.
- [77] J. S. Cardoso, V. Silva, D. Eusébio, L. A. Tarelho, M. J. Hall, and A. G. Dana, “Numerical modelling of ammonia-coal co-firing in a pilot-scale fluidized bed reactor: Influence of ammonia addition for emissions control,” *Energy Conversion and Management*, vol. 254, p. 115226, 2022.
- [78] Q. Lyu, R. Wang, Y. Du, and Y. Liu, “Numerical study on coal/ammonia co-firing in a 600 mw utility boiler,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 48, no. 45, pp. 17 293–17 310, 2023.
- [79] Y. Kuang, D. Han, Z. Xu, Y. Wang, and C. Wang, “Numerical study on combustion characteristics of ammonia mixture under different combustion modes,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 54, pp. 1403–1409, 2024.
- [80] C. Tong, Z. Chen, J. Cao, L. Zhu, Q. Liu, and Q. Xie, “Numerical simulation and optimization for the desulfurization performance inside a burner with mixed ammonia/coal combustion: a case study,” *Fuel*, vol. 392, p. 134786, 2025.
- [81] M. Cui, X. Liang, Y. Di, F. Niu, and S. Wang, “Study on the effect of ammonia

- mixing ratio on process of ammonia and coal co-combustion,” *Journal of the Energy Institute*, vol. 120, p. 102040, 2025.
- [82] L. Lei, X. Liu, J. Jin, Y. Xu, and M. Xu, “Effects of ammonia and coal interactions on no and co formation mechanisms during coal–ammonia co-combustion,” *Energy & Fuels*, 2025.
- [83] L. Dai, C. Wang, Y. Hou, G. Ma, Y. Chen, A. Hurera, L. Zhou, and D. Che, “Chemical kinetics simulation on nitrogen migration characteristics during co-combustion of ammonia and coal under deeply fuel-air multistage conditions,” *Fuel*, vol. 376, p. 132726, 2024.
- [84] A. P. Aldushin, A. G. Merzhanov, and B. Seplyarskii, “Theory of filtration combustion of metals,” *Combustion, Explosion and Shock Waves*, vol. 12, no. 3, pp. 285–294, 1976.
- [85] M. Blinderman and A. Klimenko, “Theory of reverse combustion linking,” *Combustion and flame*, vol. 150, no. 3, pp. 232–245, 2007.
- [86] M. Blinderman, D. N. Saulov, and A. Y. Klimenko, “Forward and reverse combustion linking in underground coal gasification,” *Energy*, vol. 33, no. 3, pp. 446–454, 2008.
- [87] A. P. Aldushin, *Filtration Combustion*, 1st ed., 1996, pages 95–115. ISBN 9781600866456.
- [88] A. D. Lebedev, G. S. Sukhov, and L. P. Yarin, “Theory of filtration combustion,” *Combustion, Explosion and Shock Waves*, vol. 13, no. 1, pp. 7–11, 1977.
- [89] A. P. Aldushin, B. S. Seplyarskii, and K. G. Shkadinskii, “Theory of filtrational combustion,” *Combustion, Explosion and Shock Waves*, vol. 16, no. 1, pp. 33–40, 1980.
- [90] C. Lu and Y. C. Yortsos, “Pattern formation in reverse filtration combustion,” *Physical Review E—Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, vol. 72, no. 3, p. 036201, 2005.
- [91] D. Schult, A. Bayliss, and B. Matkowsky, “Traveling waves in natural counterflow filtration combustion and their stability,” *SIAM Journal on Applied Mathematics*, vol. 58, no. 3, pp. 806–852, 1998.

- [92] F. Weinberg, “Combustion temperatures: the future?” *Nature*, vol. 233, no. 5317, pp. 239–241, 1971.
- [93] D. Hardesty and F. Weinberg, “Burners producing large excess enthalpies,” *Combustion Science and Technology*, vol. 8, no. 5-6, pp. 201–214, 1973.
- [94] R. Slimane, F. Lau, M. Khinkis, J. Bingue, A. Saveliev, and L. Kennedy, “Conversion of hydrogen sulfide to hydrogen by superadiabatic partial oxidation: thermodynamic consideration,” *International journal of hydrogen energy*, vol. 29, no. 14, pp. 1471–1477, 2004.
- [95] K. Dobrego, N. Gnesdilov, S. Lee, and H. Choi, “Overall chemical kinetics model for partial oxidation of methane in inert porous media,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 144, no. 1, pp. 79–87, 2008.
- [96] J. Bingue, A. Saveliev, and L. A. Kennedy, “Optimization of hydrogen production by filtration combustion of methane by oxygen enrichment and depletion,” *International journal of hydrogen energy*, vol. 29, no. 13, pp. 1365–1370, 2004.
- [97] L. A. Kennedy, J. P. Bingue, A. V. Saveliev, A. Fridman, and S. I. Foutko, “Chemical structures of methane-air filtration combustion waves for fuel-lean and fuel-rich conditions,” *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 28, no. 1, pp. 1431–1438, 2000.
- [98] M. A. Mujeebu, M. Z. Abdullah, M. Z. Abu Bakar, A. A. Mohamad, R. M. N. Muhad, and M. K. Abdullah, “Combustion in porous media and its applications – a comprehensive survey,” *Journal of Environmental Management*, vol. 90, no. 8, pp. 2287–2312, 2009.
- [99] J. Howell, M. Hall, and J. L. Ellzey, “Combustion of hydrocarbon fuels within porous inert media,” *Progress in energy and combustion science*, vol. 22, no. 2, pp. 121–145, 1996.
- [100] M. Toledo and C. Rosales, “Hybrid filtration combustion,” *Hydrogen Energy – Challenges and Perspectives*, vol. 10, 2012.
- [101] E. Salganskii, V. Fursov, S. Glazov, M. Salganskaya, and G. Manelis, “Model of vapor—air gasification of a solid fuel in a filtration mode,” *Combustion, Explosion and Shock Waves*, vol. 42, no. 1, pp. 55–62, 2006.

- [102] I. Amelin, E. Salgansky, N. Volkova, A. Zholudev, A. Alekseev, E. Polianczyk, and G. Manelis, “Parametric domain of the stationary filtration combustion wave in the charge with a low carbon content,” *Russian Chemical Bulletin*, vol. 60, no. 6, pp. 1150–1157, 2011.
- [103] M. R. Henneke and J. L. Ellzey, “Modeling of filtration combustion in a packed bed,” *Combustion and flame*, vol. 117, no. 4, pp. 832–840, 1999.
- [104] E. Salgansky, V. M. Kislov, S. Glazov, A. F. Zholudev, and G. B. Manelis, “Filtration combustion of a carbon-inert material system in the regime with superadiabatic heating,” *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, vol. 44, no. 3, pp. 273–280, 2008.
- [105] A. Aldushin and B. S. Braverman, “Hydrodynamic instability of filtration combustion wave.” in *Doklady Physical Chemistry*, vol. 427, no. 1, 2009.
- [106] S. V. Glazov, V. M. Kislov, E. A. Salgansky, O. S. Rabinovich, A. I. Malinouski, M. V. Salganskaya, E. N. Pilipenko, and Y. Y. Kolesnikova, “Effect of local rearrangements in the particle bed on the stability of filtration combustion of solid fuel,” *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 108, pp. 1602–1609, 2017.
- [107] A. Y. Zaichenko, A. Zhirnov, G. Manelis, E. Polianchik, and A. Zholudev, “Filtration combustion front stabilization,” in *Doklady Chemistry*, vol. 418, no. 2. SP MAIK Nauka/Interperiodica Dordrecht, 2008, pp. 37–39.
- [108] D. Podlesniy, A. Y. Zaichenko, E. Salgansky, and M. Salganskaya, “Stability of the front of filtration combustion of bidisperse fuel mixture in an inclined rotating gas generator,” *Russian Journal of Applied Chemistry*, vol. 90, no. 11, pp. 1783–1788, 2017.
- [109] V. Levin and N. Lutsenko, “Two-dimensional gas flows under heterogeneous combustion of solid porous media,” in *Doklady Physics*, vol. 62, no. 9. Springer, 2017, pp. 425–429.
- [110] G. B. Manelis, S. Glazov, E. Salgansky, and D. B. Lempert, “Autowave processes in the filtration combustion in counterflow systems,” *Russian Chemical Reviews*, vol. 81, no. 9, p. 855, 2012.
- [111] M. Toledo, E. Vergara, and A. V. Saveliev, “Syngas production in hybrid filtration

- combustion,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 6, pp. 3907–3912, 2011.
- [112] T. M. Toledo, S. K. Araus, and A. D. Vasconcelo, “Syngas production from coal in presence of steam using filtration combustion,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 19, pp. 6340–6345, 2015.
- [113] M. Salganskaya, S. Glazov, E. Salganskii, V. Kislov, A. Zholudev, and G. Manelis, “Filtration combustion of humid fuels,” *Russian Journal of Physical Chemistry B, Focus on Physics*, vol. 2, no. 1, pp. 71–76, 2008.
- [114] M. Toledo, A. Arriagada, N. Ripoll, E. A. Salgansky, and M. A. Mujeebu, “Hydrogen and syngas production by hybrid filtration combustion: Progress and challenges,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 177, p. 113213, 2023.
- [115] M. G. Toledo, K. S. Utria, F. A. González, J. P. Zuñiga, and A. V. Saveliev, “Hybrid filtration combustion of natural gas and coal,” *International journal of hydrogen energy*, vol. 37, no. 8, pp. 6942–6948, 2012.
- [116] T. M. Toledo, S. K. Araus, and A. D. Vasconcelo, “Syngas production from coal in presence of steam using filtration combustion,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 19, pp. 6340–6345, 2015.
- [117] G. Astorga, J. Márquez, F. Kerrigan, F. Guerrero, and M. Toledo, “Hydrogen and syngas production from gasification of solid fuels in a reciprocating porous media reactor,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 97, pp. 1241–1248, 2025.
- [118] A. Arriagada, R. Mena, N. Ripoll, R. E. Hayes, P. A. Nikrityuk, and M. Toledo, “Solar-driven gasification for syngas production at low temperatures using a rotary hybrid porous media reactor,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 495, p. 153011, 2024.
- [119] A. A. Romero, M. Toledo, R. E. Hayes, D. Pashchenko, and P. A. Nikrityuk, “Verification of a porous media model for the partial oxidation of a chemically reacting fixed-bed,” *Fuel*, vol. 375, p. 132582, 2024.
- [120] A. Arriagada, M. Toledo, R. E. Hayes, and P. A. Nikrityuk, “3d study of a chemically reacting fixed-bed under gasification conditions for non-porous char: Laminar flow,” *Journal of the Energy Institute*, vol. 112, p. 101489, 2024.

- [121] I. A. Makaryan, I. V. Sedov, C. Munoz-Herrera, M. Toledo, and E. A. Salgansky, “Combustion of ammonia-blended fuels in porous media burners, with storage and distribution implications: A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 220, p. 115884, 2025.
- [122] H. Nozari, G. Karaca, O. Tuncer, and A. Karabeyoglu, “Porous medium based burner for efficient and clean combustion of ammonia–hydrogen–air systems,” *International journal of hydrogen energy*, vol. 42, no. 21, pp. 14 775–14 785, 2017.
- [123] G. B. Ariemma, G. Sorrentino, R. Ragucci, M. de Joannon, and P. Sabia, “Ammonia/methane combustion: stability and nox emissions,” *Combustion and Flame*, vol. 241, p. 112071, 2022.
- [124] H. Zhang, J. Zhou, J. Du, Z. Yu, X. Liang, Y.-B. Cheng, and Y. Wang, “Ammonia-methane flames stabilized in an ordered porous media burner,” *Energy & Fuels*, vol. 39, no. 13, pp. 6654–6670, 2025.
- [125] G. Vignat, T. Zirwes, É. Boigné, and M. Ihme, “Experimental demonstration of a two-stage porous media burner for low-emission ammonia combustion,” *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 40, no. 1-4, p. 105491, 2024.
- [126] G. Vignat, B. Akoush, E. R. Toro, E. Boigné, and M. Ihme, “Combustion of lean ammonia-hydrogen fuel blends in a porous media burner,” *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 39, no. 4, pp. 4195–4204, 2023.
- [127] D. Chen, J. Li, X. Li, L. Deng, Z. He, H. Huang, and N. Kobayashi, “Study on combustion characteristics of hydrogen addition on ammonia flame at a porous burner,” *Energy*, vol. 263, p. 125613, 2023.
- [128] Y. Kang, X. Xu, L. Tan, X. Huang, Y. Zhang, T. Zeng, J. Luo, and X. Lu, “Combustion mechanism of ammonia and ammonia-hydrogen mixtures in the intensely turbulent jet mixing layer under the spontaneous ignition condition,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 59, pp. 1335–1351, 2024.
- [129] Z. Guo, Z. Sun, N. Zhang, X. Cao, and M. Ding, “Mean porosity variations in packed bed of monosized spheres with small tube-to-particle diameter ratios,” *Powder Technology*, vol. 354, pp. 842–853, 2019.
- [130] M. A. Mujeebu, M. Z. Abdullah, M. A. Bakar, A. Mohamad, R. Muhad, and M. Ab-

- dullah, “Combustion in porous media and its applications—a comprehensive survey,” *Journal of environmental management*, vol. 90, no. 8, pp. 2287–2312, 2009.
- [131] M. A. Mujeebu, M. Z. Abdullah, A. Mohamad, and M. A. Bakar, “Trends in modeling of porous media combustion,” *Progress in Energy and Combustion science*, vol. 36, no. 6, pp. 627–650, 2010.
- [132] M. Toledo, A. Arriagada, N. Ripoll, E. A. Salgansky, and M. A. Mujeebu, “Hydrogen and syngas production by hybrid filtration combustion: Progress and challenges,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 177, p. 113213, 2023.
- [133] W. Jin, F. Si, Y. Cao, C. Yu, and J. Wang, “Numerical research on ammonia-coal co-firing in a 1050 mw coal-fired utility boiler under ultra-low load: Effects of ammonia ratio and air staging condition,” *Applied Thermal Engineering*, vol. 233, p. 121100, 2023.
- [134] C. B. Nguyen, J. Scherer, M. Hartwich, and A. Richter, “The morphology evolution of char particles during conversion processes,” *Combustion and Flame*, vol. 226, pp. 117–128, 2021.
- [135] S. Kriebitzsch and A. Richter, “Les simulation of char particle gasification at reynolds numbers up to 1000,” *Combustion and Flame*, vol. 211, pp. 185–194, 2020.
- [136] S. Ergun, “Fluid flow through packed columns,” *Chemical Engineering Progress*, vol. 48, no. 2, pp. 89–94, 1952.
- [137] L. Shen and Z. Chen, “Critical review of the impact of tortuosity on diffusion,” *Chemical Engineering Science*, vol. 62, no. 14, pp. 3748–3755, 2007.
- [138] R. E. Hayes and J. P. Mmbaga, *Introduction to Chemical Reactor Analysis*, 2nd ed. Boca Raton, Florida: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2012.
- [139] E. N. Fuller, P. D. Schettler, and J. C. Giddings, “New method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients,” *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 58, no. 5, pp. 18–27, 1966.
- [140] ANSYS, Inc., *ANSYS Fluent Theory Guide, Release 2022 R2*, Canonsburg, PA, USA, 2022.
- [141] ANSYS Inc., *ANSYS-FLUENTTM V2022R2 – Commercially available CFD softwa-*

- re package based on the Finite Volume method*, Southpointe, 275 Technology Drive, Canonsburg, PA 15317, U.S.A., 2022.
- [142] R. J. Kee, M. E. Coltrin, and P. Glarborg, *Chemically reacting flow: theory and practice*. John Wiley & Sons, 2005.
- [143] P. Ma, Q. Huang, T. Si, Y. Yang, and S. Li, “Experimental investigation of nox emission and ash-related issues in ammonia/coal/biomass co-combustion in a 25-kw down-fired furnace,” *Proceedings of the combustion institute*, vol. 39, no. 3, pp. 3467–3477, 2023.
- [144] J. Tan, Y. He, R. Zhu, Y. Zhu, and Z. Wang, “Experimental study on co-firing characteristics of ammonia with pulverized coal in a staged combustion drop tube furnace,” *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 39, no. 3, pp. 3217–3225, 2023.
- [145] P. Ma, Q. Huang, Z. Wu, T. Si, Z. Lv, and S. Li, “Comprehensive effect of the coal rank and particle size on ammonia/coal stream ignition,” *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 40, no. 1-4, p. 105464, 2024.

Anexos

A Resultados previos con llama libre

A.1 Resultados experimentales

A continuación, se presentan los perfiles de temperatura obtenidos para diferentes números de Reynolds.

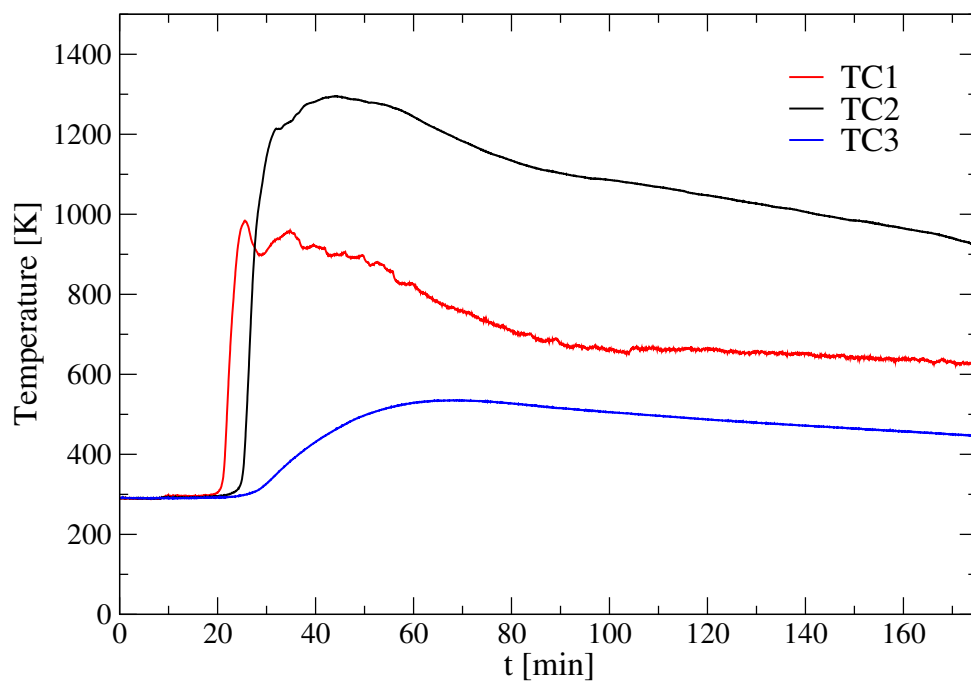


Figura A.1: Perfil de temperatura para $Re = 25$.

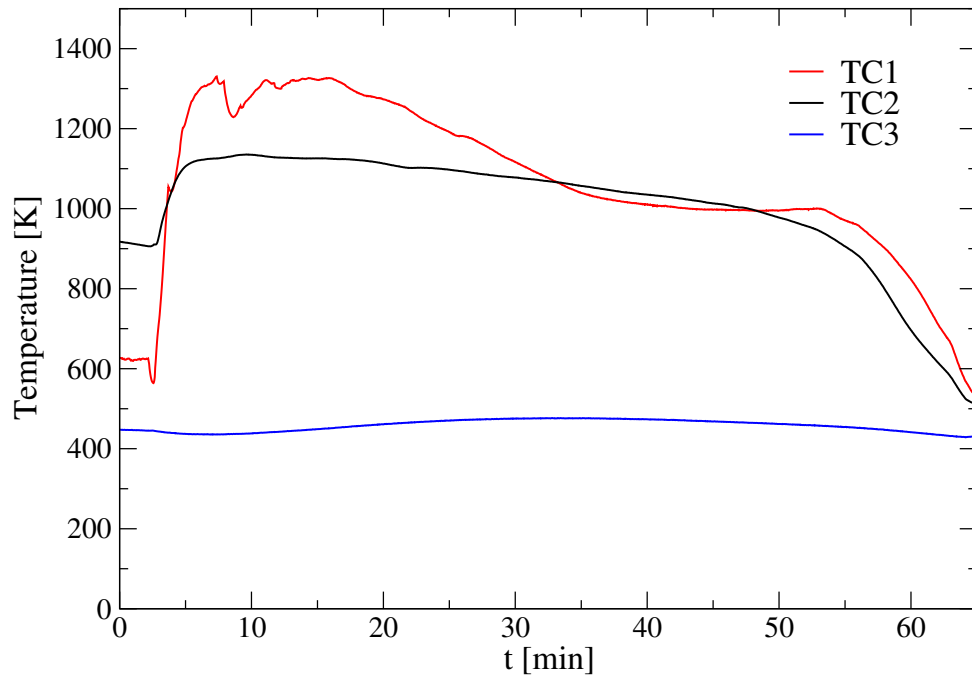


Figura A.2: Perfil de temperatura para $Re = 40$.

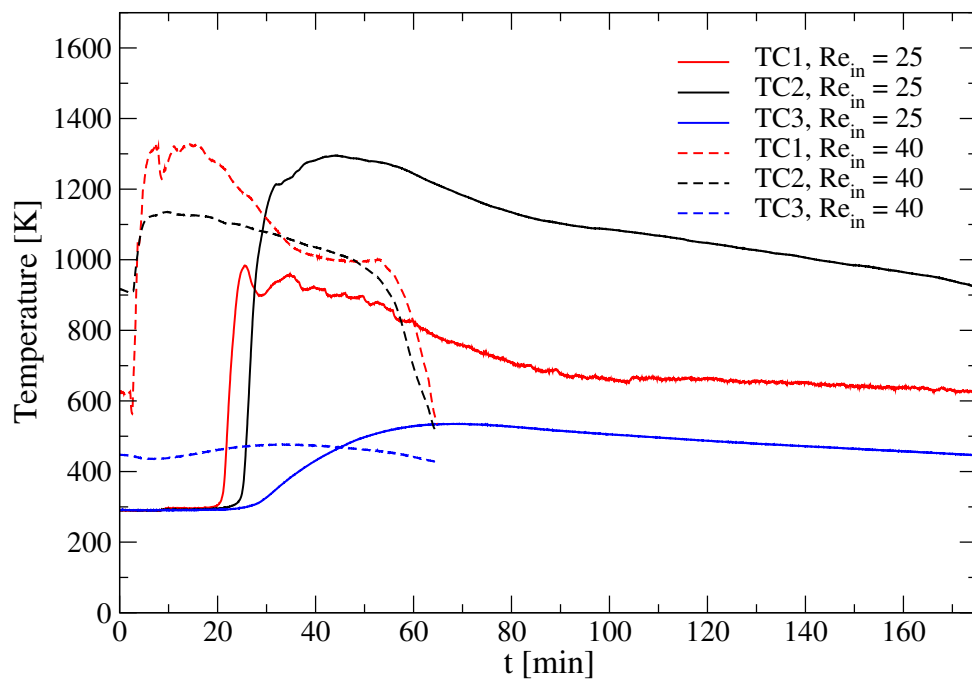


Figura A.3: Comparación de perfiles de temperatura para $Re = 25$ y $Re = 40$.

B Perfiles térmicos complementarios

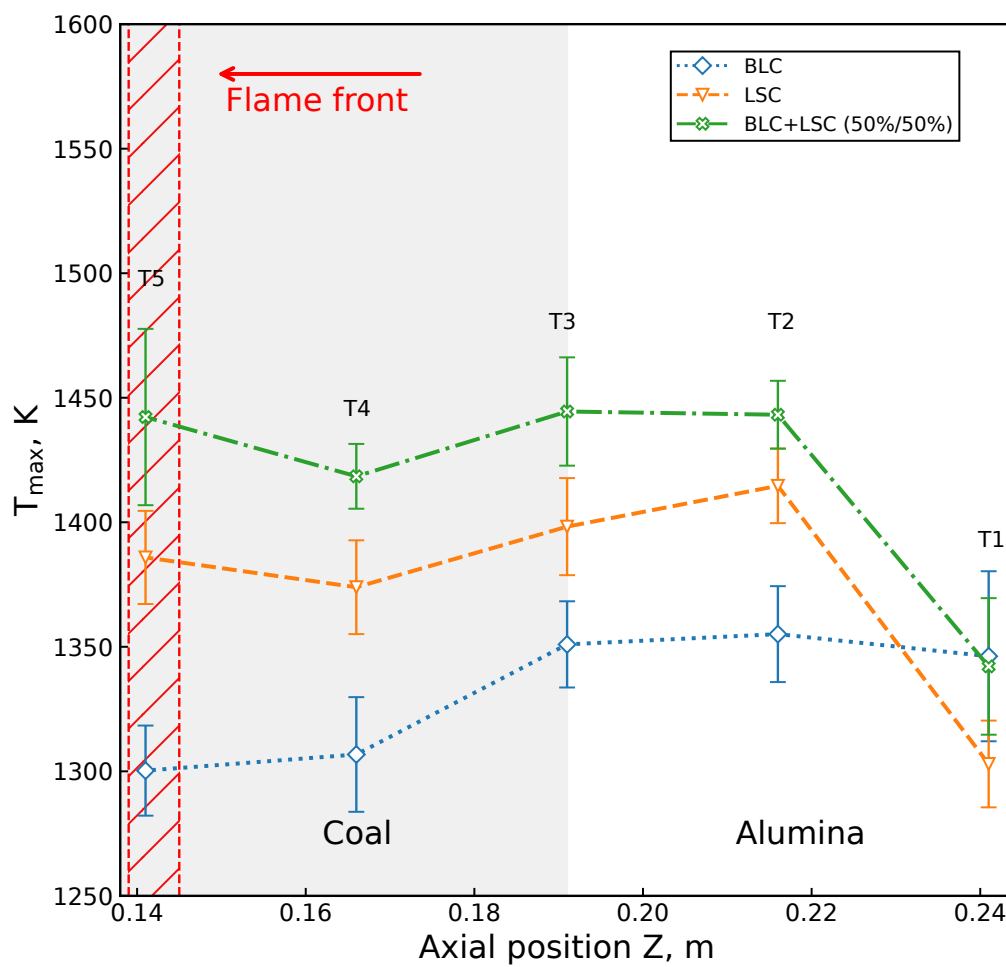


Figura B.1: Temperatura máxima registrada en cada posición axial durante la etapa de co-combustión NH_3 -carbón para las configuraciones con zona reactiva compuesta únicamente por carbón.

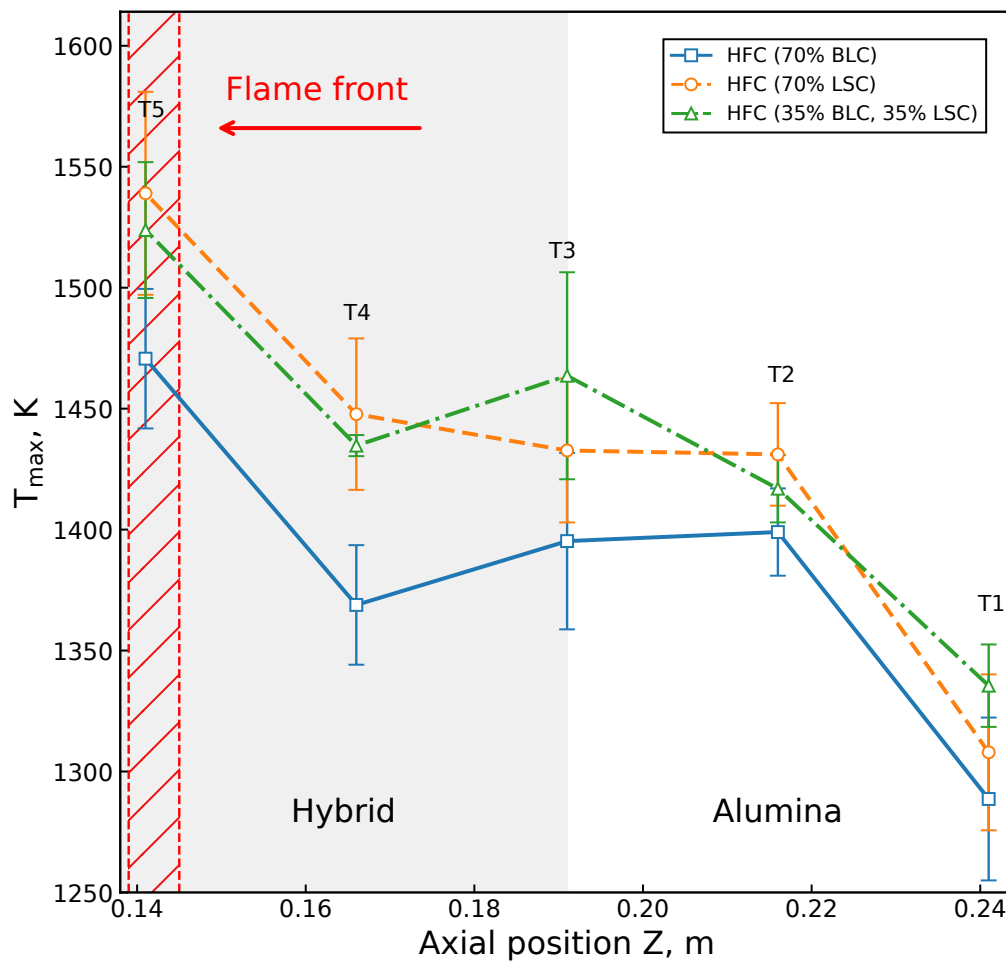


Figura B.2: Temperatura máxima registrada en cada posición axial durante la etapa de co-combustión NH_3 -carbón para las configuraciones híbridas HFC.

C Configuración numérica detallada

Las simulaciones numéricas fueron desarrolladas mediante el software comercial ANSYS Fluent 2024 R2, empleando el método de volúmenes finitos para resolver el problema de transferencia de calor y masa acoplado con reacciones químicas homogéneas y heterogéneas en un reactor de medio poroso híbrido. La construcción de la geometría se llevó a cabo en ANSYS DesignModeler, dentro del entorno de ANSYS Workbench, mientras que la discretización espacial y la configuración física del modelo fueron implementadas posteriormente en los módulos Mesh y Setup.

Con el propósito de reducir el costo computacional y, al mismo tiempo, conservar las características esenciales del fenómeno físico, se adoptó una representación bidimensional

axisimétrica del reactor. La geometría se construyó a partir de tres secciones rectangulares, correspondientes a la entrada, la zona de reacción y la salida. La primera sección posee un largo de 116 mm, la segunda de 75 mm y la tercera de 85 mm, obteniéndose una longitud total de 276 mm. Debido a la condición de axisimetría, el ancho del dominio se fijó en 24 mm, valor que corresponde al radio del reactor, cuyo diámetro interno total fue de 48 mm. La primera y la última sección representan regiones rellenas con medio poroso inerte, mientras que la sección central corresponde a la zona donde tiene lugar la co-combustión entre el carbón y el amoníaco.

Una vez definidos los sketches de cada sección, se generaron las superficies asociadas en DesignModeler y posteriormente se unificaron mediante la opción *Form New Part*, con el fin de mantener las tres regiones como partes diferenciadas de un mismo dominio computacional. Esta estrategia permitió identificar con claridad las distintas zonas físicas del reactor, así como las fronteras relevantes del problema, incluyendo entrada, salida, pared, eje de axisimetría e interfaces entre regiones.

La malla del dominio se generó en el módulo Mesh, utilizando una estrategia tipo MultiZone Quad/Tri, adecuada para la geometría considerada. Adicionalmente, se aplicó refinamiento local en la vecindad de la pared y en la zona central reactiva, con el objetivo de mejorar la resolución de los gradientes de velocidad, presión, temperatura y fracciones másicas en las regiones de mayor actividad termoquímica, sin incrementar innecesariamente el número total de elementos en el resto del dominio. El refinamiento se concentró especialmente en las interfaces entre zonas y en la región reactiva.

En la etapa de configuración del solver se empleó un esquema *pressure-based*, con formulación de velocidad absoluta, régimen *steady* y dominio *2D axisymmetric*. Asimismo, se activó la ecuación de energía para considerar los efectos térmicos del proceso de co-combustión. Para la descripción del transporte de especies se activó el modelo *Species Transport*, habilitando tanto las reacciones volumétricas como las reacciones superficiales, estas últimas asociadas a la zona porosa reactiva. Adicionalmente, se seleccionó el modelo de radiación P-1, debido a su capacidad para representar la redistribución radiativa de calor en medios porosos reactivos.

Para el modelo viscoso se asumió régimen laminar, lo cual resulta coherente con el rango de velocidades superficiales y condiciones de operación del reactor. En la definición del material reactivo se incorporaron como especies principales del gas H_2O , O_2 , NO , H_2 , CO , CO_2 , NH_3 y N_2 , mientras que el carbón sólido se incorporó como especie sólida

asociada a la fase reactiva. Esta definición permitió representar las especies más relevantes involucradas en el proceso termoquímico analizado, tanto en la parte homogénea del gas como en las reacciones heterogéneas de superficie.

Las tres regiones fluidas del dominio fueron definidas como zonas porosas. Las regiones de entrada y salida, denominadas `zone_i` y `zone_iii`, se modelaron como zonas porosas inertes, mientras que la región central, denominada `co-combustion_`, se definió como zona porosa reactiva. Internamente, estas regiones quedaron asociadas a los identificadores de celda 8, 9 y 10, respectivamente, lo que permitió diferenciarlas dentro de las funciones definidas por el usuario.

La porosidad media del lecho se fijó en $\varepsilon = 0.3819275$, a partir de la geometría del reactor y del diámetro medio de partícula $d_p = 5.6$ mm. Con esta porosidad y utilizando expresiones tipo Ergun para medio empacado, se obtuvieron los coeficientes de resistencia del medio poroso. La resistencia viscosa se definió como

$$\frac{1}{\kappa} = 3.2798 \times 10^7 \text{ m}^{-2}$$

y la resistencia inercial como

$$C_2 = 6.9339 \times 10^3 \text{ m}^{-1}.$$

Ambos valores se impusieron de manera isotrópica en las tres regiones porosas del dominio.

En la zona central reactiva, las reacciones heterogéneas se representaron mediante el parámetro *surface-to-volume ratio*, denotado como S''' , el cual permite distribuir la reacción superficial dentro del volumen poroso. Durante la etapa de sensibilidad numérica se ensayaron valores distintos de S''' , con el fin de evaluar la influencia de la intensidad de reacción superficial sobre la estructura térmica y composicional del reactor.

Para el cierre de propiedades efectivas del medio poroso se implementaron funciones definidas por el usuario (*User Defined Functions*, UDFs). En particular, se desarrolló una UDF para la difusividad efectiva, otra para la conductividad térmica efectiva y una tercera para la porosidad radial.

Inicialmente se exploró la incorporación de una UDF para modelar la difusividad efectiva del medio poroso. En esta formulación, la difusividad binaria entre especies gaseosas se calculó mediante la correlación de Fuller, utilizando los volúmenes de difusión y masas molares correspondientes a H_2O , O_2 , NO , H_2 , CO , CO_2 , NH_3 y N_2 . A partir de estas difusividades binarias se estimó la difusividad multicomponente efectiva del gas. En formulaciones más avanzadas se evaluó, únicamente para la región central reactiva, una corrección tipo Bosanquet, combinando difusión molecular efectiva y difusión de Knudsen, con el objetivo de representar de mejor manera el transporte dentro del sólido carbonoso reactivo. Sin embargo, esta alternativa generó dificultades de implementación y robustez numérica, particularmente en la convergencia del sistema reactivo. En consecuencia, se optó finalmente por utilizar la formulación de difusión basada en *kinetic theory* disponible en ANSYS Fluent, la cual permitió mantener una descripción consistente del transporte difusivo dentro del esquema adoptado.

La conductividad térmica efectiva del medio poroso se implementó mediante una segunda UDF. En esta función se evaluó la contribución del gas de mezcla y de la fase sólida, utilizando una ley de mezcla del tipo

$$k_{\text{eff}} = \varepsilon k_g + (1 - \varepsilon)k_s,$$

aunque también se consideró, a nivel de sensibilidad, una formulación más simple del tipo

$$k_{\text{eff}} = \varepsilon k_g.$$

La porosidad radial se representó mediante una tercera UDF, utilizando una correlación radial en función de la coordenada r . De esta forma, la porosidad local $\varepsilon(r)$ se aplicó a las tres zonas porosas del dominio, permitiendo evaluar la influencia de la no uniformidad radial del lecho sobre la difusión, la conductividad térmica efectiva y la estructura del frente reactivo.

En cuanto al mecanismo cinético, se evaluaron distintos esquemas globales y semiglobales durante el desarrollo del modelo. La base del sistema consideró reacciones homogéneas de oxidación y gasificación en fase gas, junto con reacciones heterogéneas sobre la fase carbonosa en la región central reactiva. En configuraciones específicas también se incorporó

un bloque reducido de reacciones asociadas a la presencia de amoníaco y óxido nítrico. En la etapa de implementación numérica, las reacciones homogéneas fueron definidas como reacciones volumétricas, mientras que las heterogéneas se definieron como reacciones superficiales, siendo posteriormente distribuidas dentro de la zona porosa reactiva a través del parámetro S''' .

La condición de entrada se definió como *Velocity Inlet*, imponiendo una velocidad superficial calculada a partir de los caudales experimentales de alimentación. Para un flujo de 22.5 L min^{-1} de aire y 2.6 L min^{-1} de NH_3 , el caudal total fue de 25.1 L min^{-1} , equivalente a una velocidad superficial de entrada de $\vec{u}_{\text{in}} = 0.55 \text{ m s}^{-1}$

A partir de dicha mezcla se calcularon las fracciones másicas de entrada:

$$Y_{\text{O}_2} = 0.218, \quad Y_{\text{NH}_3} = 0.0639, \quad Y_{\text{N}_2} = 0.7181,$$

mientras que para las especies H_2O , NO , H_2 , CO y CO_2 se impuso valor nulo en la entrada. La temperatura de alimentación se fijó en 300 K .

La salida del reactor se definió como *Pressure Outlet*, con presión manométrica de referencia igual a 0 Pa . En caso de retroflujo, se especificaron condiciones de *backflow* compatibles con la mezcla gaseosa de trabajo. Las paredes externas del reactor se modelaron como fronteras sin reacción superficial, puesto que las reacciones heterogéneas no se impusieron sobre la pared del tubo, sino exclusivamente en la zona porosa reactiva mediante el parámetro S''' . Las paredes se mantuvieron sin flujo de especies y con tratamiento radiativo consistente con el modelo P-1.

La inicialización del dominio se realizó mediante *Standard Initialization*, calculando las variables iniciales a partir de la entrada. Con el fin de promover el encendido numérico de la zona reactiva, se aplicó posteriormente un *patch* térmico localizado en una franja de la región central, imponiendo una temperatura inicial del orden de 1300 K . Esta estrategia permitió establecer de manera controlada una región de activación térmica dentro del lecho sin imponer una temperatura elevada en todo el dominio.

Para el acoplamiento presión-velocidad se utilizó principalmente el algoritmo SIMPLE, aunque en pruebas complementarias también se evaluó el algoritmo Coupled con fines de robustez numérica. Los términos convectivos de momento, especies y energía fueron discretizados mediante el esquema *Second Order Upwind*.

Los factores de subrelajación se ajustaron de forma conservadora para mejorar la estabilidad del sistema reactivo. En particular, se utilizaron valores de 0.2 para presión, 1 para densidad y fuerzas volumétricas, 0.5 para momento, 0.6 para energía y 1 para la ecuación de radiación P-1. Para las especies gaseosas se adoptó un valor uniforme de 0.4, incluyendo H_2O , O_2 , NO , H_2 , CO , CO_2 y NH_3 . Esta configuración permitió mantener una evolución numéricamente estable durante el proceso iterativo.

El criterio de convergencia se definió mediante residuales absolutos, adoptando un umbral de 10^{-4} para continuidad, velocidades, energía, radiación y la mayoría de las especies gaseosas, y de 10^{-5} para NH_3 . Bajo estos criterios, las simulaciones alcanzaron convergencia numérica, lo cual fue verificado además mediante la estabilización de variables macroscópicas de interés, tales como la temperatura máxima del reactor y las fracciones másicas de salida.

En conjunto, esta configuración permitió establecer una base numérica consistente para estudiar el comportamiento térmico, fluidodinámico y químico del reactor bajo condiciones de co-combustión carbón–amoníaco en medio poroso. La formulación adoptada integra la representación del lecho mediante medio poroso equivalente, cierres efectivos de transferencia de masa y calor mediante UDFs, un tratamiento explícito de las reacciones heterogéneas en la zona reactiva y una descripción detallada de las condiciones de operación a la entrada y salida del sistema.