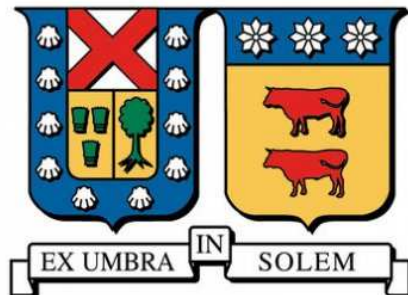


**UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA
VALPARAÍSO - CHILE**



**“MODELACIÓN NUMÉRICA DE LA PRODUCCIÓN
DE HIDRÓGENO Y GAS DE SÍNTESIS MEDIANTE
LA OXIDACIÓN PARCIAL DE PETRÓLEO PESADO
N°6”**

FELIPE ANDRÉS INFANTE MIRANDA

**MEMORIA DE TITULACIÓN PARA OPTAR AL GRADO
DE MAGISTER EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA
Y AL TÍTULO DE
INGENIERO CIVIL MECÁNICO**

**PROFESOR GUÍA: DR. ING. MARIO TOLEDO T.
PROFESOR CORREFERENTE: DR. ING. ROMAIN GERS
PROFESOR CORREFERENTE: PHD. FRANCISCO GRACIA C.**

MARZO 2015

AGRADECIMIENTOS

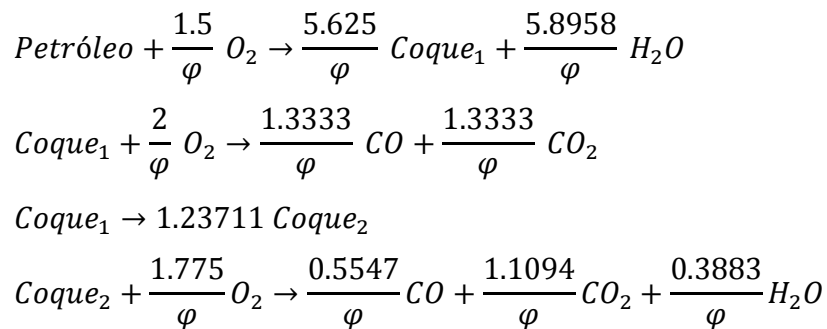
- A mis padres, quienes han sido el principal pilar en mi desarrollo personal y profesional, fomentándome a seguir este camino y preocupándose en cada momento
- A mi hermano, quién me enseñó a no ser conformista y siempre aspirar a más.
- A mi abuela que siempre se preocupa por mí.
- Al resto de mi familia que siempre me ha dado su apoyo en cada cosa que hago.
- A mi profesor guía Mario Toledo por darme la oportunidad de realizar este trabajo.
- A mis compañeros de carrera por brindarme una mano cuando la necesité.
- A todos los amigos que hice en toda esta etapa dentro de la Universidad, tanto por brindarme su apoyo como por entregarme gratos momentos.
- A mis amigos de toda la vida que siempre han estado conmigo por sobre todas las cosas.
- A mi abuelo Sergio (Q.E.P.D.) que estoy seguro debe estar orgulloso de la decisión que tomé en ese momento tan complicado.
- Al profesor Francisco Gracia por su apoyo en este trabajo.
- A CONICYT, que gracias al proyecto FONDECYT 1121188 denominado “Hydrogen and syngas production by partial oxidation of heavy fuel oil” fue posible realizar este trabajo.

DEDICATORIA

Este trabajo está dedicado a todas las personas que encuentren en él una fuente de conocimiento y que les permita avanzar en su desarrollo intelectual.

RESUMEN

En el marco del proyecto FONDECYT 1121188, el presente trabajo tiene la finalidad de formular un modelo de cinética de combustión de petróleo pesado acoplado al modelo de combustión en medios porosos inertes. De acuerdo a los variados esquemas de reacción revisados en la literatura, se presenta un esquema de reacción propuesto en este trabajo que varía en función de la razón de equivalencia (φ):



Se presenta el modelo matemático de la combustión en medios porosos inertes que considera las ecuaciones de conservación de energía, masa y especie química, el cual se acopla al esquema de reacción propuesto.

El modelo se resuelve mediante diferencias finitas utilizando el algoritmo *TDMA*, y para cada reacción se resuelve de acuerdo al perfil de temperaturas en serie y para la generación de hidrógeno se considera la *water gas shift reaction*.

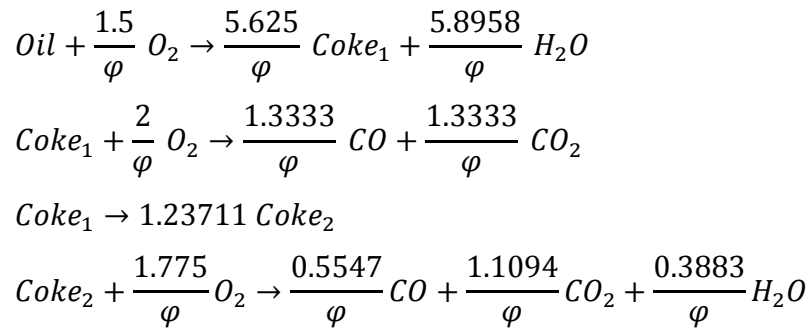
Resultados experimentales de perfiles de temperatura, producción de hidrógeno (H_2) y monóxido de carbono (CO) permiten validar el modelo y el esquema de reacción propuesto para un $\varphi = 1.3$. La temperatura máxima modelada es de 1103 K, similares los ensayos de laboratorio esta temperatura es cercana a 1400 K. Por su parte el porcentaje en volumen obtenido en el modelo de CO y H_2 es de 14.78% y 9.43% respectivamente, similares los resultados obtenidos en laboratorio son de 15.85% y 9.98% respectivamente.

Como conclusión, el modelo posee las siguientes características: Se debe imponer un diámetro de reactor menor a 0.1 m para poder trabajar en un modelo de una dimensión. Se debe imponer una temperatura de ignición alta mayor o igual a 844 K. Se debe imponer velocidades de entrada de la mezcla bajas debido a la alta densidad de este tipo de

combustibles, de este modo se evita la turbulencia dentro del volumen de control. A medida que aumenta la razón de equivalencia, aumenta la temperatura del frente de combustión. Y a medida que aumenta la razón de equivalencia, aumenta la temperatura del perfil de la llama.

ABSTRACT

Under the project FONDECYT 1121188, the present work aims to develop a model of combustion kinetics model coupled to inert porous media combustion heavy oil. Varied according to the reaction schemes reviewed in the literature, a reaction scheme proposed in this paper that varies depending on the equivalence ratio (φ) is shown below:



The mathematical model of combustion in inert porous media considering the conservation equations of energy, mass and chemical species, which is coupled to the proposed reaction scheme is presented.

The model is solved by using the finite difference algorithm TDMA, and each reaction was resolved according serial temperature profile and for generating the hydrogen is considered the water gas shift reaction.

Experimental results of temperature profiles, production of hydrogen (H_2) and carbon monoxide (CO) for validating the model and the proposed reaction scheme for $\varphi = 1.3$. The maximum temperature modeled is 1103 K, laboratory tests this temperature is close to 1400 K. On the other hand the volume percentage obtained in the model of CO and H_2 is 14.78% and 9.43% respectively, the laboratory results are similar which it's 15.85% and 9.98% respectively.

In conclusion, the model has the following characteristics: It should impose a reactor diameter of less than 0.1 m to work on a model of a dimension. Should impose a high ignition temperature greater than or equal to 844 K. Be imposed on the input speed due to low mix the high density of this type of fuel, thereby turbulence within the control

volume is avoided. As equivalence ratio increases, temperature increases combustion front.
And as equivalence ratio increases, the temperature increase profile of the flame.

NOMENCLATURA

- A: Factor pre exponencial de Arrhenius (-).
- a: Coeficiente intersticial de intercambio de calor ($\text{W/m}^2 \text{ K}$).
- a_i : Moles de oxígeno en la reacción i (mol).
- C_i : Concentración de la especie i (gmol/cm^3).
- C_p : Calor específico a presión constante (J/kg K).
- D: Diámetro del reactor (m).
- d_p : Diámetro de las esferas sólidas de alúmina (m).
- E_a : Energía de activación (J/mol).
- F_i : Flujo molar de la especie i (mol/s).
- h: Coeficiente de transferencia de calor por convección ($\text{W/m}^2 \text{ K}$).
- p: Presión (psi).
- Le: Número de Lewis [-].
- M_i^j : Moles de la especie i en la reacción j definida previamente (mol).
- M_i^{j*} : Moles de la especie i en la reacción j calculada (mol).
- M_{o_i} : Moles totales (mol).
- PM_i : Peso molecular de la especie i (g/mol).
- por_i : Porcentaje en masa de la especie i (-).
- Pr: Número de Prandtl (-).
- R: Constante universal de los gases (8.314 [J/g mol]).
- Re: Número de Reynolds (-).
- r_i : Velocidad de generación de especie i (mol/s).
- T_g : Temperatura del combustible gaseoso (K).
- T_s : Temperatura del sólido inerte (K).
- T_{ign} : Temperatura de ignición (K).
- T_0 : Temperatura inicial (K).
- t: Tiempo (s)
- u_g : Velocidad del combustible (m/s).
- u_{FC} : Velocidad del frente de combustión (m/s).
- w_i : Fracción másica de la especie i (-).

X_i : Conversión de la especie i (-).

x'_i : Número de átomos de carbono del combustible i (-).

\tilde{x} : Número de moles que se forman o consumen según el modelo Water Gas Shift Reaction (mol).

\hat{x} : Número de moles que se forman o consumen según el modelo Water Gas Shift Reaction (mol).

y'_i : Número de átomos de hidrógeno del combustible i (-).

z : Distancia espacial (m).

ΔH : Entalpía de reacción (J/mol).

Δt : paso de tiempo (s).

α : Grado de reacción relacionado a la ecuación de Arrhenius (-).

β : Grado de reacción relacionado a la ecuación de Arrhenius (-).

β_v : Coeficiente de intercambio de calor efectivo con los alrededores ($W/m^3 K$).

δ : Factor corrector del valor de pre exponencial de Arrhenius (-).

ε : Porosidad (-).

ε' : Emisividad (-).

ε'' : Transmisividad (-).

φ : Relación de equivalencia (-).

λ_i : Conductividad térmica de la especie i ($W/m K$).

λ_{ef} : Coeficiente de conductividad térmica efectivo del medio poroso ($W/m K$).

ρ_i : Densidad de la especie i (kg/m^3).

μ : Viscosidad del combustible ($kg/m s$).

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	1
DEDICATORIA	2
RESUMEN	3
ABSTRACT	5
NOMENCLATURA	7
INDICE DE FIGURAS	11
1. INTRODUCCIÓN	12
2. CINÉTICA DE COMBUSTIÓN DE PETRÓLEO PESADO	13
2.1 OXIDACIÓN A BAJA TEMPERATURA.....	14
2.2 REACCIONES DE FORMACIÓN DE COMBUSTIBLE.....	14
2.3 OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA.....	15
2.4 RESEÑA DE ESTUDIOS EXPERIMENTALES.....	15
2.5 ANÁLISIS DE FRACCIONES SARA.....	16
2.6 ESQUEMAS DE REACCIÓN PROPUESTOS POR LA LITERATURA.....	16
2.7 MODELACIÓN NUMÉRICA DE LA CINÉTICA DE COMBUSTIÓN DE PETRÓLEO PESADO BAJO EL MÉTODO ISOCONVERSIONAL DE FRIEDMAN.....	18
2.7.1 <i>Método convencional</i>	18
2.7.2 <i>Método Isoconversional de Friedman</i>	19
2.8 LA FORMACIÓN DE COQUE.....	23
2.9 ESQUEMA DE REACCIÓN PROPUESTO PARA LA MODELACIÓN.....	25
3. MODELO DE COMBUSTIÓN EN MEDIOS POROSOS INERTES	38
3.1 CONDICIONES INICIALES Y DE BORDE DEL MODELO.....	39
3.2 DISCRETIZACIÓN Y SOLUCIÓN DEL MODELO.....	40
3.3 CONSIDERACIONES GENERALES.....	49
3.3.1 <i>Coefficiente intersticial de intercambio de calor, a [$W/m^3 K$]</i>	49
3.3.2 <i>Coefficiente de conductividad térmica efectivo del medio poroso, λ_{ef} [$W/m K$]</i>	50
3.3.3 <i>Coefficiente de intercambio de calor con los alrededores, β_o [$W/m^3 K$]</i>	50
3.3.4 <i>Difusividad de especies</i>	51
3.3.5 <i>Velocidad del frente de combustión</i>	51
3.3.6 <i>Propiedades físicas del medio poroso y del combustible</i>	51
3.3.7 <i>Corrección de parámetros durante desarrollo del modelo matemático</i>	55
3.3.8 <i>Corrección del factor pre exponencial de Arrhenius</i>	55
4. EXPOSICIÓN Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	57
4.1 DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE MALLA Y PASO DE TIEMPO ÓPTIMO.....	57
4.2 VALIDACIÓN DEL MODELO.....	59
4.3 CARACTERÍSTICAS DEL FRENTE DE LLAMA DE CADA MUESTRA.....	60
4.4 VARIACIÓN DE RELACIÓN DE EQUIVALENCIA.....	63
5. CONCLUSIONES	67

REFERENCIAS.....	69
ANEXO.....	74

INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Esquema de reactor para experimentos de cinética de combustión [39].	22
Figura 2.2: Energía de activación versus conversión según distintos métodos isoconvensionales [39].	23
Figura 2.3: Análisis de razón de O_2/CO_2 y CO/CO_2 y de la huella isoconvensional de la muestra A [39].	26
Figura 2.4: Huella isoconvensional de la muestra B [39].	27
Figura 2.5: Tasa promedio de CO/CO_2 y O_2/CO_2 de la muestra G [39].	29
Figura 2.6: isoconvensional de la muestra G [39].	29
Figura 2.7: Perfil del frente de llama donde se definen reacciones dominante.	37
Figura 3.1: Esquema del reactor experimental de largo $L = 0,6$ m y diámetro $D = 0,07$ m.	38
Figura 4.1: Perfil de temperatura del gas de la muestra B para distintos pasos de tiempo: $u_g=0.0012$ m/s; $N=901$ nodos; $T_0 = 300$ K; $T_{ig} = 1200$ K, $\phi = 1.3$.	57
Figura 4.2: Perfil de temperatura del gas para distintos tamaños de malla: $u_g=0.0012$ m/s; $dt = 0.02$ s; $T_0 = 300$ K; $T_{ig} = 1200$ K, $\phi = 1.3$.	58
Figura 4.3: Perfil de temperatura de gas de cada muestra.	59
Figura 4.4: Perfil de temperatura del gas de la muestra A en un instante de 30 min con $T_{ig} = 1200$ K, $\phi = 1.3$, $u_g = 0.0012$ m/s, $N = 901$ nodos, $T_0 = 300$ K, $dt = 0.02$ s.	61
Figura 4.5: Perfil de temperatura del gas de la muestra B en un instante de 30 min con $T_{ig} = 1200$ K, $\phi = 1.3$, $u_g = 0.0012$ m/s, $N = 901$ nodos, $T_0 = 300$ K, $dt = 0.02$ s.	61
Figura 4.6: Perfil de temperatura del gas de la muestra G en un instante de 30 min con $T_{ig} = 1200$ K, $\phi = 1.3$, $u_g = 0.0012$ m/s, $N = 901$ nodos, $T_0 = 300$ K, $dt = 0.02$ s.	62
Figura 4.7: Perfil de temperatura del gas y del sólido en un instante de 30 min con $T_{ig} = 1200$ K, $\phi = 1.3$, $u_g = 0.0012$ m/s, $N = 901$ nodos, $T_0 = 300$ K, $dt = 0.02$ s.	63
Figura 4.8: Temperatura máxima del gas de la muestra A en función de la relación de equivalencia ϕ .	64
Figura 4.9: Temperatura máxima del gas de la muestra B en función de la relación de equivalencia ϕ .	64
Figura 4.10: Temperatura máxima del gas de la muestra G en función de la relación de equivalencia ϕ .	65

1. INTRODUCCIÓN

El hidrógeno es considerado el combustible del futuro, ya que su principal ventaja es el alto poder calorífico que posee y solo libera vapor de agua como producto de combustión, sin embargo tiene como desventaja la dificultad de poder almacenarlo debido a su alto rango de límite de inflamabilidad lo que hace que sea explosivo y ya existen prototipos de motores de combustión interna en el que se utiliza hidrógeno. Se utilizan diversas tecnologías para producir hidrógeno y gas de síntesis como el reformado de vapor [1,2], la oxidación parcial [3,4], la gasificación [5-8], la combustión híbrida [9,10] y la catálisis [11] entre otras. Los combustibles utilizados como materia prima son el gas natural [4, 11], propano [9], biomasa [2, 6, 7], lodo activo [8, 11], carbón [10], n-heptano [1], polietileno [9] entre otros. Este trabajo se enfoca en generar gas de síntesis mediante la oxidación parcial de petróleo pesado N°6 utilizando la tecnología de combustión de medios porosos inertes. La principal ventaja de estos reactores es que pueden alcanzar temperaturas súper adiabáticas debido a la recirculación de calor que se produce. Se propone un modelo numérico con una cinética de combustión para predecir los perfiles térmicos y los productos de de la oxidación parcial, el cual se valida con resultados experimentales.

2. CINÉTICA DE COMBUSTIÓN DE PETRÓLEO PESADO

La cinética de combustión de petróleo pesado está ligada a las reacciones en serie y paralelo que ocurren durante la combustión in situ, donde se usan esquemas de reacción global usando componentes agrupados con penetración química, lo cual constituye la principal aproximación encontrada en la literatura. El primer intento en agrupar estas reacciones surge en 1959, donde Tadema [12] describe dos regiones de reacción a 543 K y 673 K, basado en el análisis térmico diferencial de una matriz compuesta por petróleo y arena. Ahí observó que a 543 K se forma un residuo parecido al coque y concluye que la mayor cantidad de oxígeno consumido en esa región se usa para formar agua, conociéndose como oxidación a baja temperatura (LTO por sus siglas en inglés). A 673 K el residuo de coque se quema formando óxidos de carbono (monóxido y dióxido de carbono) conociéndose como oxidación a alta temperatura (HTO por sus siglas en inglés). Más tarde Alexander et al. [13] desarrollaron un método para el estudio de las variables de la combustión in situ y mostró que la oxidación a baja temperatura tiene un efecto importante en la disponibilidad de combustible.

Bousaid y Ramey [14] estimaron parámetros cinéticos (tales como la energía de activación) usando la técnica de gases efluentes en condiciones isotérmicas, concluyendo que la velocidad de quemado de carbono depende de la concentración de carbono, la presión parcial del oxígeno y la temperatura de combustión. Burger y Sahuquet [15] propusieron un ajuste de reacciones de combustión y oxidación con entalpías de reacción, y también que el primer paso de la oxidación a baja temperatura es la formación de hidroperóxidos. Dabbous y Fulton [16] investigando los efectos de la oxidación a baja temperatura, concluyeron que las reacciones de oxidación tienen un efecto significativo sobre la cantidad y las características del combustible depositado. Además propusieron que en las reacciones de oxidación del carbono en la región de oxidación a baja temperatura son ante todo reacciones superficiales heterogéneas. Bae [17], mediante experimentos de análisis termo gravimétrico y de análisis térmico diferencial con varias muestras de petróleo, identificó tres características distintivas de quemado donde no existe correlación entre la viscosidad o composición del petróleo y las características de quemado, sin

embargo, las muestras de petróleo con baja gravedad y alta viscosidad se agruparon dentro de la misma categoría. Vossoughi y Willhite [18] realizaron experimentos de análisis de termo gravimetría y de escaneo de calorimetría diferencial en el que concluyeron que existen dos tipos de oxidación a alta temperatura. Adicionalmente, Fassihi [19] propuso que las reacciones durante la combustión in situ son una superposición de tres ajustes consecutivos de reacciones: oxidación a baja temperatura, reacciones a temperatura media y oxidación a alta temperatura. Las reacciones a temperatura media son propuestas como reacciones en fase gaseosa homogénea en las cuales los productos de la pirólisis y destilación se oxidan dejando un residuo de petróleo pesado sobre la matriz sólida.

2.1 Oxidación a baja temperatura

Estas reacciones producen agua y componentes parcialmente oxigenados. Se caracteriza por la región de gradiente negativa de temperatura en donde la velocidad de consumo de oxígeno disminuye a medida que la temperatura aumenta [20]. Se puede observar que la producción de óxidos de carbono a bajas temperaturas involucra un ajuste complejo de reacciones, y que la química de éstas no han sido estudiadas de forma muy extensa debido a la complejidad de las mezclas químicas que posee el petróleo pesado. El principal cambio de composición en esta región es el incremento en el contenido de asfaltenos mientras decrece el contenido de resina [21]. Además puede aumentar la viscosidad y alterar las características de destilación.

2.2 Reacciones de formación de combustible

Las reacciones de formación de combustible, que para este caso se refiere a la formación de coque, están compuestas por diferentes tipos de reacciones: des-hidrogenación, cracking y condensación. Las reacciones de des-hidrogenación consideran el desprendimiento de átomos de hidrógeno. Las reacciones de cracking ocurren en los componentes moleculares pesados y los transforma en componentes más livianos, como por ejemplo metano. Las reacciones de condensación se producen en los componentes de mayor peso molecular y dan como resultado la formación de un residuo carbonoso, más conocido como coque. El orden de estas reacciones es altamente dependiente de la composición química del petróleo. Adicionalmente, diferentes fracciones tienden a seguir

distintos caminos de reacción, usualmente las cadenas rectas de hidrocarburos tales como las parafinas tienden a tener reacciones de cracking o de des-hidrogenación mientras que los aromáticos tienden a condensarse.

2.3 Oxidación a alta temperatura

Estas reacciones son heterogéneas e incluyen reacciones de oxígeno y combustible (coque) produciendo óxidos de carbono y agua. Son superficiales y son altamente exotérmicas. La energía generada por estas reacciones proporciona el calor para mantener la combustión.

2.4 Reseña de estudios experimentales

Existe una amplia literatura sobre la cuantificación de reacciones de oxidación a baja temperatura, oxidación a alta temperatura y de formación de combustible. La mayoría de estos análisis se basan en el análisis de gas efluente, ya sea en condiciones isotérmicas [14,16] o no isotérmicas [19,22]. La mayoría de los experimentos de cinética de combustión no isotérmica son conducidos a una velocidad de calentamiento lineal que se conoce como oxidación con rampa de temperatura (RTO por sus siglas en inglés). Adicionalmente se ha usado análisis térmico diferencial y análisis termo gravimétrico [18, 23-25]. Dentro de estos análisis algunos están enfocados en la formación de combustible [26-28] y otros en la oxidación a baja temperatura [16,29-31].

Hayashitani [28] en su trabajo sobre cracking térmico del petróleo de Athabasca usó un esquema de separación basado en la solubilidad de los hidrocarburos en diferentes solventes, por lo que realizó experimentos isotérmicos. Luego de este proceso el reactor es enfriado y la muestra es fraccionada de acuerdo al esquema de separación dado. Adegbesan [29] adoptó un método similar usando el análisis SARA (término que agrupa a ácidos grasos saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos, por sus siglas en inglés), en el cual propuso diferentes esquemas de reacción y estimó los parámetros de reacción para varios esquemas de reacción. Algo similar realizó Milliour [30] pero con presencia de roca matriz y agua en la muestra. Belgrave [31], propuso un esquema de reacción comprensivo donde modela reacciones de oxidación a baja temperatura y de formación de combustible, con

reacciones de combustión de combustible a alta temperatura. Freitag y Verkoczy [32] y Freitag con Exelby [33] exploraron el uso de análisis de fracción SARA en reacciones de oxidación a baja temperatura en reacciones de pirólisis.

2.5 Análisis de fracciones SARA

Como se introdujo anteriormente, el análisis SARA está basado en la solubilidad de los constituyentes del petróleo en distintos solventes, donde este es fraccionado en ácidos grasos saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos. El análisis cinético es aplicado a estas fracciones individualmente proporcionando información valiosa. Sin embargo, no está claro como sobreponer la información que cede el entorno cinético de toda la muestra de petróleo pesado, ya que la solubilidad mutua de distintas fracciones afecta a la cinética del proceso.

2.6 Esquemas de reacción propuestos por la literatura

Los primeros esquemas de reacción de petróleo pesado aparecen en la literatura en la década de 1970. En 1972 Burger y Sahuquet [15] describieron las posibles reacciones a baja temperatura tomando la formación de enlaces entre un átomo de carbono y un átomo de oxígeno, además de proponer reacciones de combustión y de pirólisis. En 1978 Hayashitani [28] propuso modelos de reacción de cracking basado en experimentos donde define que el petróleo está compuesto por al menos dos componentes (asfáltenos y máltenos), las que siguen el camino mostrado en el Esquema 2.1.

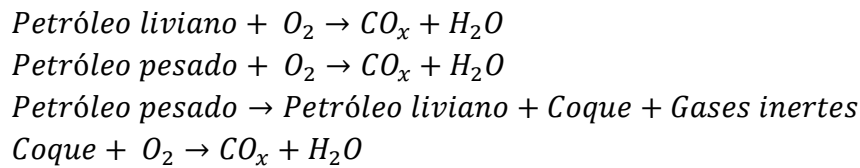
Asfáltenos → *Coque*

Maltenos → *Coque*

Máltenos → *Destilables*

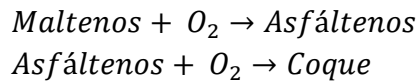
Esquema 2.1: Esquema de reacción propuesto por Hayashitani [28].

Crockston [34] en sus estudios de simulación numérica de combustión de petróleo pesado propuso el esquema de reacciones (Esquema 2.2). Estas reacciones incluyen la formación de coque, el quemado de coque y las reacciones de quemado de petróleo directo. Sin embargo, estas reacciones están basadas en la intuición del autor más que en las observaciones experimentales.



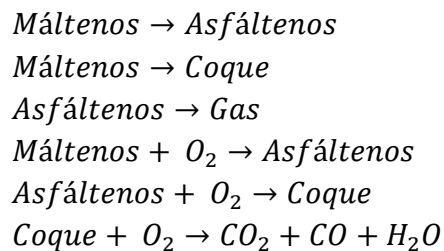
Esquema 2.2: Esquema de reacción usado por Crookston [34].

Adegbesan [29] propuso varios caminos de reacción para la oxidación a baja temperatura. Estas reacciones se ven en el Esquema 2.3.



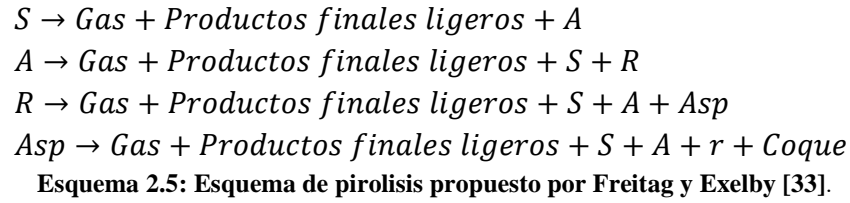
Esquema 2.3: Esquema de oxidación a baja temperatura propuesto por Adegbesan [29].

Fassihi [35] estudió la oxidación de varias muestras de petróleo y confirmó las observaciones hechas por Babu y Cormack [36] donde proponen que las reacciones de oxidación a baja temperatura siguen el camino de petróleo (resinas) y asfáltenos. Belgrave [23] propuso un esquema de reacciones combinando los estudios de Hayashitani [28] y Adegbesan [29], dicho esquema está compuesto por las reacciones mostradas en el Esquema 2.4.



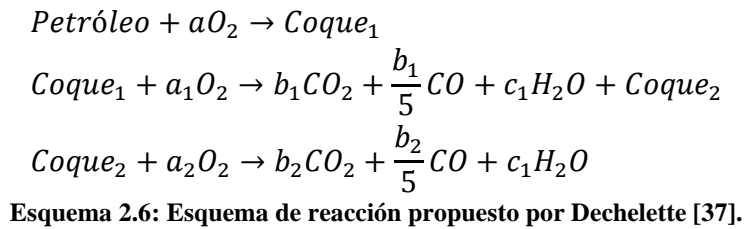
Esquema 2.4: Esquema de reacción propuesto por Belgrave [31].

En 2006, Freitag y Exelby [33] propusieron un modelo de reacción basado en fracciones SARA para la reacción durante la pirólisis. Este se muestra en el Esquema 2.5.



Donde S: ácidos grasos saturados; A: aromáticos; R: resinas y Asp: asfáltenos.

Dechelette [37] usó un reactor de disco adiabático para sus experimentos de oxidación con rampa de temperatura, realizando incrementos de temperatura de 10 K/min y de 1 K/min, con lo que identifica dos reacciones distintas y propuestas en el Esquema 2.6.



2.7 Modelación numérica de la cinética de combustión de petróleo pesado bajo el método isoconvensional de Friedman

Se desarrolla un modelo matemático que describe la cinética de combustión del petróleo pesado, principalmente un método para conocer la energía de activación de cada reacción involucrada. Para esto se muestran las ecuaciones que describen el fenómeno, las limitantes de ésta y finalmente se presenta el método isoconvensional, el cual es un modelo más adecuado para describir dicho parámetro (E_a).

2.7.1 Método convencional

Este método analiza la combustión de especies abultadas como el petróleo, y describen la cinética de combustión usando una reacción global de un solo paso, tal como:



En la cual se usa el mismo modelo para estimar la velocidad de reacción propuesta más arriba:

$$-\frac{dC_{fuel}}{dt} = Ae^{-\frac{E}{RT}}C_{fuel}^{\alpha}C_{O_2}^{\beta} \quad (2.2)$$

Donde α y β son los órdenes de reacción.

Sin embargo, se reemplaza la concentración de oxígeno por la presión parcial, y por lo tanto se obtiene:

$$-\frac{dC_{fuel}}{dt} = Ae^{-\frac{E}{RT}}C_{fuel}^{\alpha}p_{O_2}^{\beta} \quad (2.3)$$

El principal problema de este método es que se necesita conocer a priori el orden de reacción o el modelo de reacción en sí, lo que genera errores considerables dentro del estudio, además que solo se enfoca en una sola reacción, por lo que se requiere utilizar un método más avanzado.

2.7.2 Método Isoconvensional de Friedman

Los métodos isoconvensionales proveen un método de modelos libres para estimar la energía de activación y también brinda un camino que evita la complejidad de las reacciones desconocidas. Para esto el sistema en términos de la conversión fraccional se define como:

$$\frac{dX}{dt} = Ae^{-\frac{E}{RT}}f(X) \quad (2.4)$$

Donde X es la conversión que se expresa de la siguiente manera:

$$X_{fuel}(t) = \frac{\int_0^t (F_{O_2 0} - F_{O_2}) dt}{\int_0^\infty (F_{O_2 0} - F_{O_2}) dt} \quad (2.5)$$

Aplicando logaritmo natural en la ecuación 2.4 se obtiene:

$$\ln\left(\frac{dX}{dt}\right) = \ln(A) + \ln(f(X)) - \frac{E}{RT} \quad (2.6)$$

Además, la temperatura T se comporta bajo la función expresada en la ecuación (2.7).

$$T = T_0 + \delta t \quad (2.7)$$

Donde δ es la velocidad de aumento de temperatura en K/min y T_0 es la temperatura inicial.

El principio isoconversional establece que para un grado constante de conversión, la velocidad de reacción es solo función de temperatura, así como también se asume que el valor de $f(x)$ es constante. Esto es análogo a asumir que la química del proceso es independiente de la temperatura y solo depende del nivel de conversión [38]. El modelo de reacción es independiente de la velocidad de aumento de temperatura, como consecuencia, para diferentes temperaturas al mismo nivel de conversión o valores isoconversionales $f(x)$ es igual a:

$$\ln\left(\frac{dX}{dt}\right) = m - \frac{E_X}{RT_X} \quad (2.8)$$

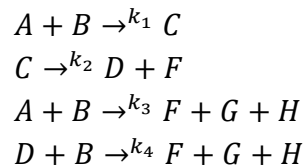
Dónde:

$$m = \ln(A) + \ln(f(X)) \quad (2.9)$$

Cada término con subíndice X significa que dicho parámetro está a cierto nivel de conversión X. Con esto, se realizan distintos experimentos a distintas velocidades de aumento de temperatura, se grafica el lado izquierdo de la ecuación 2.9 respecto a $-\frac{1}{T_X}$, la

pendiente del gráfico es $-\frac{E_X}{R}$ y el intercepto es m , lo cual es conocido como el método de Friedman [38] o el método isoconversional diferencial. Este método necesita obtener los valores de velocidades de reacción, los cuales son obtenidos usualmente por diferenciación numérica. Si bien se sabe que la diferenciación numérica amplifica el error de los datos experimentales, ocurre entonces que los resultados son sensibles a experimentar ruido numérico.

Para mostrar cómo se comporta este método, se procede a programar mediante el lenguaje de programación C [39], la cinética de combustión de una muestra de petróleo que se mantiene inmóvil dentro de un tubo de combustión (conocido como análisis de oxidación con rampa de temperatura) sometido a una velocidad de aumento de temperatura constante utilizando datos sintéticos, en donde los datos de consumo de oxígeno siguen la misma tendencia, como los análisis que se han visto en resultados experimentales propuestos en la literatura. En el esquema de reacción 2.7, la primera reacción se considera como oxidación a baja temperatura, la segunda reacción como pirólisis, y la tercera y la cuarta como oxidación a alta temperatura.



Esquema 2.1: Esquema de reacción del ejemplo sintético [39].

Donde A es la especie inmóvil (análogo al combustible), B es lo que se inyecta al reactor (análogo al oxígeno), C es el producto intermedio (análogo al residuo de coque que se forma durante la oxidación a baja temperatura), D es el producto de oxidación a baja temperatura que se genera durante la reacción de pirólisis, F, G y H son los productos de combustión donde F es análogo al vapor de agua, G al monóxido de carbono y H al dióxido de carbono. El esquema del sistema se ve en la Figura 2.1.

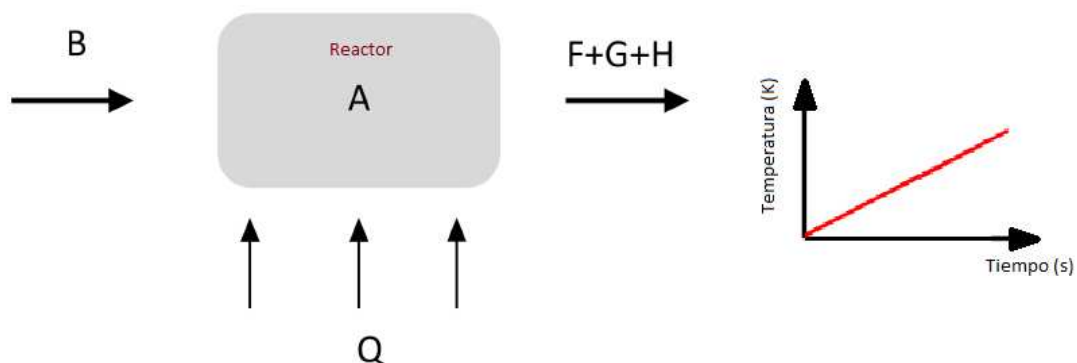


Figura 2.1: Esquema de reactor para experimentos de cinética de combustión [39].

A partir de una presión constante de 100 psi, temperatura inicial de 298.15 K y un caudal de aire que circula dentro del reactor a $2 \text{ m}^3/\text{s}$, se somete a varias pruebas imponiendo distintas rampas de temperatura conociendo el tiempo y la temperatura donde el combustible alcanza a quemarse completamente (Tabla 2.1). Luego se evalúan los valores obtenidos de la energía de activación obtenidas en cada velocidad de aumento de calor y se promedian con respecto al porcentaje de conversión en intervalos de 0.01, cuyos resultados se ven en la Tabla 2.2.

Tabla 2.1: Flujos de calor impuestos en el esquema del ejemplo sintético [39].

Rampa de temperatura [K/min]	Tiempo [s]	Temperatura alcanzada [K]
1.50	510	1090
1.75	440	1100
2.00	410	1120
2.50	340	1140
3.00	290	1200

Tabla 2.2: Parámetros de energía de activación estimados mediante simulación de ejemplo sintético [39].

	Reacción 1	Reacción 2	Reacción 3	Reacción 4
A	1 (l/mol)	$2.39 \cdot 10^5$ (1/min)	100 (l/mol)	100 (l/mol)
E [J/mol]	63000	75000	125000	120000
ΔH [J/mol]	70000	40000	14000	60000

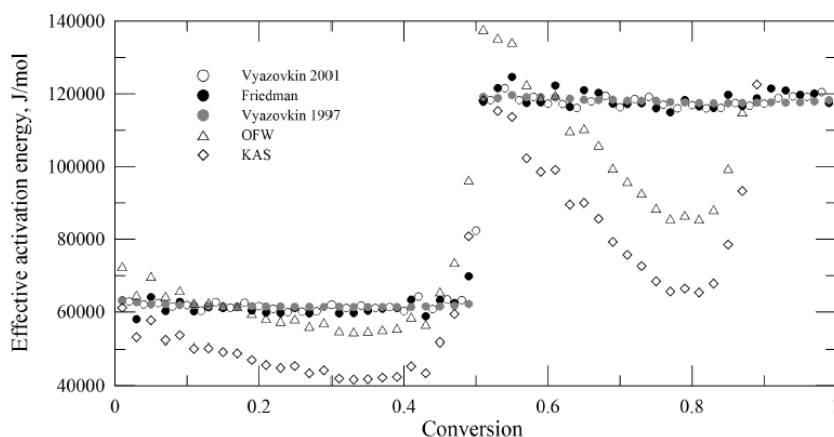


Figura 2.2: Energía de activación versus conversión según distintos métodos isoconversionales [39].

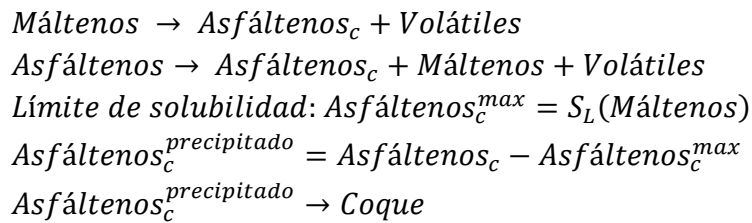
Por otra parte, además del método de Friedman existen otros métodos isoconversionales que a diferencia de este son métodos integrales desarrollados para evitar el ruido numérico que surgen con los métodos diferenciales. Estos son los métodos de Kissinger, Akahira y Sunose (KAS) [40,41], de Ozawa-Flyn Wall (OFW) [42,43], los cuales se basan en insertar valores ajustables para aproximar de mejor manera la integral que surge cuando se realiza dicha operación en la ecuación 2.8. Sin embargo, a partir de fines de la década de 1990, Vyazovkin [44,55] utiliza procedimientos un poco más complejos para tratar esta integral. Cinar [39] cuando desarrolló sus estudios se preocupó de probar todos los métodos mencionados para decidir cuál era el mejor método a seguir, todo esto se ve reflejado en la Figura 2.2.

Esto muestra claramente que los métodos isoconversionales más recomendables para trabajar son el método de Friedman por sobre los métodos de Vyazovkin ya que al ser un método diferencial y no integral resulta más fácil poder implementarlo computacionalmente.

2.8 La formación de coque

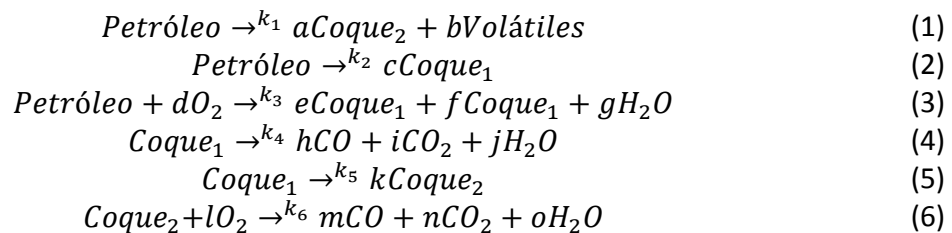
En base a las conclusiones del estudio de formación de coque mediante la termólisis de petróleo por medio de la separación de fase de asfaltenos realizado por Wiehe [46], donde además demuestra que la formación de coque puede ser posible independiente de la presencia de oxígeno (ya que en dicho trabajo realiza pruebas de formación de coque bajo

un flujo de nitrógeno), sugiere que el petróleo está compuesto por tres componentes: asfáltenos, máltenos y componentes volátiles, donde además agrega dentro del mecanismo núcleos de asfáltenos coque. Su hipótesis consiste en que el coque se forma a partir de núcleos de asfáltenos precipitados, estos núcleos solo se precipitan si la cantidad de núcleos de asfáltenos disueltos en máltenos exceden el límite de solubilidad y los núcleos de asfáltenos se producen desde los asfáltenos y/o máltenos. De forma más ilustrativa esto se explica en el Esquema 2.8, donde el subíndice “c” se refiere a núcleo.



Esquema 2.8: Formación de coque según Wiehe [46].

Bajo estas observaciones es que Cinar et al. [39] propone un esquema de reacciones donde imita todos los fenómenos que observó en la literatura disponible en la actualidad y se ve reflejado en el Esquema 2.9. Cabe destacar que dicho trabajo es pionero en proponer esquemas de reacción en donde puede comprobar todos los parámetros mencionados anteriormente en forma experimental obteniendo buenos resultados.



Esquema 2.9: Reacciones de combustión de petróleo pesado simplificado propuesto por Cinar et al. [39].

En el Esquema 2.9, a medida que se quema el petróleo aparecen dos tipos de coque, uno que surge durante la oxidación a baja temperatura (coque₁) y el otro que surge durante la oxidación a alta temperatura (coque₂). Además, lo que más llama la atención de este esquema es que el autor sugiere que el petróleo no se quema en forma directa y que se incluye una reacción donde el coque formado durante la oxidación a baja temperatura se transforma en el coque que se forma en la oxidación a alta temperatura.

2.9 Esquema de reacción propuesto para la modelación

El esquema de reacción propuesto para la modelación, toma como base el trabajo realizado por Cinar et. al [39]. En ese trabajo se obtienen tres muestras, debido a la baja energía de activación que éstas poseen, cada muestra se clasifica según su gravedad API que está relacionado con la densidad del combustible y el porcentaje en peso de asfáltenos que está relacionado con la viscosidad de éste. Estas muestras se comparan con la muestra utilizada en la presente investigación, la cual es denominada muestra USM. Dichos parámetros se presentan en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3: Características de la muestra utilizada por Cinar et al. [39] y muestra utilizada en la investigación.

	Grados API	% en peso de asfáltenos
Muestra A	12.0	18.0
Muestra B	12.0	14.0
Muestra G	8.1	10.8
Muestra USM	19.8	4.24

Cinar et al. utiliza estas muestras para poder desarrollar los esquemas de reacción de cada una, estimando los parámetros de reacción, principalmente la energía de activación de cada reacción mediante el método isoconversional explicado anteriormente. Por otra parte se estiman los coeficientes estequiométricos en cada muestra basándose en el Esquema 2.8. Los coeficientes de las reacciones 1, 4 y 6 del Esquema 2.9 se estiman según la tasa de CO/CO_2 y O_2/CO_2 obtenidas de forma experimental por Cinar et al. [39] (como estos valores varían debido a la tasa de calor, se toman valores promedios). Como supuesto se considera que cada coque es formado como átomos de carbono e hidrógeno, despreciando el oxígeno dentro de su composición. Con esto, el balance másico de las reacciones 1, 4 y 6 se obtienen los pesos moleculares de cada coque y por ende los coeficientes estequiométricos de la reacción 5 del Esquema 2.9. Finalmente, los coeficientes estequiométricos de la reacción 3 son estimados en base al consumo de oxígeno en la región de oxidación a baja temperatura, y el vapor de agua producido es calculado por medio de un balance de masa asumiendo que el peso del petróleo es conocido.

Para la muestra A, la tasa promedio de CO/CO_2 en la región de baja temperatura es de 1, en la región de alta temperatura dicha tasa baja a 0.5, y la tasa promedio de O_2/CO_2 es

de 1.5 en la región de alta temperatura. Sin embargo, no es posible identificar la tasa de O_2/CO_2 debido a la gran cantidad de oxígeno que ingresa al sistema en un principio. La tasa de CO/CO_2 y O_2/CO_2 más la huella isoconvensional (energía de activación) para la muestra A se presenta en la Figura 2.3, y los pesos moleculares de cada componente se presentan en la Tabla 2.4. El esquema de reacción propuesto se presenta en el Esquema 2.10, y los parámetros de reacción en la Tabla 2.5.

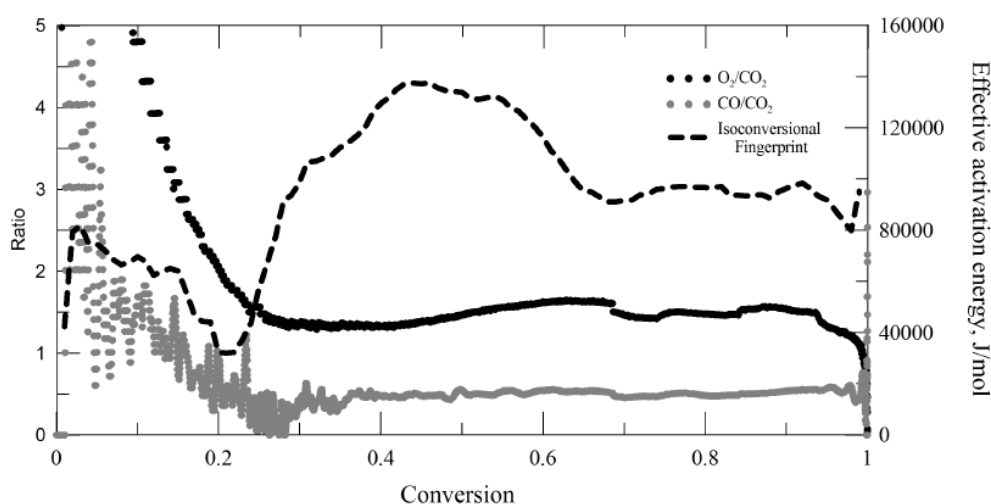


Figura 2.3: Análisis de razón de O_2/CO_2 y CO/CO_2 y de la huella isoconvensional de la muestra A [39].

Tabla 2.4: Pesos moleculares del petróleo y ambas especies de coque de la muestra A [39].

Componente	Peso molecular [g/mol]
Petróleo	515
Coque ₁	24
Coque ₂	18.6

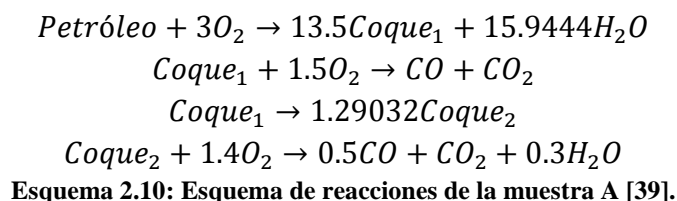


Tabla 2.5: Parámetros cinéticos para cada reacción de la muestra A [39].

Reacción	A	E_a [J/mol]	ΔH [J/mol]
1	1.0×10^{13} [cm ³ /mol min]	9.3×10^4	0.0×10^4
2	2.5×10^4 [cm ³ /mol min]	2.0×10^4	5.0×10^5
3	1.0×10^6 [1/min]	9.5×10^4	0.0×10^0
4	1.4×10^{15} [cm ³ /mol min]	1.5×10^5	4.5×10^5

Para la muestra B, la huella isoconversional de las muestras A y B tienen la misma tendencia, por lo que se emplea el mismo modelo de reacción. Sin embargo, la segunda reacción no es muy clara respecto a la huella isoconversional debido a las reacciones adicionales de oxígeno. Respecto a las tasas promedio de CO/CO₂ y de O₂/CO₂, lo único diferente respecto a la muestra A es la tasa promedio de O₂/CO₂ en la región de alta temperatura es de 1.6. La huella isoconversional de la muestra G se presenta en la Figura 2.4, los pesos moleculares de cada componente se presentan en la Tabla 2.6, el esquema de reacción propuesto se presenta en el Esquema 2.11, y los parámetros de reacción en la Tabla 2.7.

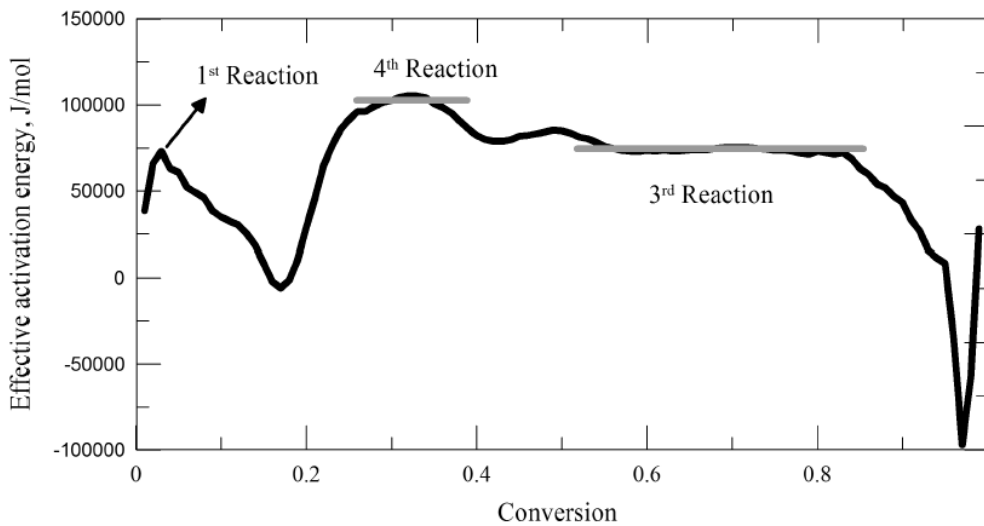
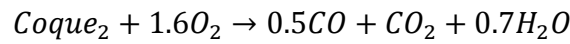
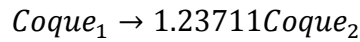
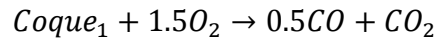
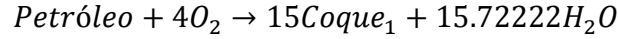


Figura 2.4: Huella isoconversional de la muestra B [39].

Tabla 2.4: Pesos moleculares del petróleo y ambas especies de coque de la muestra B [39].

Componente	Peso molecular [g/mol]
Petróleo	515
Coque ₁	24
Coque ₂	19.4



Esquema 2.11: Esquema de reacciones de la muestra B [39].

Tabla 2.5: Parámetros cinéticos para cada reacción de la muestra B [39].

Reacción	A	E _a [J/mol]	ΔH [J/mol]
1	5.0×10^{11} [cm ³ /mol min]	8.0×10^4	0.0×10^0
2	1.2×10^5 [cm ³ /mol min]	3.0×10^4	5.0×10^5
3	1.0×10^5 [1/min]	8.2×10^4	0.0×10^0
4	1.2×10^{13} [cm ³ /mol min]	1.2×10^5	4.5×10^5

Para la muestra G, la tasa promedio de CO/CO₂ es de 0.5 en la región de baja temperatura y ésta descende a 0.3 en la región de alta temperatura, la tasa promedio de O₂/CO₂ en la región de baja temperatura es de 1.5 y en la región de alta temperatura esta descende a 1.2. La tasa de CO/CO₂ y O₂/CO₂ para la muestra G se presenta en la Figura 2.5, la huella isoconversional de la muestra G se presenta en la Figura 2.6, los pesos moleculares de cada componente se presentan en la Tabla 2.6, el esquema de reacción propuesto se presenta en el Esquema 2.12, y los parámetros de reacción en la Tabla 2.7.

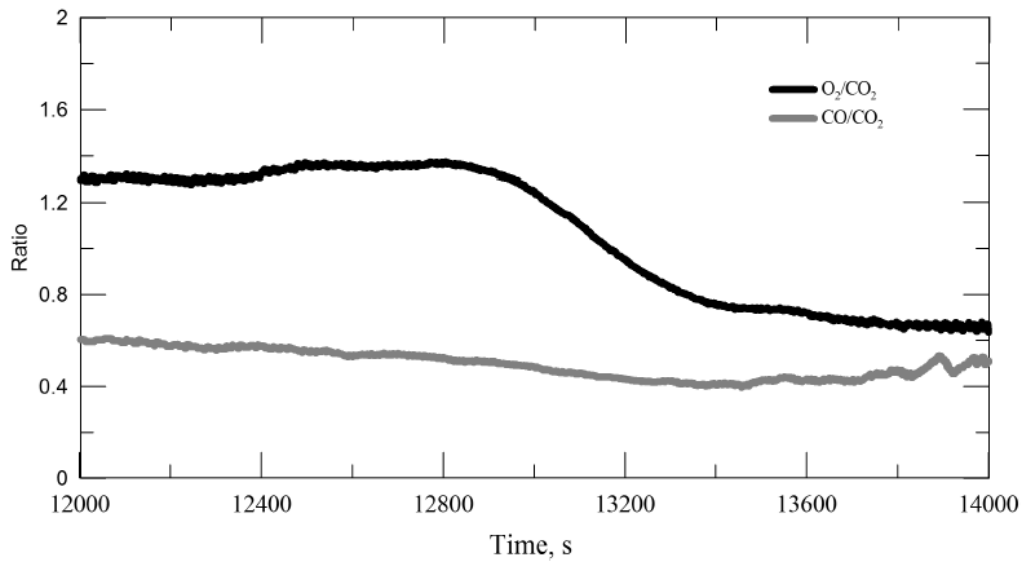


Figura 2.5: Tasa promedio de CO/CO₂ y O₂/CO₂ de la muestra G [39].

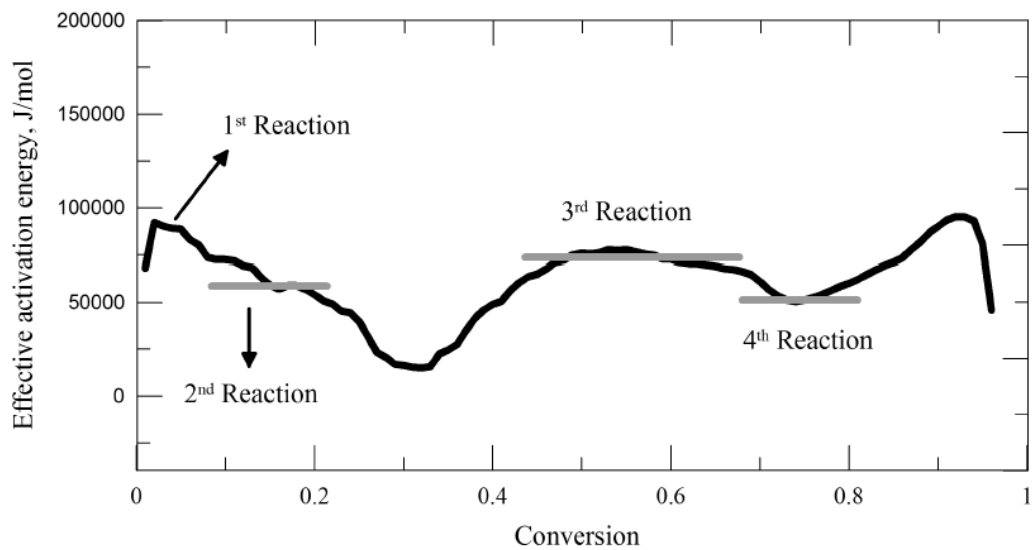
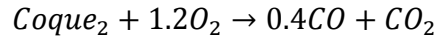
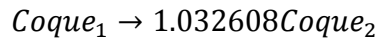
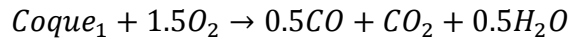
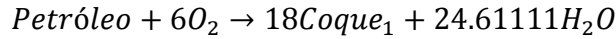


Figura 2.6: isoconversional de la muestra G [39].

Tabla 2.6: Pesos moleculares del petróleo y ambas especies de coque de la muestra G [39].

Componente	Peso molecular [g/mol]
Petróleo	593
Coque ₁	19
Coque ₂	18.4



Esquema 2.12: Esquema de reacciones de la muestra G [39].

Tabla 2.7: Parámetros cinéticos para cada reacción de la muestra G [39].

Reacción	A	E_a [J/mol]	ΔH [J/mol]
1	4.23×10^{14} [cm ³ /mol min]	1.06×10^5	0.0×10^0
2	3.26×10^8 [cm ³ /mol min]	5.64×10^4	3.67×10^5
3	9.33×10^6 [1/min]	5.10×10^4	0.0×10^0
4	5.60×10^9 [cm ³ /mol min]	8.25×10^4	1.51×10^5

Para obtener la cantidad de gases de salida que se muestra en base al porcentaje en volumen, se debe definir el esquema de reacciones propuesto para este trabajo. Los esquemas de reacciones que se definieron más arriba (Esquemas 2.10, 2.11 y 2.12) no toman en cuenta la oxidación parcial, esto quiere decir que cada combustible se quema bajo dichas condiciones y no de otra forma. Para definir la oxidación parcial se deben modificar los moles de oxígeno que participan en la combustión, para esto se debe conocer previamente los átomos de carbono e hidrógeno de cada combustible para redefinir la cantidad de oxígeno que debe ingresar al reactor en función de la relación de equivalencia (ϕ) que se muestra en la Ecuación 2.10. Para el petróleo se asume que la composición química es CH₂, según lo sugerido por Burger y Sahuquet [15], para el coque₁ y el coque₂ se hace previamente un balance de masa entre los principales elementos (estos son carbono e hidrógeno) por lo que para el coque₁ se supone que no tiene oxígeno dentro de su composición química ya que solo libera óxidos de carbono y no otro elemento relacionado con dicho elemento, no así el coque₂ que además de liberar monóxido y dióxido de carbono también libera vapor de agua, aunque eso no se da en todos los casos como se ve más adelante. La tabla de dichos valores para las muestras A, B y G se presentan en las Tablas 2.6, 2.7 y 2.8 respectivamente. Los Esquemas 2.11, 2.13 y 2.15 representan los esquemas de reacción de cada muestra en función de a'_i . Y los Esquemas de reacción 2.12, 2.14 y 2.16 representan los esquemas de reacción propuestos de cada reacción en función de la relación de equivalencia ϕ .

Tabla 2.6: Composición de cada combustible de la muestra A del esquema de reacciones en términos de carbono e hidrógeno.

Especie	Número de átomos carbono x'	Número de átomos de hidrógeno y'
Petróleo	1	2
Coque ₁	2	0
Coque ₂	1.5	0.6

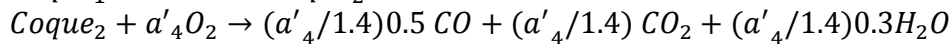
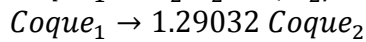
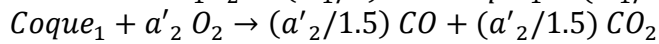
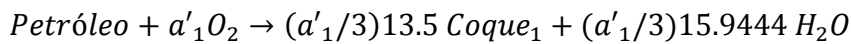
Tabla 2.7: Composición de cada combustible de la muestra B del esquema de reacciones en términos de carbono e hidrógeno.

Especie	Número de átomos carbono x'	Número de átomos de hidrógeno y'
Petróleo	1	2
Coque ₁	2	0
Coque ₂	1.4	1.5

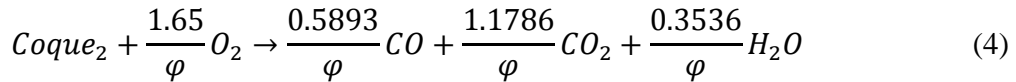
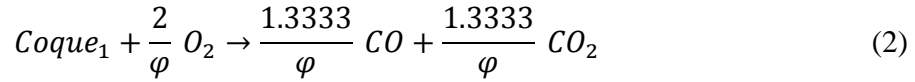
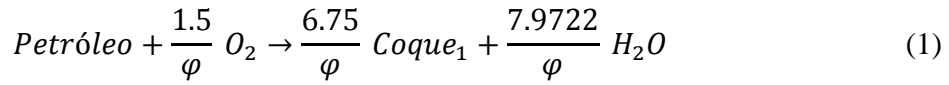
Tabla 2.8: Composición de cada combustible de la muestra G del esquema de reacciones en términos de carbono e hidrógeno.

Especie	Número de átomos carbono x'	Número de átomos de hidrógeno y'
Petróleo	1	2
Coque ₁	1.5	1
Coque ₂	1.4	0

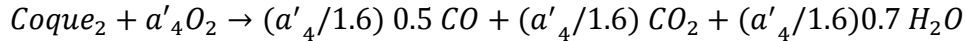
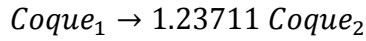
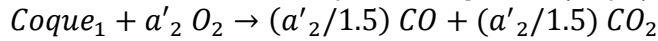
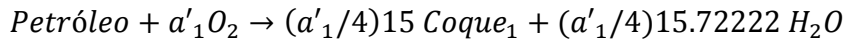
$$a'_i = \frac{x'_i + y'_i/4}{\varphi} \quad (2.10)$$



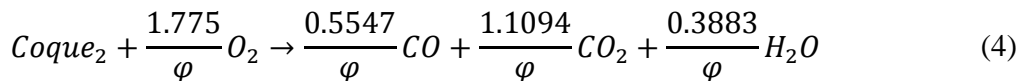
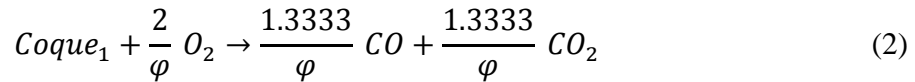
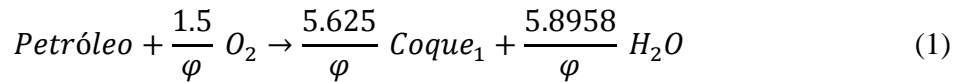
Esquema 2.11: Esquema de reacciones propuesto sin estimar la composición de cada combustible para la muestra A.



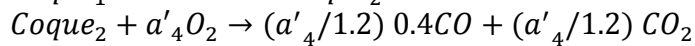
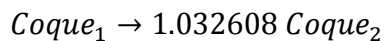
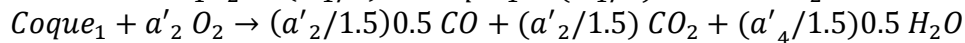
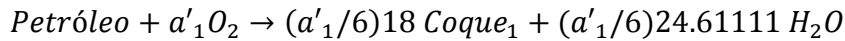
Esquema 2.12: Esquema de reacciones propuesto para la muestra A.



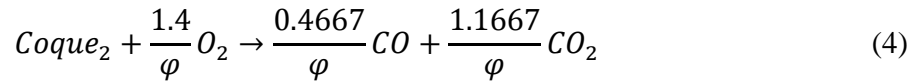
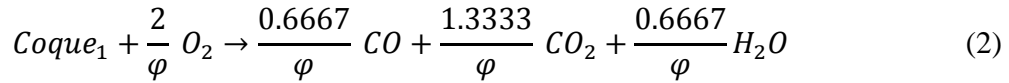
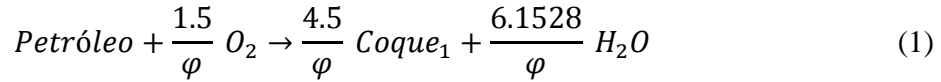
Esquema 2.13: Esquema de reacciones propuesto sin estimar la composición de cada combustible para la muestra B.



Esquema 2.14: Esquema de reacciones propuesto para la muestra B.

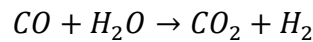


Esquema 2.15: Esquema de reacciones propuesto sin estimar la composición de cada combustible para la muestra G.



Esquema 2.16: Esquema de reacciones propuesto para la muestra G.

Por otra parte, el esquema de reacciones propuesto no considera la cantidad de hidr6geno como producto de la combusti6n, que es el principal objetivo de este trabajo. Para poder realizar esto, se recurre al modelo de reacci6n *Water Gas Shift Equilibrium*, que consiste en la reacci6n qu6mica del mon6xido de carbono con el vapor de agua que entrega como productos di6xido de carbono e hidr6geno, 6sta reacci6n se puede ver en el Esquema 2.17.



Esquema 2.17: Esquema base para el desarrollo del modelo Water Gas Shift Equilibrium.

La raz6n entre los moles de los productos de salida con los moles de los reactantes se define como K_p y var6a en funci6n de la temperatura, cuyos valores se presentan en la Tabla 2.9 y la f6rmula que define el factor K_p en la Ecuaci6n 2.11.

Tabla 2.9: Valores de K_p seg6n la temperatura.

T (K)	K_p
298	1.05×10^5
500	138.3
1000	1.443
1500	0.3887

$$K_p = \frac{M_{CO_2} \cdot M_{H_2}}{M_{CO} \cdot M_{H_2O}} \quad (2.11)$$

De este modo, para obtener la cantidad de hidrógeno que se reduce, se siguen los siguientes pasos definiendo previamente la relación de equivalencia:

1. En la primera reacción solo se libera vapor de agua y el resto del petróleo se transforma en coque₁, por lo que no se puede aplicar el modelo *water gas shift reaction* ya que es necesario obtener en dicha reacción monóxido y dióxido de carbono, pero dicho vapor se tomará en cuenta para la siguiente reacción.
2. La segunda y tercera reacción ocurren en paralelo, ya que por un lado el coque₁ libera óxidos de carbono (reacción 2 del Esquema 2.12) y por otro lado se transforma en coque₂ debido al aumento de temperatura (reacción 3 del Esquema 2.12), por lo que se debe definir un porcentaje de ocurrencia entre dichas reacciones que dependen de la relación de equivalencia, donde dicho porcentaje va a ser mayor en la tercera reacción ya que mientras mayor sea el valor de la relación de equivalencia, menor será la cantidad de oxígeno inyectado en la mezcla y por lo tanto se obtendrán menos óxidos de carbono como producto de la combustión.
3. Definiendo el porcentaje de ocurrencia entre la segunda y la tercera reacción, se pueden definir los moles de salida de monóxido y dióxido de carbono de la segunda reacción, y sumando los moles de vapor de agua de la primera reacción se resuelve la ecuación 2.12 en el que se obtendrán los moles de vapor de agua, monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrógeno cuando el combustible eleva su temperatura a 500 K.

$$K_p(500 K) = \frac{(M_{CO_2}^2 + \tilde{x}) \cdot (M_{H_2} + \tilde{x})}{(M_{CO}^2 - \tilde{x}) \cdot (M_{H_2O}^1 - \tilde{x})} \quad (2.12)$$

Dónde:

$$M_{CO_2}^{2*} = (a'_2/M_{O_2}^2) * [(a'_1/M_{O_2}^2) * M_{Coque_1}^1 * \tilde{n}] \quad (2.13)$$

$$M_{CO}^{2*} = (a'_2/M_{O_2}^2) * [(a'_1/M_{O_2}^2) * M_{Coque_1}^1 * \tilde{n}] \quad (2.14)$$

$$M_{H_2O}^{2*} = (a'_2/M_{O_2}^2) * [(a'_1/M_{O_2}^2) * M_{Coque_1}^1 * \tilde{n}] \quad (2.15)$$

$$M_{H_2O}^{1*} = [(a'_1/M_{O_2}^1) * M_{H_2O}^1] \quad (2.16)$$

Dónde \tilde{n} es el porcentaje que ocurre la reacción 2 respecto a la reacción 3, asumiendo que M_{H_2} es cero, se procede a despejar \tilde{x} y por lo tanto se conocen los moles de los productos que salen a 500 K bajo este modelo y se expresan en las Ecuaciones 2.16, 2.17, 2.18, 2.19 y 2.20.

$$M_{CO_2}^{500} = M_{CO_2}^{2*} + \tilde{x} \quad (2.17)$$

$$M_{CO}^{500} = M_{CO}^{2*} - \tilde{x} \quad (2.18)$$

$$M_{H_2O}^{500} = M_{H_2O}^{1*} + M_{H_2O}^{2*} - \tilde{x} \quad (2.19)$$

$$M_{H_2}^{500} = \tilde{x} \quad (2.20)$$

4. Posteriormente, se realiza el mismo procedimiento cuando el combustible alcanza eleva su temperatura a 1000 K ya que es la temperatura máxima que alcanza el frente de llama aproximadamente, para esto se realiza prácticamente lo mismo que es agregar los moles de los productos de salida resultantes a 500 K (paso 3) más los moles de resto de los elementos que salen en la última reacción, como se presenta en la ecuación 2.21.

$$K_p(1000 K) = \frac{(M_{CO_2}^{4*} + M_{CO_2}^{500} + \hat{x}) \cdot (M_{H_2}^{500} + \hat{x})}{(M_{CO}^{4*} + M_{CO}^{500} - \hat{x}) \cdot (M_{H_2O}^{4*} + M_{H_2O}^{500} - \hat{x})} \quad (2.21)$$

Calculando el valor de \hat{x} se procede a obtener los moles de salida de cada elemento a 1000 K, que es finalmente los moles de todos los elemento que se tendrán finalmente por medio de todas las reacciones, la fórmula para obtener los moles de cada elemento se presentan en las ecuaciones 2.22, 2.23 y 2.24. Los moles finales de los productos finales se calculan con las ecuaciones 2.25, 2.26, 2.27 y 2.28.

$$M_{CO_2}^{4*} = M_{Coque_1}^1 * (1 - \tilde{n}) * M_{Coque_2}^3 * (a'_4/M_{O_2}^4) * M_{CO_2}^4 \quad (2.22)$$

$$M_{CO}^{4*} = M_{Coque_1}^1 * (1 - \tilde{n}) * M_{Coque_2}^3 * (a'_4/M_{O_2}^4) * M_{CO}^4 \quad (2.23)$$

$$M_{H_2O}^{4*} = M_{Coque_1}^1 * (1 - \tilde{n}) * M_{Coque_2}^3 * (a'_4/M_{O_2}^4) * M_{H_2O}^4 \quad (2.24)$$

$$M_{CO_2}^{1000} = M_{CO_2}^{500} + M_{CO_2}^{4*} + \hat{x} \quad (2.25)$$

$$M_{CO}^{1000} = M_{CO}^{500} + M_{CO}^{4*} - \hat{x} \quad (2.26)$$

$$M_{H_2O}^{1000} = M_{H_2O}^{500} + M_{H_2O}^{4*} - \hat{x} \quad (2.27)$$

$$M_{H_2}^{1000} = M_{H_2}^{500} + \hat{x} \quad (2.28)$$

Al tener los moles de salida de cada elemento, se debe multiplicar por el respectivo peso molecular cada especie y luego se divide por la densidad de cada especie a encuentra a condiciones ambientales, ya que en la práctica el análisis de gases se realiza a dichas condiciones, excepto para el caso del vapor de agua ya que sólo se conoce el valor de este a partir de una temperatura mayor o igual a 100° C, los pesos moleculares de cada especie se presentan en la Tabla 2.10 y la tabla de densidades de cada especie se presenta en la Tabla 2.11.

Tabla 2.10: Pesos molecular de cada especie

Especie	Peso molecular [gr/mol]
CO ₂	44.01
CO	28.011
H ₂ O	18.02
H ₂	2.0159

Tabla 2.11: Densidad de cada especie a condiciones ambientales en [gr/cm³].

Especie	Densidad a 1 bar [gr/cm ³]
CO ₂	0.001842
CO	0.001145
H ₂ O (100° C)	0.000596
H ₂	0.0000852

Este desarrollo en el programa se hace bajo el método de Newton Raphson modificado, en el que se deben conocer a priori las raíces de cada ecuación para poder lograr resultados coherentes con este trabajo y cuyos resultados se muestran en el capítulo 4.

Para la modelación se asume que cuando ingresa el combustible al reactor, solo se tomará en cuenta la primera reacción química a partir de que este se encuentre a la temperatura inicial (para este trabajo será de 300 K) hasta que alcance 543 K, eso significa que se utilizarán los parámetros termo físicos del petróleo y los parámetros cinéticos de la reacción 1 y para el cálculo de productos de salida solo se tomará en cuenta el vapor de

agua liberado a la atmósfera, ya que el coque que se forma participa en las siguientes reacciones como combustible. Cuando el combustible supere la temperatura de 543 K hasta alcanzar 673 K se consideran las reacciones 2 y 3, en este caso se consideran los parámetros cinéticos de la reacción 2 por el hecho de que no se puede modelar más de una reacción al mismo tiempo (en paralelo). A partir de la temperatura mencionada se toman en cuenta los parámetros termo físicos del coque debido a la transformación que el combustible sufre y que se ve reflejado en el esquema propuesto. Para el balance de masa en esta región de temperatura se consideran los moles liberados de coque₁ que se puede ver en la reacción 1, en ese caso se asume que la mitad de dicho coque sufre la reacción 2 y la otra mitad en la reacción 3. Los productos de salida que se toman en cuenta ahí solo son los que se muestran en la reacción 2, ya que el coque₂ que se forma en la reacción 3 participa como combustible en la reacción 4. Cuando la temperatura del combustible alcanza los 673 K, se considera solo la reacción 4, termo físicamente solo se considera como coque nuevamente debido a lo explicado anteriormente y luego de alcanzar la temperatura máxima se asume y se puede reflejar en los resultados que el combustible se quema por completo, esto se puede ver en la Figura 2.7.

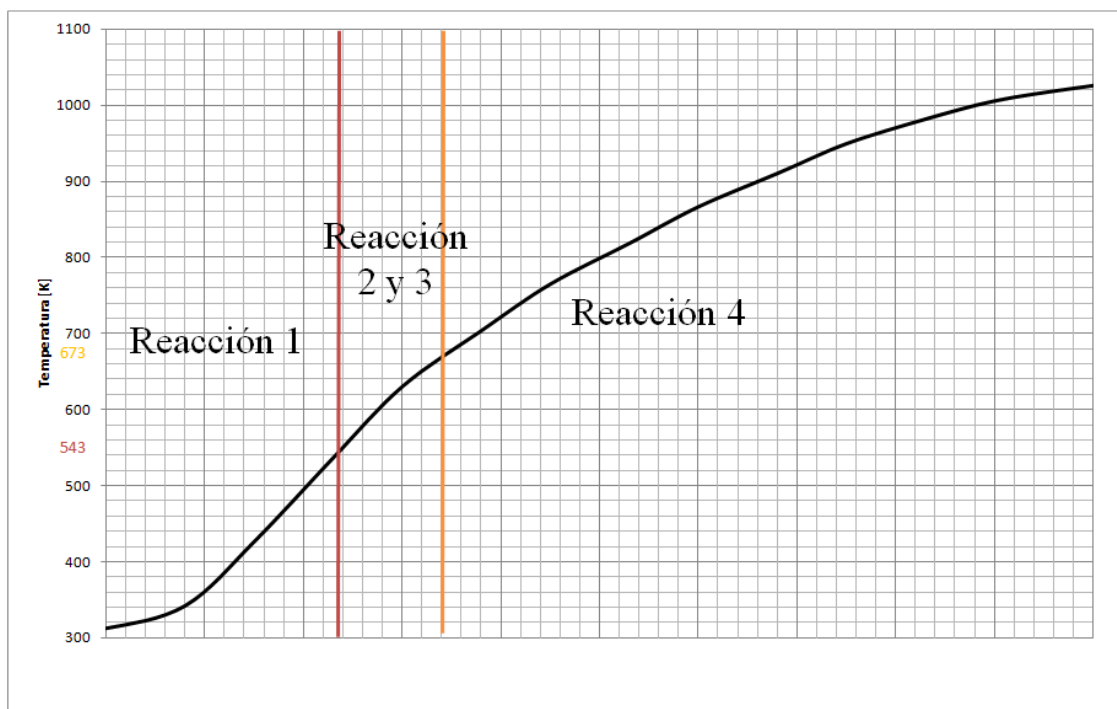


Figura 2.7: Perfil del frente de llama donde se definen reacciones dominantes.

3. MODELO DE COMBUSTIÓN EN MEDIOS POROSOS INERTES

El sistema consiste de un reactor cilíndrico de largo 0.6 m en cuyo interior se encuentran esferas de alúmina inerte (Figura 3.1) donde se desarrolla un frente de combustión, proceso conocido como combustión filtrada. El reactor se precalienta mediante la combustión de gas licuado y aire (ignición) de manera de asegurar el cambio de fase líquido-gas del petróleo pesado inyectado previo a su reacción.



Figura 3.1: Esquema del reactor experimental de largo $L = 0,6$ m y diámetro $D = 0,07$ m.

Utilizando el esquema de reacción propuesto, este se acopla al modelo matemático de combustión de medios porosos inertes propuesto por Toledo et. al. [47] en el que están involucradas tres ecuaciones de transporte, donde la ecuación (3.1) corresponde a la ecuación de continuidad de la mezcla, la ecuación (3.2) corresponde a la ecuación de conservación de energía del sólido o medio poroso, la ecuación (3.3) corresponde a la ecuación de conservación de energía de la mezcla de combustible y oxígeno, y la ecuación (3.4) corresponde a la ecuación de conservación de masa del combustible.

$$\frac{\partial}{\partial z}(\rho_g \cdot u_g) = 0 \quad (3.1)$$

$$(1 - \varepsilon) \cdot (\rho \cdot C_p)_s \frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_{ef} \frac{\partial T_s}{\partial z} \right) + a \cdot (T_g + T_s) - \beta_v \cdot (T_s - T_0) \quad (3.2)$$

$$\varepsilon \cdot (\rho \cdot C_p)_g \left(\frac{\partial T_g}{\partial t} + u_g \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) = -a \cdot (T_g + T_s) + \Delta H \cdot A \cdot \bar{w} \cdot w_0 \cdot \varepsilon \cdot \rho_g \cdot e^{-E/R \cdot T_g} \quad (3.3)$$

$$\frac{\partial \bar{w}}{\partial t} + u_g \frac{\partial \bar{w}}{\partial z} = \frac{1}{\rho_g} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\lambda_g}{C_{p,g}} \frac{\partial \bar{w}}{\partial z} \right) - A \cdot \bar{w} \cdot e^{-E/R \cdot T_g} \quad (3.4)$$

Donde T_g y T_s son las temperaturas de la mezcla petróleo con oxígeno y del sólido (medio poroso) respectivamente y $\bar{w} = \frac{w}{w_0}$ es la fracción en masa de combustible normalizada con w_0 que es la fracción en masa inicial del combustible.

3.1 Condiciones iniciales y de borde del modelo

Bajo el supuesto de que existe equilibrio térmico entre la mezcla y el sólido, la pre mezcla de petróleo con oxígeno ingresa al reactor en la zona $z = 0$ con una razón de equivalencia a definir, temperatura inicial T_0 y velocidad inicial de la mezcla u_0 (ecuaciones 3.5 y 3.6). A la salida del reactor de medios porosos se consideran las derivadas de las temperaturas y de la fracción de masa del combustible igual a cero (ecuación 3.7). Estas condiciones se imponen para el desarrollo del modelo matemático. Además, para el

desarrollo del modelo, el medio poroso se precalienta hasta la temperatura de ignición T_{ig} en una zona del canal cercana a $z = 0$ y el resto de este se mantiene con la temperatura inicial T_0 , las condiciones generales para este modelo aparecen la sección 3.3.

$$t = 0 \quad T_g = T_s = T_0 = 300 \text{ K}, \quad w = w_0 \quad (3.5)$$

$$z = 0 \quad T_g = T_s = T_0, u_g = u_0, w = w_0 \quad (3.6)$$

$$z \rightarrow \infty \quad \frac{\partial T_g}{\partial z} = \frac{\partial T_s}{\partial z} = \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \quad (3.7)$$

3.2 Discretización y solución del modelo

En esta sección se presenta la discretización en diferencias finitas implícita del modelo matemático compuesto por las ecuaciones (3.1) a la (3.7) considerando las propiedades variables.

Para esto se parte con discretizar la ecuación (3.2) para la conservación de energía del sólido (medio poroso).

$$\rho_{efs} \cdot c_{ps} \frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_{ef} \frac{\partial T_s}{\partial z} \right) + a \cdot (T_g + T_s) - \beta_v \cdot (T_s - T_0) \quad (3.8)$$

Dónde:

$$\rho_{efs} = (1 - \varepsilon) \cdot \rho_s \quad (3.9)$$

Aplicando esquema implícito de diferencias finitas para propiedades variables se tiene:

$$\rho_{efs,i}^n \cdot c_{ps,i}^n \left(\frac{T_{s,i}^{n+1} - T_{s,i}^n}{\Delta t} \right) = a_i^n \cdot (T_{g,i}^n - T_{s,i}^{n+1}) - \beta_{v,i}^n (T_{s,i}^{n+1} - T_0) + \frac{2}{\Delta z_i + \Delta z_{i-1}} \cdot \left[\left(\frac{\lambda_{ef,i+1}^n + \lambda_{ef,i}^n}{2} \right) \left(\frac{T_{s,i+1}^{n+1} - T_{s,i}^{n+1}}{\Delta z_i} \right) - \left(\frac{\lambda_{ef,i}^n + \lambda_{ef,i-1}^n}{2} \right) \left(\frac{T_{s,i}^{n+1} - T_{s,i-1}^{n+1}}{\Delta z_{i-1}} \right) \right] \quad (3.10)$$

Factorizando se tiene:

$$\begin{aligned}
& T_{s,i-1}^{n+1} \cdot \frac{\lambda_{ef,i}^n + \lambda_{ef,i-1}^n}{\Delta z_{i-1}(\Delta z_i + \Delta z_{i-1})} - \\
& T_{s,i}^{n+1} \cdot \left[\frac{\rho_{efs,i}^n \cdot C_{ps,i}^n}{\Delta t} + \frac{\lambda_{ef,i}^n + \lambda_{ef,i-1}^n}{\Delta z_{i-1}(\Delta z_i + \Delta z_{i-1})} + \frac{\lambda_{ef,i+1}^n + \lambda_{ef,i}^n}{\Delta z_i(\Delta z_i + \Delta z_{i-1})} + a_i^n + \beta_{v,i}^n \right] + \\
& T_{s,i+1}^{n+1} \cdot \left[\frac{\lambda_{ef,i+1}^n + \lambda_{ef,i}^n}{\Delta z_i(\Delta z_i + \Delta z_{i-1})} \right] = - \left[\frac{T_{s,i}^n \cdot \rho_{efs,i}^n \cdot C_{ps,i}^n}{\Delta t} + T_{g,i}^n \cdot a_i^n + T_0 \cdot \beta_{v,i}^n \right]
\end{aligned} \quad (3.11)$$

Agrupando términos y asignándole una variable para simplificar la notación, se tiene:

$$\begin{aligned}
A_i &= \frac{\lambda_{ef,i}^n + \lambda_{ef,i-1}^n}{\Delta z_{i-1}(\Delta z_i + \Delta z_{i-1})} \\
B_i &= \left[\frac{\lambda_{ef,i+1}^n + \lambda_{ef,i}^n}{\Delta z_i(\Delta z_i + \Delta z_{i-1})} \right] \\
C_i &= A_i + B_i + \frac{\rho_{efs,i}^n \cdot C_{ps,i}^n}{\Delta t} + a_i^n + \beta_{v,i}^n \\
D_i &= \left[\frac{T_{s,i}^n \cdot \rho_{efs,i}^n \cdot C_{ps,i}^n}{\Delta t} + T_{g,i}^n \cdot a_i^n + T_0 \cdot \beta_{v,i}^n \right]
\end{aligned} \quad (3.12)$$

Con estos términos se genera un sistema de ecuaciones algebraicas lineales de la forma:

$$A_i \cdot T_{s,i-1}^{n+1} - C_i \cdot T_{s,i}^{n+1} + B_i \cdot T_{s,i+1}^{n+1} = -D_i \quad (3.13)$$

Donde $i = 2, \dots, k - 1$; siendo los subíndices de las posiciones nodales para un determinado instante de tiempo y k el último nodo de la malla. La posición inicial y final del sistema viene determinada por las condiciones de borde de la situación física. La solución de este sistema, al igual que las otras dos ecuaciones que se deben discretizar se realizan a través del algoritmo TDMA (Tri-Diagonal Matrix Algorithm), este método establece como hipótesis de trabajo que existe una relación entre dos nodos vecinos de la

mallá en un determinado instante de tiempo, siendo presentada en la siguiente ecuación lineal:

$$T_{s,i-1}^{n+1} = p_i \cdot T_{s,i}^{n+1} + q_i \quad (3.14)$$

Reemplazando la ecuación (3.13) en (3.14) se tiene:

$$A_i \cdot p_i \cdot T_{s,i}^{n+1} + q_i - C_i \cdot T_{s,i}^{n+1} + B_i \cdot T_{s,i+1}^{n+1} = -D_i \quad (3.15)$$

Factorizando y despejando se obtiene:

$$T_{s,i}^{n+1} = \frac{B_i}{C_i - A_i p_i} T_{s,i+1}^{n+1} + \frac{D_i + A_i \cdot q_i}{C_i - A_i p_i} \quad (3.16)$$

De la misma hipótesis se desprende que:

$$T_{s,i}^{n+1} = p_{i+1} \cdot T_{s,i+1}^{n+1} + q_{i+1} \quad (3.17)$$

Luego reemplazando en la ecuación anterior se encuentran los siguientes valores para los coeficientes:

$$\begin{aligned} p_{i+1} &= \frac{B_i}{C_i - A_i p_i} \\ q_{i+1} &= \frac{D_i + A_i \cdot q_i}{C_i - A_i p_i} \end{aligned} \quad (3.18)$$

Aplicando condiciones de borde:

$$T_1 = T_0 ; T_1 = p_2 \cdot T_2 + q_2 \quad (3.19)$$

$$p_2 = 0 ; q_2 = T_0 \quad (3.20)$$

$$\frac{\partial T_s}{\partial z} \Big|_{z=1} = 0 ; \frac{T_k - T_{k-1}}{\Delta z_{i-1}} = 0 ; T_k = T_{k-1} \quad (3.21)$$

$$T_k^{n+1} = T_{k-1}^{n+1} ; T_k^{n+1} = p_k T_k^{n+1} + q_k \quad (3.21)$$

Entonces:

$$T_k^{n+1} = \frac{q_k}{1 - p_k} \quad (3.22)$$

De esta forma, el algoritmo calcula nuevamente los valores nodales de p y q en un instante dado desde el segundo nodo hasta el último usando las fórmulas (3.20) y (3.18), luego con dichos valores encontrados se calculan las mismas temperaturas pero desde el último nodo al primero utilizando las fórmulas (3.14) y (3.22).

Para la solución del sistema se deben agregar las ecuaciones construidas de calor específico y de conductividad térmica del sólido (medio poroso), están se pueden revisar en la sección 3.3.

Ahora se discretiza la ecuación (3.3) para la conservación de energía para la mezcla considerando porosidad constante:

$$(\rho \cdot C_p)_g \left(\frac{\partial T_g}{\partial t} + u_g \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) = \frac{-a}{\varepsilon} \cdot (T_g + T_s) + \Delta H \cdot A \cdot \bar{w} \cdot w_0 \cdot \varepsilon \cdot \rho_g \cdot e^{-E/R \cdot T_g} \quad (3.23)$$

Aplicando esquema implícito de diferencias finitas para propiedades variables, se tiene:

$$\begin{aligned} (\rho \cdot C_p)_{g,i}^n \left(\frac{T_{g,i}^{n+1} - T_{g,i}^n}{\Delta t} + u_i^n \frac{T_{g,i}^{n+1} - T_{g,i-1}^{n+1}}{\Delta z_{i-1}} \right) &= \Delta H \cdot A \cdot \bar{w}_i^{n+1} \cdot w_0 \cdot \varepsilon \cdot \rho_{g,i}^n \cdot e^{-E/R \cdot T_{g,i}^n} \\ + \frac{2}{\Delta z_i + \Delta z_{i-1}} \left[\left(\frac{\lambda_{g,i+1}^n + \lambda_{g,i}^n}{2} \right) \left(\frac{T_{g,i+1}^{n+1} - T_{g,i}^{n+1}}{\Delta z_i} \right) - \left(\frac{\lambda_{g,i}^n + \lambda_{g,i-1}^n}{2} \right) \left(\frac{T_{g,i}^{n+1} - T_{g,i-1}^{n+1}}{\Delta z_{i-1}} \right) \right] & \\ + \frac{a_i^n}{\varepsilon} \cdot (T_{s,i}^n + T_{g,i}^{n+1}) & \end{aligned} \quad (3.24)$$

Factorizando se tiene:

$$\begin{aligned}
& T_{g,i-1}^{n+1} \cdot \left[\frac{(\rho \cdot C_p)_{g,i}^n \cdot u_i^n}{\Delta z_{i-1}} + \frac{\lambda_{g,i}^n + \lambda_{g,i-1}^n}{\Delta z_{i-1}(\Delta z_i + \Delta z_{i-1})} \right] - \\
& T_{g,i}^{n+1} \cdot \left[\frac{(\rho \cdot C_p)_{g,i}^n}{\Delta t} + \frac{(\rho \cdot C_p)_{g,i}^n \cdot u_i^n}{\Delta z_{i-1}} + \frac{\lambda_{g,i}^n + \lambda_{g,i-1}^n}{\Delta z_{i-1}(\Delta z_i + \Delta z_{i-1})} + \frac{\lambda_{g,i+1}^n + \lambda_{g,i}^n}{\Delta z_i(\Delta z_{i+1} + \Delta z_i)} + \frac{a_i^n}{\varepsilon} \right] \\
& + T_{g,i+1}^{n+1} \cdot \left[\frac{\lambda_{g,i+1}^n + \lambda_{g,i}^n}{\Delta z_i(\Delta z_{i+1} + \Delta z_i)} \right] = \\
& - \left[\frac{T_{g,i}^n (\rho \cdot C_p)_{g,i}^n}{\Delta t} + \frac{T_{s,i}^n \cdot a_i^n}{\varepsilon} + \Delta H \cdot A \cdot \bar{w}_i^{n+1} \cdot w_0 \cdot \varepsilon \cdot \rho_{g,i}^n \cdot e^{-E/R \cdot T_{g,i}^n} \right]
\end{aligned} \tag{3.25}$$

Agrupando términos y asignando una variable para simplificar la notación, se tiene:

$$\begin{aligned}
A_i &= \frac{(\rho \cdot C_p)_{g,i}^n \cdot u_i^n}{\Delta z_{i-1}} + \frac{\lambda_{g,i}^n + \lambda_{g,i-1}^n}{\Delta z_{i-1}(\Delta z_i + \Delta z_{i-1})} \\
B_i &= \frac{\lambda_{g,i+1}^n + \lambda_{g,i}^n}{\Delta z_i(\Delta z_{i+1} + \Delta z_i)} \\
C_i &= A_i + B_i + \frac{(\rho \cdot C_p)_{g,i}^n}{\Delta t} + \frac{a_i^n}{\varepsilon} \\
D_i &= \frac{T_{g,i}^n (\rho \cdot C_p)_{g,i}^n}{\Delta t} + \frac{T_{s,i}^n \cdot a_i^n}{\varepsilon} + \Delta H \cdot A \cdot \bar{w}_i^{n+1} \cdot w_0 \cdot \varepsilon \cdot \rho_{g,i}^n \cdot e^{-E/R \cdot T_{g,i}^n}
\end{aligned} \tag{3.26}$$

Con estos términos se genera un sistema de ecuaciones algebraicas lineales similar al anterior, de la forma:

$$A_i \cdot T_{g,i-1}^{n+1} - C_i \cdot T_{g,i}^{n+1} + B_i \cdot T_{g,i+1}^{n+1} = -D_i \tag{3.27}$$

Al utilizar las hipótesis y procedimientos utilizados en el desarrollo anterior, se obtienen las siguientes secuencias de operaciones:

$$T_{g,i-1}^{n+1} = p_i \cdot T_{g,i}^{n+1} + q_i \quad (3.28)$$

$$A_i \cdot p_i \cdot T_{g,i}^{n+1} + q_i - C_i \cdot T_{g,i}^{n+1} + B_i \cdot T_{g,i+1}^{n+1} = -D_i \quad (3.29)$$

$$T_{g,i}^{n+1} = \frac{B_i}{C_i - A_i p_i} T_{g,i+1}^{n+1} + \frac{D_i + A_i \cdot q_i}{C_i - A_i p_i} \quad (3.30)$$

$$T_{g,i}^{n+1} = p_{i+1} \cdot T_{g,i+1}^{n+1} + q_{i+1} \quad (3.31)$$

Como se puede apreciar, para el desarrollo de esta ecuación se obtendrán los mismos valores que se reflejan las ecuaciones (3.18) a la (3.22) debido a que se tienen las mismas condiciones de borde que en la ecuación que se desarrolló anteriormente. Sin embargo, a diferencia de la ecuación anterior, en esta se deben agregar las ecuaciones de la ley de gas perfecto y de conservación de masa además de las discretizaciones que se hicieron en la ecuación anterior, de forma más detallada se puede ver en la sección 3.3.

Finalmente se discretiza la ecuación (3.4) para la conservación de masa de petróleo, aplicando el supuesto de que el número de Lewis es igual a uno.

$$\frac{\partial \bar{w}}{\partial t} + u_g \frac{\partial \bar{w}}{\partial z} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\lambda_g}{C_{p,g}} \frac{\partial \bar{w}}{\partial z} \right) - A \cdot \bar{w} \cdot e^{-E/R \cdot T_g} \quad (3.32)$$

Aplicando esquema implícito de diferencias finitas con notación del término convectivo en contra flujo y con malla variable se tiene:

$$\frac{\bar{w}_i^{n+1} - \bar{w}_i^n}{\Delta t} + u_i^n \cdot \frac{\bar{w}_i^{n+1} - \bar{w}_{i-1}^{n+1}}{\Delta z_{i-1}} = \frac{2}{\rho_i^n \cdot (\Delta z_i + \Delta z_{i-1})} \cdot \quad (3.33)$$

$$\left[\left(\frac{(\lambda_g/C_{pg})_{i+1}^n + (\lambda_g/C_{pg})_i^n}{2} \right) \left(\frac{\bar{w}_{i+1}^{n+1} - \bar{w}_i^{n+1}}{\Delta z_i} \right) - \left(\frac{(\lambda_g/C_{pg})_i^n + (\lambda_g/C_{pg})_{i-1}^n}{2} \right) \left(\frac{\bar{w}_i^{n+1} - \bar{w}_{i-1}^{n+1}}{\Delta z_{i-1}} \right) \right] - A \cdot \bar{w}_i^{n+1} \cdot e^{-E/R \cdot T_{g,i}^n}$$

Factorizando de forma adecuada se tiene:

$$\begin{aligned} & \bar{w}_{i-1}^{n+1} \cdot \left[\frac{(\lambda_g/C_{pg})_i^n + (\lambda_g/C_{pg})_{i-1}^n}{\Delta z_{i-1}} \cdot \frac{1}{\rho_i^n \cdot (\Delta z_i + \Delta z_{i-1})} + \frac{u_i^n}{\Delta z_{i-1}} \right] - \\ & \bar{w}_i^{n+1} \cdot \left[\frac{1}{\Delta t} + \frac{u_i^n}{\Delta z_{i-1}} + \left(\frac{(\lambda_g/C_{pg})_{i+1}^n + (\lambda_g/C_{pg})_i^n}{\Delta z_i} \right) \cdot \frac{1}{\rho_i^n \cdot (\Delta z_i + \Delta z_{i-1})} + \right. \\ & \left. \frac{(\lambda_g/C_{pg})_i^n + (\lambda_g/C_{pg})_{i-1}^n}{\Delta z_{i-1}} \cdot \frac{1}{\rho_i^n \cdot (\Delta z_i + \Delta z_{i-1})} + A \cdot e^{-E/R \cdot T_{g,i}^n} \right] + \quad (3.34) \\ & \bar{w}_{i+1}^{n+1} \cdot \left[\left(\frac{(\lambda_g/C_{pg})_{i+1}^n + (\lambda_g/C_{pg})_i^n}{\Delta z_i} \right) \cdot \frac{1}{\rho_i^n \cdot (\Delta z_i + \Delta z_{i-1})} \right] = -\frac{\bar{w}_i^n}{\Delta t} \end{aligned}$$

Agrupando términos y asignándole una variable para simplificar la notación, se tiene:

$$\begin{aligned} A_i &= \frac{\left(\frac{\lambda_g}{C_{pg}} \right)_i^n + \left(\frac{\lambda_g}{C_{pg}} \right)_{i-1}^n}{\Delta z_{i-1}} \cdot \frac{1}{\rho_i^n \cdot (\Delta z_i + \Delta z_{i-1})} + \frac{u_i^n}{\Delta z_{i-1}} \\ B_i &= \left(\frac{(\lambda_g/C_{pg})_{i+1}^n + (\lambda_g/C_{pg})_i^n}{\Delta z_i} \right) \cdot \frac{1}{\rho_i^n \cdot (\Delta z_i + \Delta z_{i-1})} \quad (3.35) \\ C_i &= A_i + B_i + \frac{1}{\Delta t} + A \cdot e^{-E/R \cdot T_{g,i}^n} \\ D_i &= \frac{\bar{w}_i^n}{\Delta t} \end{aligned}$$

Con esto, se genera un sistema de ecuaciones algebraicas lineales similares a los dos anteriores, que tiene la forma:

$$A_i \cdot \bar{w}_{i-1}^{n+1} - C_i \cdot \bar{w}_i^{n+1} + B_i \cdot \bar{w}_{i+1}^{n+1} = -D_i \quad (3.36)$$

Se utilizan las hipótesis y procedimientos utilizados en los desarrollos anteriores, con lo que se obtienen las siguientes secuencias de operaciones:

$$\bar{w}_{i-1}^{n+1} = p_i \cdot \bar{w}_i^{n+1} + q_i \quad (3.37)$$

$$A_i \cdot p_i \cdot \bar{w}_i^{n+1} + q_i - C_i \cdot \bar{w}_i^{n+1} + B_i \cdot \bar{w}_{i+1}^{n+1} = -D_i \quad (3.38)$$

$$\bar{w}_i^{n+1} = \frac{B_i}{C_i - A_i p_i} \bar{w}_{i+1}^{n+1} + \frac{D_i + A_i \cdot q_i}{C_i - A_i p_i} \quad (3.39)$$

$$\bar{w}_i^{n+1} = p_{i+1} \cdot \bar{w}_{i+1}^{n+1} + q_{i+1} \quad (3.40)$$

Reemplazando de forma adecuada los términos de las ecuaciones presentadas, se obtienen las mismas expresiones que se obtuvieron en la ecuación (3.18), por lo que se deduce que se sigue el mismo procedimiento que en las ecuaciones (3.2) y (3.3).

La condición de borde en el primer nodo se tiene la siguiente expresión:

$$w_1 = w_0 \quad (3.41)$$

Según la hipótesis en el mismo nodo se cumple que:

$$w_1 = p_2 \cdot w_2 + q_2 \quad (3.42)$$

Despejando se encuentran los valores de los coeficientes buscados para el primer nodo:

$$p_2 = 0 \quad (3.43)$$

$$q_2 = w_0 \quad (3.44)$$

De la misma forma que se hizo anteriormente, a partir de la ecuación (3.41) hasta la ecuación (3.44) se obtienen los valores de p y q desde el nodo 2 hasta el nodo k siguiendo la ecuación (3.18).

La condición de borde del último nodo establece que la propiedad estudiada se ha desarrollado, es decir, que desde ese punto en adelante no hay variaciones. Matemáticamente se ve reflejado de la siguiente forma:

$$\frac{\partial w}{\partial z} = 0 \quad (3.45)$$

Expresado en diferencias finitas, esto es:

$$\frac{w_k - w_{k-1}}{\Delta z} = 0 \quad (3.46)$$

Lo que conlleva a:

$$w_k = w_{k-1} \quad (3.47)$$

Reemplazando esta identidad en la ecuación (3.40) se tiene:

$$w_k^{n+1} = p_k \cdot w_k^{n+1} + q_k \quad (3.48)$$

Despejando y factorizando se obtiene:

$$w_k^{n+1} = \frac{q_k}{1 - p_k} \quad (3.49)$$

La ecuación (3.49) posee la misma forma que la Ecuación (3.22), por lo que prácticamente el desarrollo de la ecuación (3.4) se desarrolla de la misma forma que las ecuaciones (3.2) y (3.3) [47].

Se ve que p_k no debe ser igual a uno, y que se puede demostrar revisando la forma de los coeficientes y la condición del método ($C > A + B$), que $p > 1$ [47].

3.3 Consideraciones generales

Debido a la importancia de los mecanismos de transferencia de calor y de masa, además de la reacción química en el desarrollo de la onda de combustión en medios porosos inertes, éstos se seleccionan e incorporan en el modelo matemático según algunas condiciones generales.

3.3.1 Coeficiente intersticial de intercambio de calor, a [$\text{W}/\text{m}^3 \text{K}$]

La transferencia de calor entre el sólido y la mezcla se evalúa según resultados experimentales como:

$$a = a_{gs} \cdot h_{gs} \quad (3.50)$$

Donde a_{gs} es la superficie específica interna del medio poroso y h_{gs} es el coeficiente convectivo interfásico, los cuales están dados por:

$$a_{gs} = \frac{6 \cdot (1 - \varepsilon)}{d_p} \quad (3.51)$$

$$h_{gs} = \frac{\lambda_g}{d_p} [2.0 + 1.1 \cdot Pr^{1/3} \cdot Re^{0.6}] \quad (3.52)$$

Donde Pr y Re son los números de Prandt y Reynolds respectivamente dados por:

$$Pr = \frac{v \cdot \rho_g \cdot C_{pg}}{\lambda_g} \quad (3.53)$$

$$Re = \frac{\varepsilon \cdot u_g \cdot d_p}{\nu} \quad (3.54)$$

3.3.2 Coeficiente de conductividad térmica efectivo del medio poroso, λ_{ef} [W/m K]

La conductividad entre las esferas se alúmina se produce sólo a través de los puntos de contacto de las mismas, la estructura porosa en esencia es ópticamente densa alrededor de la zona de alta temperatura, y la radiación es incluida en el coeficiente de conductividad térmica efectivo de medio poroso.

$$\lambda_{ef} = (1 - \varepsilon) + \frac{32 \cdot \sigma \cdot d_p \cdot \varepsilon \cdot T^3}{9 \cdot (1 - \varepsilon)} \quad (3.55)$$

3.3.3 Coeficiente de intercambio de calor con los alrededores, β_v [W/m³ K]

La transferencia de calor entre el sistema y el medio ambiente ocurre a través del medio poroso solamente por convección natural y radiación térmica, y el coeficiente efectivo de intercambio de calor con los alrededores es encontrado a partir de un balance de energía aplicado a un volumen de control cilíndrico de diámetro D y largo dx:

$$[h(T - T_0) + \varepsilon' \cdot \varepsilon'' \cdot \sigma \cdot (T^4 - T_0^4)] \cdot dx \cdot \pi \cdot D = \beta_v \cdot (T - T_0) \cdot dx \cdot \frac{\pi \cdot D^2}{4} \quad (3.57)$$

Entonces,

$$\beta_v = \frac{4}{D} \left(h + \varepsilon' \cdot \varepsilon'' \cdot \sigma \frac{T^4 - T_0^4}{T - T_0} \right) \quad (3.58)$$

Donde $\varepsilon' = 0.45$ que es la emisividad de las esferas sólidas, $\varepsilon'' = 0.38$ que es el factor de transmisividad del tubo de cuarzo, $h = 10$ [W/m² · K] que es el coeficiente de transferencia de calor por convección y σ es la constante de Stephan-Boltzmann.

3.3.4 Difusividad de especies

Para la difusividad de especies se asume que el número de Lewis es igual a uno.

$$Le = \frac{\lambda_g}{\rho_g \cdot C_{pg}} \quad (3.59)$$

3.3.5 Velocidad del frente de combustión

La velocidad del frente de combustión se calcula bajo la Ecuación 3.60.

$$u_{FC} = \left(\frac{\rho_g \cdot C_{pg}}{\rho_s \cdot C_{ps}} \right) \cdot u_g \cdot \left[1 - \frac{1}{1 - \frac{4 \cdot \beta_v (T_{ign} - T_0) \cdot e^{\frac{E}{R \cdot T_{ign}}}}{\rho_g \cdot w_0 \cdot \Delta H \cdot A}} \right] + \frac{A \cdot \lambda_s}{4 \cdot u_g \cdot \rho_s \cdot C_{ps} \cdot e^{\frac{E}{R \cdot T_{ign}}}} \quad (3.60)$$

3.3.6 Propiedades físicas del medio poroso y del combustible

El medio poroso es construido con esferas de alúmina de diámetro $d_p = 5.6$ mm, dentro de un reactor de largo 0.6 m, con $\varepsilon = 0.4$ de porosidad entre partículas. Las propiedades físicas de la alúmina son: densidad de masa $\rho_s = 3690$ Kg/m³, el calor específico y la conductividad térmica se consideran variables en función de la temperatura y vienen dados por:

$$C_{ps} \left(\frac{J}{Kg K} \right) = 29.567 + 2.61177 \cdot T_s(K) - 0.00171 \cdot T_s^2(K) + 3.382 \cdot 10^{-7} \cdot T_s^3(K) \quad (3.61)$$

$$\lambda_g \left(\frac{J}{m s K} \right) = -0.21844539 + 0.00174653 \cdot T_s(K) + 8.2266 \cdot 10^{-8} \cdot T_s^2(K) \quad (3.62)$$

La densidad del combustible se obtiene gracias a la gravedad API, parámetro característico de los petróleos pesados, este valor se obtiene mediante la fórmula 3.63 que se presenta a continuación:

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{\rho_{\text{petróleo a } 60^{\circ}F}} - 131.5 \quad (3.63)$$

Obtenido este valor, se debe realizar una corrección debido a que este ingresa al reactor mezclado con oxígeno, y este varía según la razón de equivalencia. Para hacer esto, primero se deben sumar los moles totales de oxígeno y combustible que ingresarán al reactor expresado en la fórmula 3.69 que está enfocado esencialmente en la reacción 1 del Esquema 2.12.

$$Mol_t = PM_{\text{petróleo}} + a'_i PM_{O_2} \quad (3.64)$$

Luego, se obtienen los porcentajes en moles del combustible y el oxígeno mediante las formulas 3.70 y 3.71.

$$por_{\text{petróleo}} = PM_{\text{petróleo}} / Mol_t \quad (3.65)$$

$$por_{O_2} = 1 - pr_{\text{petróleo}} \quad (3.66)$$

Con esos dos porcentajes calculados, cada uno se multiplica por su respectiva densidad y se suman para obtener la densidad de la mezcla que ingresará al reactor, esto se representa en la fórmula 3.72.

$$\rho_{\text{mezcla}} = (por_{O_2} \times \rho_{O_2}) + (pr_{\text{petróleo}} \times \rho_{\text{petróleo}}) \quad (3.67)$$

La densidad del oxígeno se considera en fase gaseosa a condiciones ambientales, cuyo valor junto con el peso molecular se presenta en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1: Propiedades del oxígeno.

Peso molecular [gr/mol]	Densidad a 1 bar [kg/m ³]
31.999	1.354

La densidad inicial del gas se obtiene a partir de la Ecuación 3.63, como supuesto se asume que es incompresible y obedece a la ley del gas perfecto, por lo que:

$$\rho_g = \frac{\rho_0 \cdot T_0}{T} \quad (3.68)$$

En cuanto al petróleo, su calor específico es independiente a su fase, para este se estiman las correlaciones hechas por Watson y Nelson [48]. Mientras que la conductividad térmica va a depender si este se considera como petróleo o coque, para este caso si el combustible se encuentra a una temperatura superior a 543 K se considera como coque, la conductividad térmica del petróleo se estimó en base a las correlaciones hechas por Cragoe [49], y la conductividad térmica del coque se obtiene mediante el la base de datos Thermophysical Properties of Matter Database [50]. Estas expresiones se presentan en las ecuaciones 3.20, 3.21 y 3.22.

$$C_p \left(\frac{J}{Kg K} \right) = (524.885 + 1.1486354 \times T(K)) \cdot \frac{1000}{PM_{oil}} \quad (3.69)$$

$$\lambda_{petróleo} \left(\frac{J}{s m K} \right) = (0.0711864 - 0.00003844 \times (T(K) + 273.15)) \cdot \frac{10}{6} \quad (3.70)$$

$$\lambda_{coque} \left(\frac{J}{s m K} \right) = (1.1006 + 0.0015(T(K) - 273.15) - 6 \times 10^{-7} \cdot (T(K) + 273.15)^2) \quad (3.71)$$

En cuanto a la viscosidad del petróleo, se recurre a una regresión lineal mediante mínimos cuadrados a la tabla de datos de la muestra A del trabajo realizado por Cinar et al. [39] presentados en la Tabla 3.2. Para la muestra B se recurre también a la misma tabla debido a que Cinar et al. usó dicha tabla para esa muestra. Para la muestra G se recurre a la tabla 3.3 utilizando el mismo procedimiento mencionado anteriormente.

Tabla 3.2: Viscosidad de la muestra A, a distintas temperaturas [39].

Temperatura [K]	Viscosidad [Kg/m s]
278.15	1130
288.15	293
298.15	83.1
303.15	45.6
321.15	6.17
338.15	1.13
373.15	0.0563
423.15	0.00183
473.15	0.000123
523.15	0.0000138
573.15	0.00000227
598.15	0.00000103
623.15	0.000000498
648.15	0.000000255
673.15	0.000000137
698.15	7.71E-08
723.15	4.51E-08
748.15	2.73E-08
773.15	1.71E-08
798.15	1.11E-08
823.15	7.32E-09
2273.15	1.67E-12

Tabla 3.3: Viscosidad de la muestra G, a distintas temperaturas [39].

Temperatura [K]	Viscosidad [Kg/m s]
293.15	303.1
298.15	289
323.15	11.9
353.15	0.903
393.15	0.107
433.15	0.0265
473.15	0.0109
523.15	0.004917
573.15	0.002761
623.15	0.00191
673.15	0.001511
773.15	0.001183
873.15	0.001071
1273.15	0.001002

3.3.7 Corrección de parámetros durante desarrollo del modelo matemático

Para la ecuación (3.2), el calor específico y la conductividad térmica del medio poroso se actualiza de la siguiente forma:

$$C_{ps,i}^n = 29.567 + 2.61177 \cdot T_{s,i}^n - 0.00171 \cdot T_{s,i}^{2,n} + 3.382 \cdot 10^{-7} \cdot T_{s,i}^{3,n} \quad (3.72)$$

$$\lambda_{g,i}^n = -0.21844539 + 0.00174653 \cdot T_{s,i}^n + 8.2266 \cdot 10^{-8} \cdot T_{s,i}^{2,n} \quad (3.73)$$

Para la ecuación (3.3), los parámetros a actualizar se expresan a través de las ecuaciones (3.75), (3.76), (3.77), (3.78) y (3.79):

$$\rho_i^{n+1} = \frac{\rho_0 \cdot T_0}{T_{g,i}^{n+1}} ; u_i^{n+1} = \frac{u_0 \cdot \rho_0}{\rho_i^{n+1}} \quad (3.74)$$

$$C_{pg,i}^n \left(\frac{J}{Kg K} \right) = (524.885 + 1.1486354 \times T_i^n(K)) \cdot \frac{1000}{PM_{oil}} \quad (3.75)$$

$$\lambda_{petroleo,i}^n \left(\frac{J}{s m K} \right) = (0.0711864 - 0.00003844 \times (T_i^n(K) + 273.15)) \cdot \frac{10}{6} \quad (3.76)$$

$$\lambda_{coque,i}^n \left(\frac{J}{s m K} \right) = (1.1006 + 0.0015(T_i^n(K) - 273.15) - 6 \times 10^{-7} \cdot (T_i^n(K) + 273.15)^2) \quad (3.77)$$

$$\mu_{g,i}^n = 10^{47} \cdot (T_i^{-18,75})^n \quad (3.78)$$

3.3.8 Corrección del factor pre exponencial de Arrhenius

Debido a que el factor exponencial de Arrhenius propuesto por literatura para cada reacción no satisface al perfil térmico esperado, ya que no entrega la energía suficiente, y esto se debe al término fuente que surge mediante la ecuación de Reynolds cuando se

soluciona tanto de la ecuación de balance de energía del gas (Ecuación 3.3) y de la ecuación de balance de masa del sistema (Ecuación 3.4) no se pueden obtener los resultados esperados. Es por esto que se procede a multiplicar cada valor en cada reacción por un factor δ cuyos valores se presentan en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4: Factor δ que corrige el factor pre exponencial de Arrhenius.

Muestra	Reacción	δ
A	1	3.00×10^9
	2	77.42
	3	2.68×10^{14}
B	1	6.00×10^{10}
	2	10
	3	6.5×10^{12}
G	1	7.08×10^7
	2	1.55×10^2
	3	3.64×10^{13}

4. EXPOSICIÓN Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de las simulaciones hechas en el programa utilizando todos los parámetros presentados en los capítulos 2 y 3, para esto primero se debe determinar el tamaño de la malla y el paso del tiempo óptimo con la finalidad de obtener resultados coherentes y más adelante se verifica la velocidad de la mezcla y el diámetro del reactor con el mismo fin.

4.1 Determinación del tamaño de malla y paso de tiempo óptimo.

Para este procedimiento se va a mantener fijo una cantidad de 901 nodos y un paso de tiempo de 0.005 segundos.

En primer lugar se procede a determinar el paso de tiempo óptimo Δt , la idea es que el frente de llama similar independiente del valor de Δt . Para esto se presenta en la Figura 4.1 perfiles de temperatura del gas con distintos pasos de tiempo.

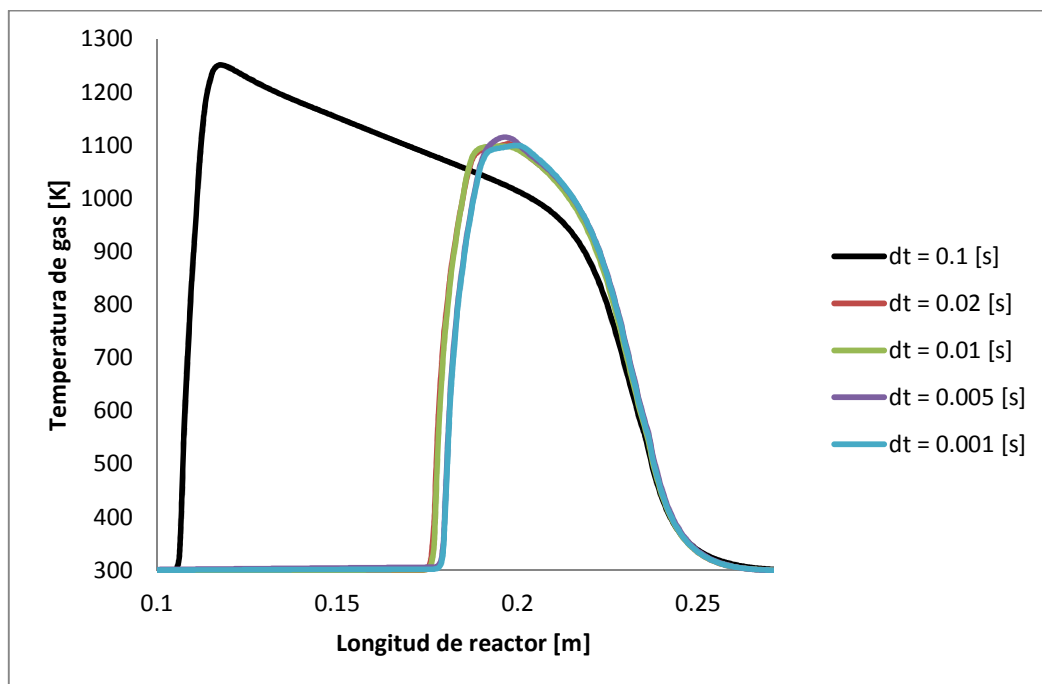


Figura 4.1: Perfil de temperatura del gas de la muestra B para distintos pasos de tiempo: $u_g=0.0012$ m/s; $N=901$ nodos; $T_0 = 300$ K; $T_{ig} = 1200$ K, $\phi = 1.3$.

En esta Figura 4.1 se puede ver que con un paso de tiempo muy grande ($\Delta t = 0.1$) el frente de llama adopta una forma muy distinta que en las demás, esto puede ser porque este parámetro es fundamental en el desarrollo de la modelación de las ecuaciones, además de que dicho frente avanza más lento que el resto, es por eso que el paso de tiempo $\Delta t = 0.1$ se descarta. Sin embargo, con pasos de tiempo más pequeños ($\Delta t = 0.02, 0.01, 0.005$ y 0.001) el frente de llama alcanza similar, sin embargo a partir de el paso de tiempo $\Delta t = 0.005$ el perfil de temperatura se mantiene fijo a medida que el paso del tiempo disminuye, es por esto que se determina que con un paso de tiempo $\Delta t = 0.005$ es un paso de tiempo óptimo.

Para definir el tamaño de la malla óptima, se procede a graficar los perfiles de temperatura de la mezcla, para esto se evaluaron tamaños de malla de $N = 901; 951; 1001$ y 1051 nodos presentado en la Figura 4.2 en un tiempo de 30 minutos.

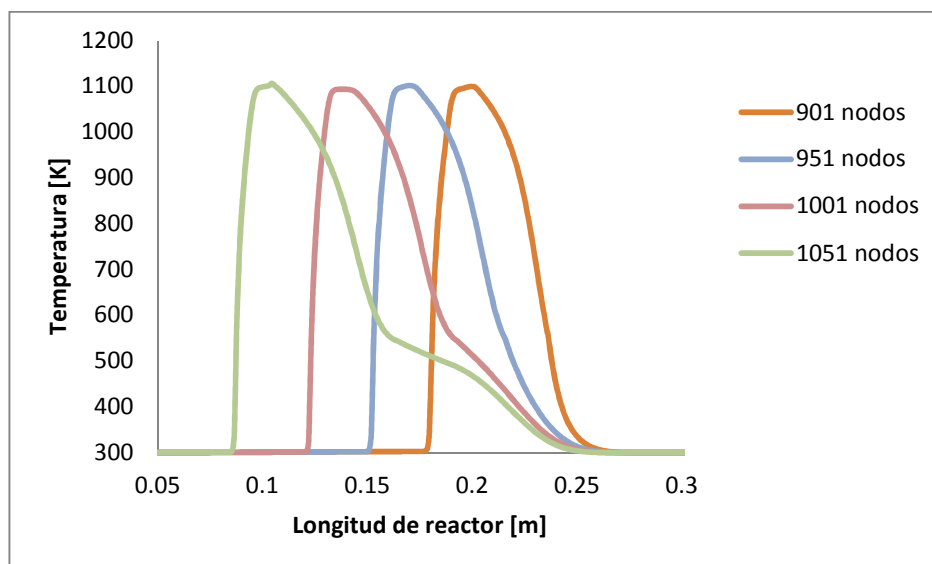


Figura 4.2: Perfil de temperatura del gas para distintos tamaños de malla: $u_g=0.0012$ m/s; $dt=0,02$ s; $T_0 = 300$ K; $T_{ig} = 1200$ K, $\phi = 1.3$.

El criterio usado para definir el tamaño de malla es encontrar convergencia en la temperatura máxima del frente de llama. En la Figura 4.2 se ve que los perfiles de frente de llama es similar. Se determina que el tamaño de malla de $N = 901$ nodos es tamaño óptimo debido al costo computacional involucrado.

4.2 Validación del modelo

Para validar el modelo realizado, se deben comparar tanto los perfiles térmicos de cada muestra utilizada (muestras A, B y G) y los productos de salida (en este caso CO y H₂) con respecto a la muestra USM.

Respecto a los perfiles térmicos, para la muestra USM solo se tiene el perfil térmico con una relación de equivalencia de $\phi = 1.3$, por lo que solo se compara cada muestra con dicho valor. La Figura 4.3 representa cada perfil térmico en un instante de 80 minutos, que es donde se obtiene el perfil térmico experimental.

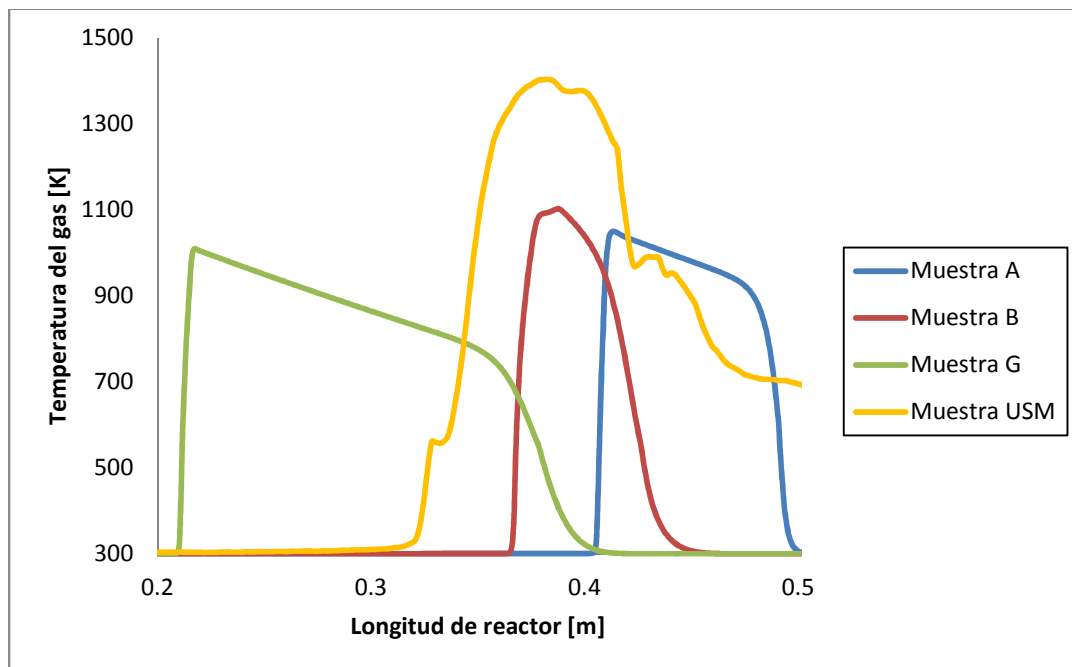


Figura 4.3: Perfil de temperatura de gas de cada muestra.

A partir de esta figura se puede ver que el frente de llama que más se asemeja a la muestra USM es la muestra B, tanto por la forma laminar que posee y la temperatura máxima que alcanza. En cambio los frentes de llama de las otras muestras poseen perfiles de temperaturas más y sus velocidades de frente de llamas distintas a la que tiene la muestra USM. Es más, el frente de llama de la muestra G es la menos representativa ya que posee una velocidad de frente de llama mucho más baja por el hecho de sus propiedades que la distinguen, esto es su densidad y viscosidad, no tan así la muestra A que si bien posee un

perfil de temperatura menos amplio que la muestra G, su velocidad de frente de llama es un poco mayor a la muestra B. Por lo tanto, respecto al perfil térmico el que más se asemeja a lo obtenido experimentalmente es la muestra B.

Respecto a los productos de salida, se hace el mismo análisis utilizando una relación de equivalencia de $\phi = 1.3$ y se comparan con los resultados obtenidos en la muestra USM. Esto se ve en la Tabla 4.1 en donde también se presenta la temperatura máxima alcanzada por el gas

Tabla 4.1: Temperatura máxima del gas y productos de salida de cada muestra con $\phi = 1.3$.

Muestra	Temperatura máxima del gas [K]	H2 (% en volumen)	CO (% en volumen)
A	1050	8.90	17.23
B	1103	9.43	14.78
G	1009	4.93	19.45
USM	1400	9.98	15.85

A través de la tabla se puede apreciar que los valores más cercanos a los resultados experimentales son los valores de la muestra B, como también se pudo ver respecto al perfil térmico, y es por esto que se afirma que el modelo realizado es válido debido a los resultados obtenidos por dicha muestra.

4.3 Características del frente de llama de cada muestra

En esta sección se presentan los perfiles térmicos de cada muestra, mostrando sus principales características bajo un régimen de relación de equivalencia de $\phi = 1.3$, $u_g = 0.0012$ m/s, $T_{ig} = 1200$ K, $T_0 = 300$ K mas el paso de tiempo y número de nodos establecidos en la sección anterior.

En la Figura 4.4 se presenta el perfil térmico de la muestra A, cuya temperatura máxima es de 1050 K y velocidad de frente de combustión es de $u_{fc} = 3.9594$ cm/min.

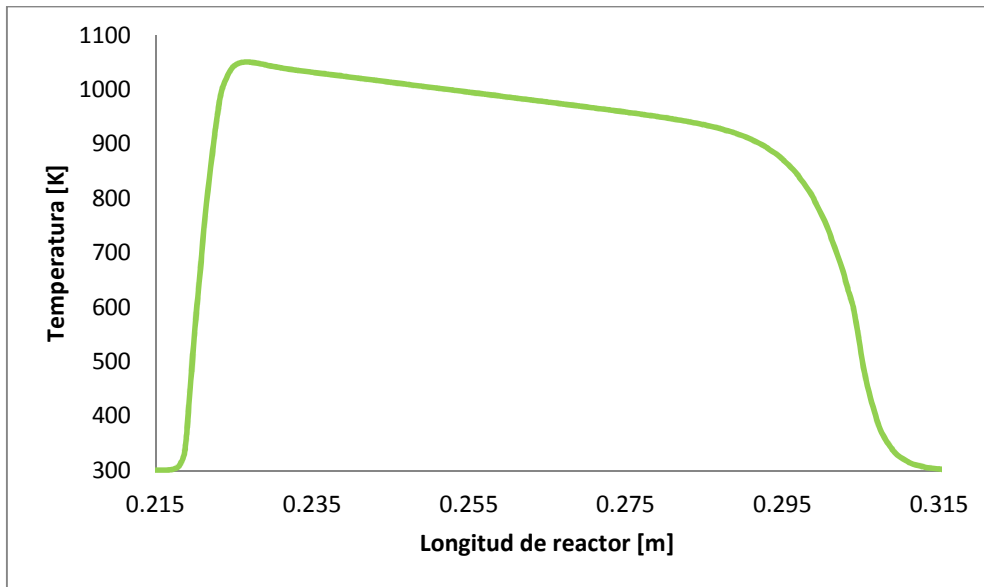


Figura 4.4: Perfil de temperatura del gas de la muestra A en un instante de 30 min con $T_{ig} = 1200$ K, $\phi = 1.3$, $u_g = 0.0012$ m/s, $N = 901$ nodos, $T_0 = 300$ K, $dt = 0.02$ s.

En la figura 4.5 se presenta el perfil térmico de la muestra B, cuya temperatura máxima es de 1103 K y velocidad de frente de combustión es de $u_{fc} = 3.492$ cm/min.

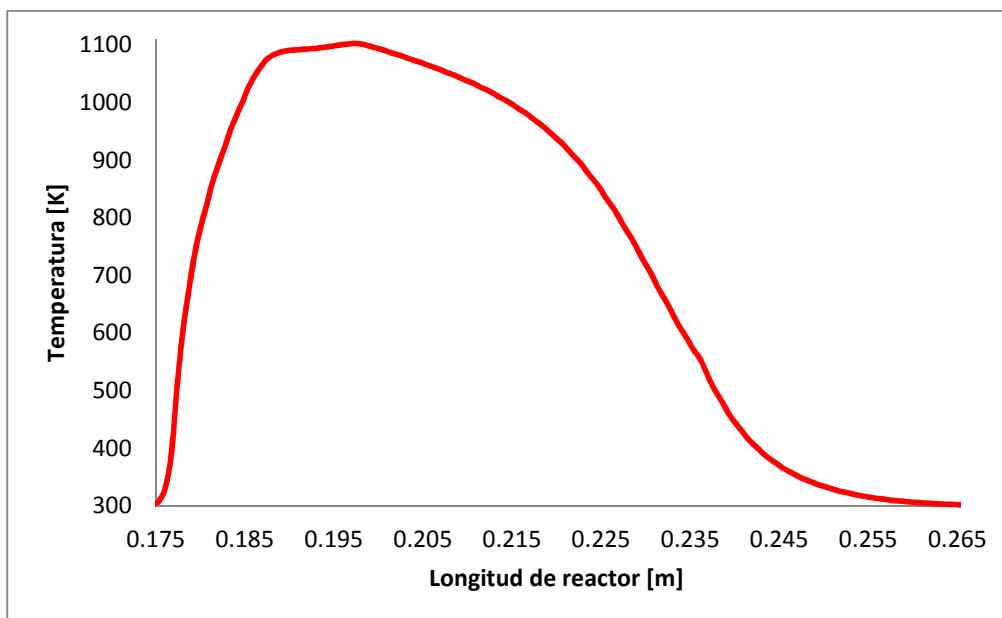


Figura 4.5: Perfil de temperatura del gas de la muestra B en un instante de 30 min con $T_{ig} = 1200$ K, $\phi = 1.3$, $u_g = 0.0012$ m/s, $N = 901$ nodos, $T_0 = 300$ K, $dt = 0.02$ s.

En la figura 4.6 se presenta el perfil térmico de la muestra G, cuya temperatura máxima es de 1009 K y velocidad de frente de combustión es de $u_{fc} = 2.3874$ cm/min.

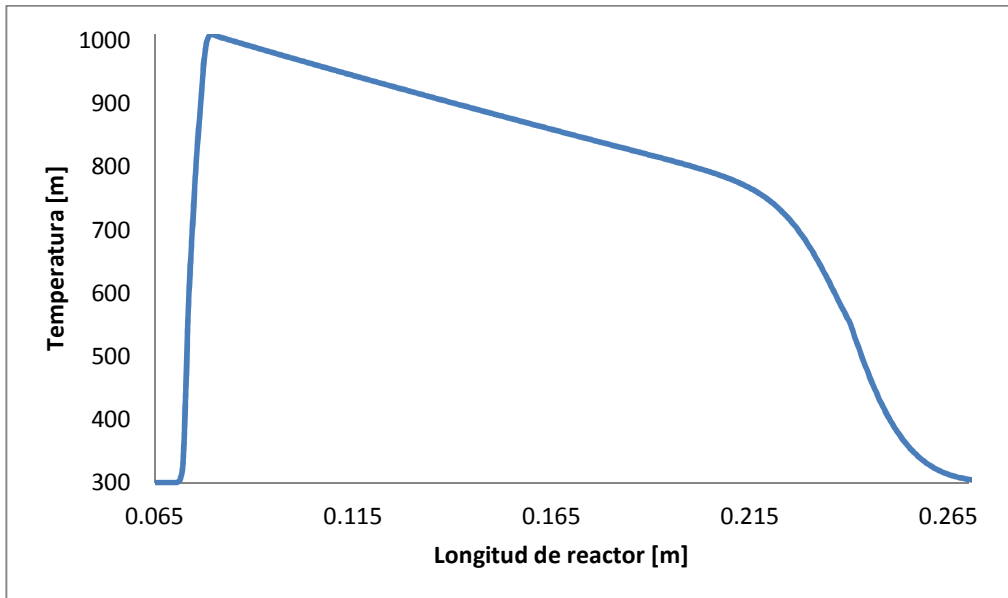


Figura 4.6: Perfil de temperatura del gas de la muestra G en un instante de 30 min con $T_{ig} = 1200$ K, $\phi = 1.3$, $u_g = 0.0012$ m/s, $N = 901$ nodos, $T_0 = 300$ K, $dt = 0.02$ s.

En la Figura 4.7 se presenta el perfil térmico del gas y del sólido de la muestra B bajo las mismas condiciones mencionadas anteriormente con el fin de ver qué relación existe entre ellas.

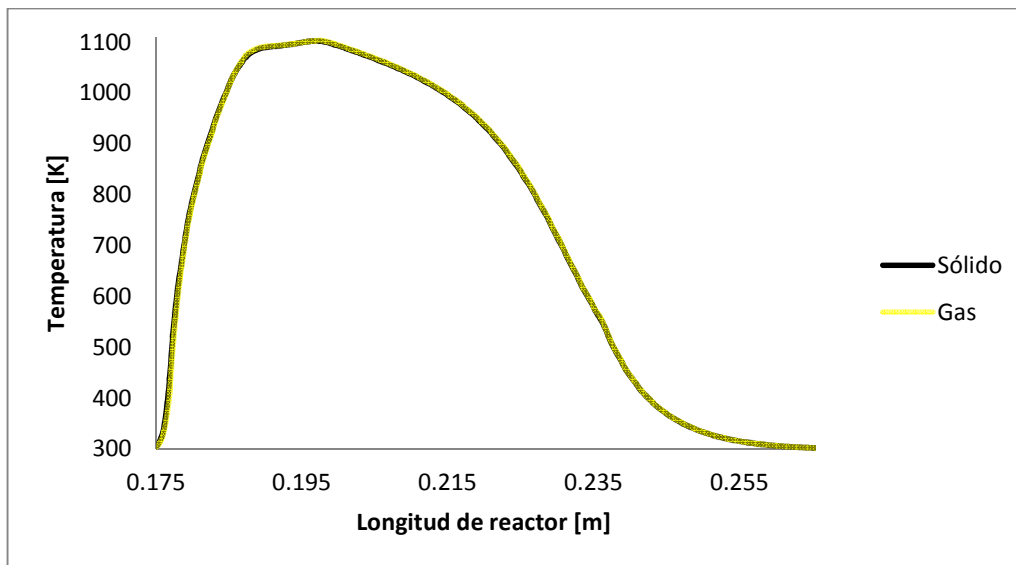


Figura 4.7: Perfil de temperatura del gas y del sólido en un instante de 30 min con $T_{ig} = 1200$ K, $\phi = 1.3$, $u_g = 0.0012$ m/s, $N = 901$ nodos, $T_0 = 300$ K, $dt = 0.02$ s.

Por medio de esta figura se puede apreciar que no existe variación térmica entre el gas y el sólido, lo que hace concluir que existe equilibrio térmico entre ambos. Lo mismo sucede en la muestra A y G.

4.4 Variación de relación de equivalencia

En esta sección se presentan las variaciones de temperatura máxima y porcentaje en volumen de CO y H₂ del gas a distintos valores de relación de equivalencia de cada muestra utilizada.

Con respecto a la temperatura máxima del frente de llama de cada muestra, se simula cada frente de llama a un instante de 20 minutos, que es el tiempo donde la llama alcanza la temperatura máxima y al mismo tiempo estable, para esto se simula en un rango de relación de equivalencia de 1.1 a 1.9 en intervalos de 0.1. Esto se ve en las Figuras 4.8, 4.9 y 4.10 en las cuales se ven dichas temperaturas máximas para las muestras A, B y G respectivamente.

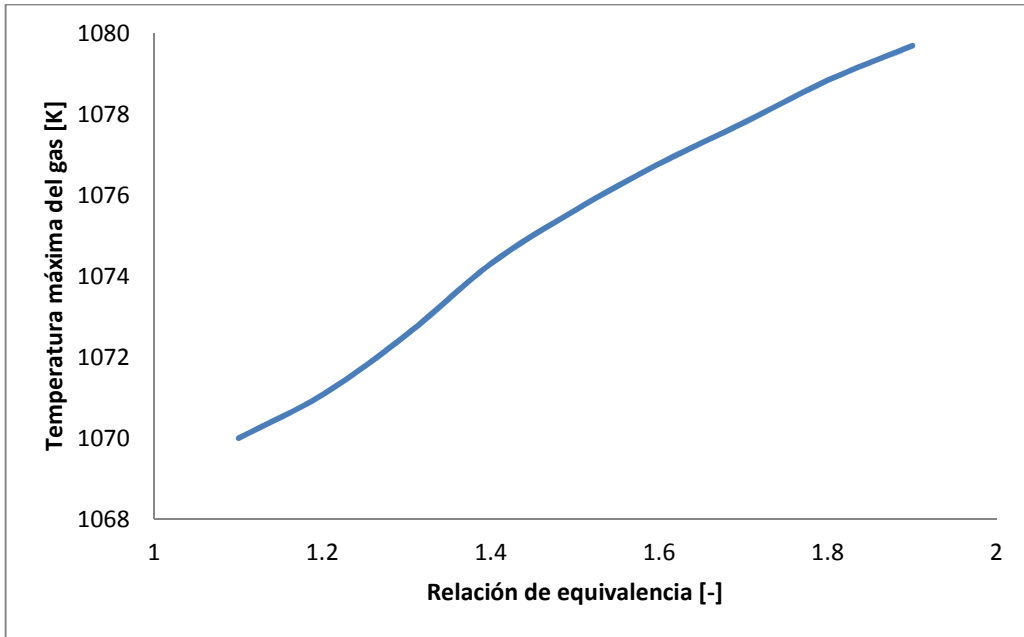


Figura 4.8: Temperatura máxima del gas de la muestra A en función de la relación de equivalencia ϕ .

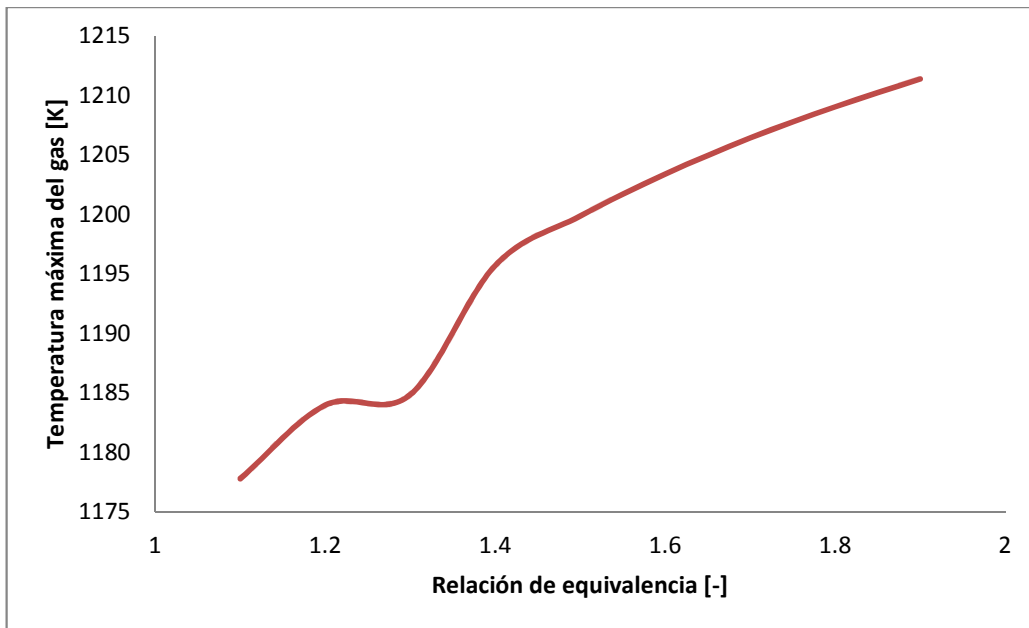


Figura 4.9: Temperatura máxima del gas de la muestra B en función de la relación de equivalencia ϕ .

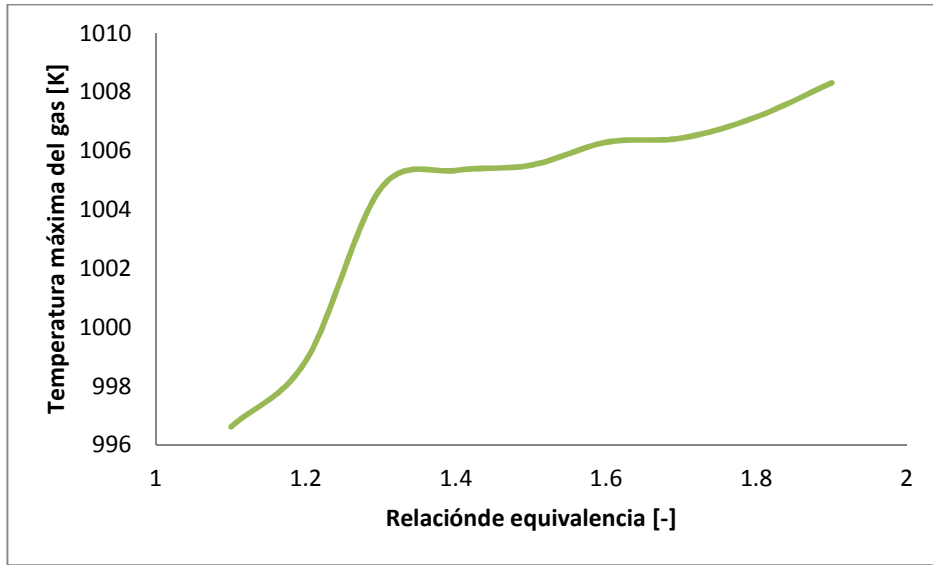


Figura 4.10: Temperatura máxima del gas de la muestra G en función de la relación de equivalencia ϕ .

Para el análisis de los productos de salida, se comprueba en primer lugar que para tener valores acorde a no perjudicar ningún parámetro físico que el valor de ' \tilde{n}' , que el valor del porcentaje de ocurrencia de la reacción 2 en comparación a la reacción 3 debe ser igual o menor a 27%, esto es debido a que al ser mayor el valor de \hat{x} que se calcula en la Ecuación 2.20 llega a ser menor que cero y eso no es un valor válido para este modelo. Además, se sabe a priori que el valor de \tilde{x} cuando se desean obtener los productos a 500 K es por un lado cercano a 2 y el otro es cercano a 4, por lo que se decide a considerar el valor cercano a 2 ya que con el otro valor es probable que los moles de salida de CO o de H₂O puedan ser valores negativos y eso no sería correcto. Por otra parte, el valor de \hat{x} por un lado es del orden de 0.5 aproximadamente y el otro valor que toma es cercano a 100, por lo que se decide tomar el primer valor. Es por esto se asume que la relación entre la razón de equivalencia y el valor de ' \tilde{n}' , se propone como una relación lineal expresado en la Ecuación 4.1 manteniendo las consideraciones mencionadas.

$$\tilde{n} = ((-0.1) * \phi) + 0.38 \quad (4.1)$$

En las Tablas 4.2, 4.3 y 4.4 se presentan las variaciones del porcentaje en volumen de cada producto de salida de las muestras A, B y G respectivamente, a medida que va aumentando la razón de equivalencia bajo el criterio mencionado anteriormente.

Tabla 4.2: Porcentaje en volumen de H₂ y CO de la muestra A en distintas relaciones de equivalencia.

Relación de equivalencia ϕ	H ₂ (% en volumen)	CO (% en volumen)
1.1	8.94	17.59
1.2	8.92	17.41
1.3	8.9	17.23
1.4	8.89	17.05
1.5	8.86	16.87
1.6	8.84	16.69
1.7	8.82	16.52
1.8	8.8	16.34
1.9	8.77	16.16

Tabla 4.3: Porcentaje en volumen de H₂ y CO de la muestra B en distintas relaciones de equivalencia.

Relación de equivalencia ϕ	H ₂ (% en volumen)	CO (% en volumen)
1.1	15.21	9.46
1.2	14.99	9.44
1.3	14.78	9.43
1.4	14.57	9.41
1.5	14.36	9.38
1.6	14.16	9.36
1.7	13.96	9.34
1.8	13.76	9.32
1.9	13.56	9.29

Tabla 4.4: Porcentaje en volumen de H₂ y CO de la muestra B en distintas relaciones de equivalencia.

Relación de equivalencia ϕ	H ₂ (% en volumen)	CO (% en volumen)
1.1	4.95	19.52
1.2	4.94	19.48
1.3	4.93	19.45
1.4	4.92	19.41
1.5	4.92	19.37
1.6	4.91	19.34
1.7	4.9	19.31
1.8	4.9	19.27
1.9	4.89	19.23

En estas tablas se aprecia que en cada muestra a medida que aumenta la relación de equivalencia, disminuye el porcentaje de CO y H₂.

5. CONCLUSIONES

Se desarrolló un algoritmo numérico el cual resuelve el modelo matemático de combustión en medios porosos inertes mediante diferencias finitas utilizando el algoritmo TDMA, además se propone un esquema de reacciones que describe de forma simplificada la combustión del petróleo pesado en régimen de oxidación parcial que determina la cantidad de productos de salida durante dicho proceso. El modelo matemático propuesto se aplica en mezclas homogéneas y es de una dimensión, lo que es parte de los supuestos de este trabajo. Los resultados son validados en primer lugar por los perfiles térmicos que se obtienen y se contrastan con perfiles obtenidos en laboratorio, esto es porque bajo el mismo régimen de oxidación parcial de $\phi = 1.3$ la temperatura máxima alcanzada en laboratorio es de alrededor de 1400 K, mientras que lo obtenido mediante el modelo es de 1103 K. Por otra parte, las cantidades obtenidas respecto al porcentaje de volumen de productos de salida también son muy cercanas, ya que la cantidad de CO y H₂ obtenido en laboratorio es de 15.85% y 9.98% respectivamente, y lo obtenido en el modelo es de 14.78% y 9.93%

respectivamente. Es por esto que se puede afirmar que lo que obtuvo de esta simulación dio buenos resultados en relación a los objetivos de este trabajo.

REFERENCIAS

- [1] Abashar, M.E.E. , “Steam reforming of n-heptane for production of hydrogen and syngas”, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 38, Issue 2, 24, 861-869, 2013.
- [2] Wei-Hsiang Lai, Ming-Pin Lai, Rong-Fang Horng , “Study on hydrogen-rich syngas production by dry autothermal reforming from biomass derived gas”, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 37, Issue 12, 9619-9629, 2012.
- [3] Morsy , Mohamed H. “Modeling study on the production of hydrogen/syngas via partial oxidation using a homogeneous charge compression ignition engine fueled with natural gas”, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 39, Issue 2, 13, Pages 1096-1104, 2014.
- [4] Ma Su Su Khine, Luwei Chen, Sam Zhang, Jianyi Lin, San Ping Jiang, “Syngas production by catalytic partial oxidation of methane over (La_{0.7}A_{0.3})BO₃ (A = Ba, Ca, Mg, Sr, and B = Cr or Fe) perovskite oxides for portable fuel cell applications”, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 38, Issue 30, 13300-13308, 2013.
- [5] Sang Jun Yoon, Young Min Yun, Myung Won Seo, Yong Ku Kim, Ho Won Ra, Jae-Goo Lee, “Hydrogen and syngas production from glycerol through microwave plasma gasification”, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 38, Issue 34, 14559-14567, 2013.
- [6] Toshiaki Hanaoka, Shou Hiasa, Yusuke Edashige, ”Syngas production by gasification of aquatic biomass with CO₂/O₂ and simultaneous removal of H₂S and COS using char obtained in the gasification”, Biomass and Bioenergy, Volume 59, 448-457, 2013.
- [7] Toshiaki Hanaoka, Shou Hiasa, Yusuke Edashige, ”Syngas production by CO₂/O₂ gasification of aquatic biomass”, Fuel Processing Technology, Volume 116, 9-15, 2013.
- [8] Nimit Nipattummakul, Islam I. Ahmed, Somrat Kerdsuwan, Ashwani K. Gupta, “Hydrogen and syngas production from sewage sludge via steam gasification”, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 35, Issue 21, 11738-11745, 2010.
- [9] Gentillon P., Toledo M., “Hydrogen and syngas production from propane and polyethylene”, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 38, Issue 22, 9223-9228, 2013.

- [10] Toledo M., Vergara E., Saveliev, A. V., “Syngas production in hybrid filtration combustion”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 36, Issue 6, 3907-3912, 2011.
- [11] Siyi Luo, Yangmin Zhou, Chuijie Yi, “Syngas production by catalytic steam gasification of municipal solid waste in fixed-bed reactor” *Energy*, Volume 44, Issue 1, 391-395, 2012.
- [12] Tadema, H. J., “Mechanism of oil production by underground combustion”, 5th World Petroleum Congress, 1959.
- [13] Alexander, J. D., Martin, W.L., Dew, J.N., “Factors affecting fuel availability and composition during in situ combustion.”, *Journal of Petroleum Technology*, 14(10):1154-1164, 1962.
- [14] Bousaid, I.S., Ramey Jr., H.J., “Oxidation of crude oil in porous media.” *SPE Journal*, 8(2):137-148, 1968.
- [15] Burger, J.G., Sahuquet, B.C., “Chemical aspects of in situ combustion - heat of combustion and kinetics”, *SPE Journal*, 253:410-422, 1972.
- [16] Dabbous, M. K., Fulton, P. F., “Low-temperature-oxidation reaction kinetics and effects on the in-situ combustion process”, *SPE Journal*, 14(3):253-262, 1974.
- [17] Bae, J.H., “Characterization of crude oil for fireflooding using thermal analysis methods”, *SPE Journal*, 17(3):211-218, 1977.
- [18] Vossoughi, S., Willhite, G., El Shoubary, Y., Bartlett, G., “Study of the clay effect on crude oil combustion by thermogravimetry and differential scanning calorimetry”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 27(1):17-36, 1983.
- [19] Fassihi, Mohammad Reza, “Analysis of Fuel Oxidation in In-Situ Combustion Oil Recovery”, PhD thesis, Stanford University, 1981.
- [20] Moore, J.D.M., Belgrave, R.G., Mehta, R., Ursenbach, M., Laureshen, C.J., Xi, Kejia, “Some insights into the low-temperature and high-temperature in-situ combustion kinetics”, In *SPE/DOE Enhanced Oil Recovery Symposium Proceedings*, Tulsa, Oklahoma, 1992.
- [21] Moschopedis E., Speros, Speight, James G., “Oxidation of a bitumen”, *Fuel*, 54(3):210-212, 1975.
- [22] Mamora, Daulat D., “Kinetics of In-Situ Combustion”, PhD thesis, Stanford University, 1993.

- [23] Vossoughi, S., El-Shoubary, Y., "Kinetics of crude-oil coke combustion", SPE Reservoir Engineering, 4(2):201-206, 1989.
- [24] Drici, O., Vossoughi, S., "Study of the surface area effect on crude oil combustion by thermal analysis techniques", Journal of Petroleum Technology, 37(4):731-735, 1985.
- [25] Yoshiki, Karen S., Phillips, Colin R., "Kinetics of the thermo-oxidative and thermal cracking reactions of athabasca bitumen", Fuel, 64(11):1591-1598, 1985.
- [26] Abu-Khamsin, S. A., Brigham, W. E., Ramey Jr., H.J., "Reaction kinetics of fuel formation for in-situ combustion", SPE Reservoir Engineering, 3(4):1308-1316, 1988.
- [27] Lin, C.Y., Chen, W.H., Culham, W.E., "New kinetic models for thermal cracking of crude oils in in-situ combustion processes", SPE Reservoir Engineering, 2(1):54-66, 1987.
- [28] Hayashitani, M., Bennion, D. W., Donnelly, J. K., Moore, R.G., "Thermal cracking models for athabasca oil sands", In SPE Annual Fall Technical Conference and Exhibition Proceedings, Houston, Texas, 1978.
- [29] Adegbesan, K.O., Donnelly, J.K., Moore, R.G., Bennion, D.W., "Liquid phase oxidation kinetics of oil sands bitumen: Models for in situ combustion numerical simulators", AIChE Journal, 32(8):1242-1252, 1986.
- [30] Millour, J. P., Moore, R. G., Bennion, D. W., Ursenbach, M. G., Gie, D. N., "An expanded compositional model for lowtemperature oxidation of Athabasca bitumen", Journal of Canadian Petroleum Technology, 26(3):24-32, 1987.
- [31] Belgrave, J.D.M., Moore, R.G., Ursenbach, M.G., Bennion, D.W., "A comprehensive approach to in-situ combustion modeling", SPE Advanced Technology Series, 1(1):98-107, 1993.
- [32] Freitag, N. P., Verkoczy, B., "Low-temperature oxidation of oils in terms of sara fractions: Why simple reaction models don't work", Journal of Canadian Petroleum Technology, 44(3):54-61, 2005.
- [33] Freitag, N. P., Exelby, D. R., "A sara-based model for simulating the pyrolysis reactions that occur in high-temperature eor processes", Journal of Canadian Petroleum Technology, 45(3):38-44, 2006.
- [34] Crookston, R.B., Culham, W.E., Chen, W.H., "A numerical simulation model for thermal recovery processes", SPE Journal, 19(1):37- 58, 1975.

- [35] Fassihi, M. R., Meyers, K. O., Baslie, P.F., “Low-temperature oxidation of viscous crude oils”, *SPE Reservoir Engineering*, 5(4):609-616, 1990.
- [36] Babu, Dasari Ram, Cormack, Donald E., “Effect of low-temperature oxidation on the composition of athabasca bitumen”, *Fuel*, 63(6):858 - 861, 1984.
- [37] Dechelette, B., Heugas, O., Quenault, G., Bothua, “Air injection-improved determination of the reaction scheme with ramped temperature experiment and numerical simulation”, *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 45(1):41-47, 2006.
- [38] Friedman, Henry L., “Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic”, *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, 6(1):183-195, 1964.
- [39] Cinar, M., Castanier, L. M., Kovscek, A. R., “Combustion kinetics of heavy oils in porous media”, *Energy & Fuels* 2011, 23 (8), 4438–4450, 2011.
- [40] Kissinger, H. E., “Reaction kinetics in differential thermal analysis”, *Anal. Chem.*, 29(11):1702-1706, 1957.
- [41] Akahira, T., Sunose, T., “Research Report 22”, *iba Institute of Technology Sci. Technol*, 1971.
- [42] Ozawa, T., “A new method of analyzing thermogravimetric data”, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38(11):1881-1886, 1965.
- [43] Flynn, Joseph H., Wall, Leo A., “A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data”, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 4(5):323-328, 1966.
- [44] Vyazovkin, Sergey, “Evaluation of activation energy of thermally simulated solidstate reactions under arbitrary variation of temperature”, *Journal of Computational Chemistry*, 18(3):393-402, 1984.
- [45] Vyazovkin, Sergey, “Modification of the integral isoconversional method to account for variation in the activation energy”, *Journal of Computational Chemistry*, 22(2):178-183, 2001.
- [46] Wiehe, Irwin A., “A phase-separation kinetic model for coke formation”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 32(11):2447-2454, 1993.
- [47] Bubnovich, Valeri; Toledo, Mario “Analytical modeling of filtration combustion in inert porous media”, *Applied Thermal Engineering*, 27: 1144-1149, 2007.

[48] K. M. Watson and E. F. Nelson. Improved methods for approximating critical and thermal properties of petroleum fractions. *Industrial and Engineering Chemistry*, 25(8):880-887, 1933.

[49] C.S. Cragoe. Thermal properties of petroleum products. Bur. standards, Misc. Publication No. 97, 1929.

[50] CINDAS-LLC. Thermophysical properties of matter database <https://cindasdata.com/applications/tpmd/>, 2011.

ANEXO

Código Fortran del programa utilizado.

```
program memoria          !Felipe Infante
  implicit none
  integer, parameter:: np=4

  real (kind=np), allocatable, dimension(:)::P,Q,x,rog,rogs,wf,wfs
  real (kind=np), allocatable, dimension(:)::wox,woxs,ts,tss,tg,tgs
  real (kind=np), allocatable, dimension(:)::u,wco2,wh2o,wh2,wco,hc
  real (kind=np), allocatable, dimension(:)::condsef,rf,cpg,cps,amu
  real (kind=np), allocatable, dimension(:)::beta,ags,pmf,ak,ea
  real (kind=np), allocatable, dimension(:)::condsol,condg

  real (kind=np)::lt,dtu,trans,por,emi,dp,ros,roef,sigma,molt
  real (kind=np)::fi,dx,dd,dt,per,rog0,u0,tign,ho,wox0,wn0,wf0
  real (kind=np)::ct,pr,re,supgs,hgs,ugm,rogm,cpgm,betam,vt,coq
  real (kind=np)::tgm,xm,xsm,t0,rosef,condsefm,cpsm,a,b,c,d
  real (kind=np)::ufc,ufc2,pmco2,pmco,pmh2o,pmh2,pmo2,h,a1,a2,a4
  real (kind=np)::dco2,dco,dh2o,dh2,do2,mo21,mo22,mo24,mc11,mc23
  real (kind=np)::mh2o1,mco22,mco2,mh2o2,mco24,mco4,mh2o4,porcentaje
  real (kind=np)::es,er,kp500,kp1000,nco2,nco,nh2o,nh2,xr,x1,x2,li,ls
  real (kind=np)::ak1,ea1,hc1,ak2,ea2,hc2,ak0,ea0,hc0,ppp,qqq,rrr
  real (kind=np)::aaa1,bbb1,ccc1,ddd1,eee1,pmf0,pmf1,pmf2,f0,f1,f2
  real (kind=np)::b1,c1,d1,e1,b2,c2,d2,e2,cc,hh,cc1,hh1,cc2,hh2
  real (kind=np)::b3,c3,d3,e3,vco2,vco,vh2o,vh2,co2,co,h2o,h2,pf,po2
  real (kind=np)::zzz1,xxx2,yyy2,zzz2,xxx3,yyy3,zzz3,pii,pff,pp,qq
  real (kind=np)::gamma1,gamma2,gamma3,delta1,delta2,delta3,rate

  integer::i,j,n,nt,nn,k,k1,ni,nf,iter,imax

  character(len=10)::comb

  open(unit=1,file='resultado.txt')

  write(*,*)'Ingrese el numero de nodos'
  read(*,*)k

  allocate(P(k))
  allocate(Q(k))
  allocate(x(k))
  allocate(rog(k))
  allocate(rogs(k))
  allocate(wf(k))
  allocate(wfs(k))
  allocate(wox(k))
  allocate(woxs(k))
  allocate(ts(k))
```

```

allocate(tss(k))
allocate(tg(k))
allocate(tgs(k))
allocate(u(k))
allocate(wco2(k))
allocate(wh2o(k))
allocate(wh2(k))
allocate(wco(k))
allocate(condsef(k))
allocate(rf(k))
allocate(cps(k))
allocate(cpg(k))
allocate(amu(k))
allocate(beta(k))
allocate(ags(k))
allocate(condg(k))
allocate(pmf(k))
allocate(ak(k))
allocate(ea(k))
allocate(hc(k))
allocate(condsol(k))

```

```

!write(*,*)'Ingrese la longitud del reactor'

```

```

!read(*,*)lt

```

```

lt=0.6

```

```

!write(*,*)'Ingrese el diametro del reactor'

```

```

!read(*,*)dtu

```

```

dtu=0.07

```

```

k1=k-1

```

```

dx=lt/k1

```

```

dt=0.02

```

```

x(1)=0.

```

```

do i=2,k

```

```

    x(i)=x(i-1)+dx

```

```

end do

```

```

trans=0.38    !trasmisividad de las esferas de alumina [-]

```

```

t0=300.      !temperatura inicial del sistema [K]

```

```

por=0.4      !porosidad del reactor [-]

```

```

emi=0.45     !emisividad de alumina [-]

```

```

ros=3960.    !densidad de alumina [Kg/m^3]

```

```

rosef=(1.-por)*ros

```

```

h=10.        !coeficiente de transferencia de calor por conveccion [W/m^2 K]

```

```

sigma=5.67e-08 !constante de stefan-boltzmann [W/m^2 K^4]

```

```

u0=0.0012    !velocidad de entrada [m/s]

```

```

dp=0.0056    !diametro de porosidad [m]

```

```

pmco2=44.01  !peso molecular co2 [gr/mol]

```

```

pmco=28.011    !peso molecular co [gr/mol]
pmh2o=18.02    !peso molecular agua [gr/mol]
pmh2=2.0159    !peso molecular hidrogeno [gr/mol]
pmo2=31.999    !peso molecular oxigeno [gr/mol]
dco2=0.001842  !densidad de co2 [gr/cm^3]
dco=0.001145   !densidad de co [gr/cm^3]
dh2o=0.000596  !densidad de agua [gr/cm^3]
dh2=0.0000852 !densidad de hidrógeno [gr/cm^3]
do2=1.354      !densidad de oxigeno [kg/m^3]
kp500=138.3    !valor de kp a 500 K [-]
kp1000=1.443   !valor de kp a 1000 K [-]

write(*,*)
write(*,*)'La muestra que se desea constatar es:'
write(*,*)'Muestra USM => Gravedad API = 19.8 ; %asf = 4.24' !caracteristicas de muestra USM

write(*,*)
write(*,*)'Ingrese el combustible que desea utilizar'
write(*,*)''
write(*,*)'Muestra A => Gravedad API = 12.0 ; %asf = 18.0'
write(*,*)'Muestra B => Gravedad API = 12.0 ; %asf = 14.0'
write(*,*)'Muestra G => Gravedad API = 8.1 ; %asf = 10.8'
read(*,*)comb

if ((comb .eq.'a').or.(comb.eq.'A')) then
    rog0=1400    !densidad del petroleo a 60Â°F [Kg/m^3]
    amu=0.0000000732 !Viscosidad del combustible [Kg/m s]

    ak0=5.0e+14 !Factor pre exponencial de arrhenius en la primera reaccion [-]
    ea0=3.0e+04 !Energia de activacion de la primera reaccion [J/mol]
    hc0=5.0e+05 !Entalpia de reaccion de la primera reaccion [J/mol]
    ak1=1.2e+06 !Factor pre exponencia de arrhenius de la segunda reaccion [-]
    ea1=3.0e+04 !Energia de activacion de la segunda reaccion [J/mol]
    hc1=5.0e+05 !Entalpia de reaccion de la segunda reaccion [J/mol]
    ak2=2.5e+15 !Factor pre exponencial de arrhenius de la tercera reaccion [-]
    ea2=3.0e+04 !Energia de activacion de la tercera reaccion [J/mol]
    hc2=4.5e+05 !Entalpia de reaccion de la tercera reaccion [J/mol]

    !gamma1=7.8e+07
    !ak0=ak0*gamma1
    !gamma2=1.55+02
    !ak1=ak1*gamma2
    !gamma3=3.64e+13
    !ak2=ak2*gamma3
    !delta1=1.18
    !rog0=rog0*delta1

mo21=3.    !moles de oxigeno en la primera reaccion [mol]

```

```

mo22=1.5      !moles de oxigeno en la segunda reaccion [mol]
mo24=1.6      !moles de oxigeno en la cuarta reaccion [mol]
mc11=13.5     !moles de coque1 en la primera reaccion [mol]
mh2o1=15.94444 !moles de vapor de agua en la primera reaccion [mol]
mco22=1.      !moles de co2 en la segunda reaccion [mol]
mco2=1.      !moles de co en la segunda reaccion [mol]
mh2o2=0.      !moles de vapor de agua en la tercera reaccion [mol]
mc23=1.29032 !moles de coque2 en la tercera reaccion [mol]
mco24=1.      !moles de co2 en la cuarta reaccion [mol]
mco4=0.5     !moles de co en la cuarta reaccion [mol]
mh2o4=0.3    !moles de vapor de agua en la cuarta reaccion [mol]
cc=1.        !atomos de carbono en petroleo [-]
hh=2.        !atomos de hidrogeno en petroleo [-]
cc1=2.       !atomos de carbono en coque1 [-]
hh1=0.       !atomos de hidrogeno en coque1 [-]
cc2=1.5     !atomos de carbono en coque2 [-]
hh2=0.6     !atomos de hidrogeno en coque2 [-]
                pmf0=515 !peso molecular de petroleo en el ingreso
pmf=pmf0
pmf1=24      !peso molecular de coque1 [gr/mol]
pmf2=18.6    !peso molecular de coque2 [gr/mol]
wox0=(4*32)/(pmf(i)+(4*32))
wf0=pmf(i)/(pmf(i)+(4*32))
end if

if (comb.eq.'b'.or.comb.eq.'B') then
    rog0=1150      !densidad del petroleo a 60Â°F [Kg/m^3]
    amu=0.00000000732 !Viscosidad del combustible [Kg/m s]

    ak0=5.0e+14 !Factor pre exponencial de arrhenius en la primera reaccion [-]
    ea0=3.5e+04 !Energia de activacion de la primera reaccion [J/mol]
    hc0=5.0e+05 !Entalpia de reaccion de la primera reaccion [J/mol]
    ak1=1.67e+04 !Factor pre exponencia de arrhenius de la segunda reaccion [-]
    ea1=2.0e+04 !Energia de activacion de la segunda reaccion [J/mol]
    hc1=5.0e+05 !Entalpia de reaccion de la segunda reaccion [J/mol]
    ak2=1.3e+15 !Factor pre exponencial de arrhenius de la tercera reaccion [-]
    ea2=3.0e+04 !Energia de activacion de la tercera reaccion [J/mol]
    hc2=4.0e+05 !Entalpia de reaccion de la tercera reaccion [J/mol]

    !gamma1=7.8e+07
    !ak0=ak0*gamma1
    !gamma2=1.55+02
    !ak1=ak1*gamma2
    !gamma3=3.64e+13
    !ak2=ak2*gamma3
    !delta1=1.18
    !rog0=rog0*delta1

```

```

mo21=4.      !moles de oxigeno en la primera reaccion [mol]
mo22=1.5     !moles de oxigeno en la segunda reaccion [mol]
mo24=1.6     !moles de oxigeno en la cuarta reaccion [mol]
mc11=15.     !moles de coque1 en la primera reaccion [mol]
mh2o1=15.72222 !moles de vapor de agua en la primera reaccion [mol]
mco22=1.     !moles de co2 en la segunda reaccion [mol]
mco2=1.     !moles de co en la segunda reaccion [mol]
mh2o2=0.     !moles de vapor de agua en la tercera reaccion [mol]
mc23=1.23711 !moles de coque2 en la tercera reaccion [mol]
mco24=1.     !moles de co2 en la cuarta reaccion [mol]
mco4=0.5     !moles de co en la cuarta reaccion [mol]
mh2o4=0.7    !moles de vapor de agua en la cuarta reaccion [mol]
cc=1.        !atomos de carbono en petroleo [-]
hh=2.        !atomos de hidrogeno en petroleo [-]
cc1=2.       !atomos de carbono en coque1 [-]
hh1=0.       !atomos de hidrogeno en coque1 [-]
cc2=1.4      !atomos de carbono en coque2 [-]
hh2=1.5      !atomos de hidrogeno en coque2 [-]
pmf0=515     !peso molecular de petroleo en el ingreso
pmf=pmf0
pmf1=24      !peso molecular de coque1 [gr/mol]
pmf2=19.6    !peso molecular de coque2 [gr/mol]
wox0=(4*32)/(pmf(i)+(4*32))
wf0=pmf(i)/(pmf(i)+(4*32))
end if

if (comb.eq.'g'.or.comb.eq.'G') then
  rog0=1014   !densidad del petroleo a 60Â°F [Kg/m^3]
  amu=0.001002 !Viscosidad del combustible [Kg/m s]

  ak0=7.05e+06 !Factor pre exponencial de arrhenius en la primera reaccion [-]
  ea0=3.15e+04 !Energia de activacion de la primera reaccion [J/mol]
  hc0=7.0e+05 !Entalpia de reaccion de la primera reaccion [J/mol]
  ak1=1.55e+06 !Factor pre exponencia de arrhenius de la segunda reaccion [-]
  ea1=4.1e+04 !Energia de activacion de la segunda reaccion [J/mol]
  hc1=3.67e+05 !Entalpia de reaccion de la segunda reaccion [J/mol]
  ak2=9.33e+01 !Factor pre exponencial de arrhenius de la tercera reaccion [-]
  ea2=4.25e+04 !Energia de activacion de la tercera reaccion [J/mol]
  hc2=1.51e+05 !Entalpia de reaccion de la tercera reaccion [J/mol]

  gamma1=7.8e+07
  ak0=ak0*gamma1
  gamma2=1.55+02
  ak1=ak1*gamma2
  gamma3=3.64e+13
  ak2=ak2*gamma3
  delta1=1.18
  rog0=rog0*delta1

```

```

mo21=6.      !moles de oxigeno en la primera reaccion [mol]
mo22=1.5     !moles de oxigeno en la segunda reaccion [mol]
mo24=1.2     !moles de oxigeno en la cuarta reaccion [mol]
mc11=18.     !moles de coque1 en la primera reaccion [mol]
mh2o1=24.61111 !moles de vapor de agua en la primera reaccion [mol]
mco22=1.     !moles de co2 en la segunda reaccion [mol]
mco2=0.5     !moles de co en la segunda reaccion [mol]
mh2o2=0.5    !moles de vapor de agua en la tercera reaccion [mol]
mc23=1.032608 !moles de coque2 en la tercera reaccion [mol]
mco24=1.     !moles de co2 en la cuarta reaccion [mol]
mco4=0.4     !moles de co en la cuarta reaccion [mol]
mh2o4=0.     !moles de vapor de agua en la cuarta reaccion [mol]
cc=1.        !atomos de carbono en petroleo [-]
hh=2.        !atomos de hidrogeno en petroleo [-]
cc1=1.5     !atomos de carbono en coque1 [-]
hh1=1.       !atomos de hidrogeno en coque1 [-]
cc2=1.4     !atomos de carbono en coque2 [-]
hh2=0.       !atomos de hidrogeno en coque2 [-]
pmf0=593    !peso molecular de petroleo en el ingreso
pmf=pmf0
pmf1=19     !peso molecular de coque1 [gr/mol]
pmf2=18.4   !peso molecular de coque2 [gr/mol]
wox0=(4*32)/(pmf(i)+(4*32))
wf0=pmf(i)/(pmf(i)+(4*32))
end if

!Lista de principales parametros del combustible
rog0=((rog0*(15.56+273.15))/t0)

write(*,*)'Introduzca el parametro de razon de equivalencia, fi'
read(*,*)fi
write(*,*)
!fi=1.3

molt=pmf0+((1.5/fi)*pmo2) !definir la cantidad total de moles que reacciones segun razon de
equivalencia
pf=pmf0/molt      !porcentaje de moles de combustible en relacion a los moles totales de
entrada
po2=1-pf          !porcentaje de moles de oxigeno en relacion a los moles totales de entrada
rog0=((rog0*pf)+(do2*po2))!densidad de la mezcla petroleo-oxigeno

!Comienzo al algoritmo de calculo de productos de salida

a1=(cc+(hh/4))/fi !moles de oxigeno en la primera reaccion segun razon de equivalencia
a2=(cc1+(hh1/4))/fi !moles de oxigeno en la segunda reaccion segun razon de equivalencia
a4=(cc2+(hh2/4))/fi !moles de oxigeno en la cuarta reaccion segun razon de equivalencia
porcentaje=(((-0.1)*fi)+0.38) !porcentaje de ocurrencia de la reaccion 2 del modelo

```

```

d1=(mh2o1*(a1/mo21)) !moles de h2o en la primera reaccion
b1=(mco22*(a2/mo22))*(mc11*porcentaje) !moles de co2 en la segunda reaccion
c1=(mco2*(a2/mo22))*(mc11*porcentaje) !moles de co en la segunda reaccion

zzz1=(mh2o1*(a1/mo21)) !moles de h2o que se presentara en la primera reaccion (pantalla)
xxx2=(mco22*(a2/mo22)) !moles de co2 que se presentara en la segunda reaccion (pantalla)
yyy2=(a2/mo22) !moles de co que se presentara en la segunda reaccion (pantalla)
zzz2=(mh2o2*(a2/mo22)) !moles de h2o que se presentara en la segunda reaccion (pantalla)
xxx3=(mco24*(a4/mo24)) !moles de co2 que se presentara en la tercera reaccion (pantalla)
yyy3=(mco4*(a4/mo24)) !moles de co que se presentara en la tercera reaccion (pantalla)
zzz3=(mh2o4*(a4/mo24)) !moles de h2o que se presentara en la tercera reaccion (pantalla)
coq=(mc11*(a1/mo21)) !moles de coque1 que se presentara en la primera reaccion
(pantalla)

!write(*,*)'porcentaje:',porcentaje

es=0.0001 !error absoluto con el que se desea resolver cada ecuacion
imax=200. !maximo numero de iteraciones
li=0. !limite inferior para resolver cada ecuacion
ls=5. !limite superior para resolver cada ecuacion
xr=((li+ls)/2) !punto medio entre los limites
f0=0.
f1=0.
f2=0.

do iter=1,imax !newton raphson modificado para la ecuacion de 500 K
f0=((kp500-1)*(xr**2))-(((kp500*(c1+d1))+b1)*xr)+(kp500*c1*d1)
f1=(2*(kp500-1)*xr)-((kp500*(c1+d1))+b1)
f2=2*(kp500-1)
x1=xr-((f0*f1)/((f1*f1)-(f2)))
er=abs((x1-xr)/x1)
xr=x1
end do

if (er>es) then !en caso de que el error relativo no sea inferior al absoluto
write(*,*)'faltan iteraciones'
end if

nco2=b1+x1 !redefinicion de los moles de productos de salida a 500 K
nh2=x1
nco=c1-x1
nh2o=d1-x1

b2=mco24*(a4/mo24)*mc23*(1-porcentaje)*mc11 !moles de co2 en la reaccion 4
c2=mco4*(a4/mo24)*mc23*(1-porcentaje)*mc11 !moles de co en la reaccion 4
d2=mh2o4*(a4/mo24)*mc23*(1-porcentaje)*mc11 !moles de h2o en la reaccion 4

b2=b2+nco2 !redefinicion de parametros para ingresarlos a la segunda ecuacion a 1000 K

```

```

c2=c2+nco
d2=d2+nh2o
e2=nh2

xr=(li+ls)/2

do iter=1,imax !newton raphson para resolver el sistema a 1000 K
  f0=((kp1000-1)*(xr**2))-(((kp1000*(c2+d2))+(b2+e2))*xr)+&
    &((kp1000*c2*d2)-(b2*e2))
  f1=(2*(kp1000-1)*xr)-((kp1000*(c2*d2))+(b2*e2))
  f2=2*(kp1000-1)
  x2=xr-((f0*f1)/((f1*f1)-(f2)))
  er=abs((x2-xr)/x2)
  xr=x2
end do

if (er>es) then
  write(*,*)'faltan iteraciones'
end if

!write(*,*)'valor de x2:',x2

b3=b2+x2 !moles finales de co2
e3=e2+x2 !moles finales de h2
c3=c2-x2 !moles finales de co
d3=d2-x2 !moles finales de h2o

vco2=(pmco2*b3)/dco2 !% en volumen de cada producto de salida
vco=(pmco*c3)/dco
vh2o=(pmh2o*d3)/dh2o
vh2=(pmh2*e3)/dh2
vt=vco2+vco+vh2o+vh2
co2=vco2/vt
co=vco/vt
h2o=vh2o/vt
h2=1-co2-co-h2o

if ((comb .eq.'a').or.(comb.eq.'A')) then
write(*,*)
write(*,*)'Las reacciones a modelar son:'
write(*,*)
write(*,50) a1,coq,zzz1
write(*,60) a2,xxx2,yyy2
write(*,70) mc23
write(*,80) a4,xxx3,yyy3,zzz3
end if

if ((comb .eq.'b').or.(comb.eq.'B')) then

```

```

write(*,*)
write(*,*)'Las reacciones a modelar son:'
write(*,*)
write(*,50) a1,coq,zzz1
write(*,60) a2,xxx2,yyy2
write(*,70) mc23
write(*,80) a4,xxx3,yyy3,zzz3
end if

if ((comb.eq.'g').or.(comb.eq.'G')) then
    write(*,*)
write(*,*)'Las reacciones a modelar son:'
write(*,*)
write(*,50) a1,coq,zzz1
write(*,61) a2,xxx2,yyy2,zzz2
write(*,70) mc23
write(*,81) a4,xxx3,yyy3
end if

write(*,*)
write(*,*)'Porcentaje en volumen de co2:',co2
write(*,*)
write(*,*)'Porcentaje en volumen de co:',co
write(*,*)
write(*,*)'Porcentaje en volumen de h2o:',h2o
write(*,*)
write(*,*)'Porcentaje en volumen de h2:',h2
write(*,*)
    !Fin al algoritmo de calculo de productos de salida

do i=1,k !ciclo para dar condicion de parametros iniciales
    rog(i)=rog0
    rogs(i)=rog0

    P(i)=0.
    Q(i)=0.
    beta(i)=100. !factor beta

    ts(i)=t0
    tss(i)=t0
    tg(i)=t0
    tgs(i)=t0

    ak(i)=ak0
    ea(i)=ea0
    hc(i)=hc0

```

```

cps(i)=29.567+2.61177*ts(i)-0.00171*(ts(i)**2)+3.382e-07*(ts(i)**3) !calor especifico
de alumina [J/Kg K]
condsol(i)=0.005*(-0.21844539+0.00174653*ts(i)+8.2266e-8*ts(i)**2) !conductividad
termica de alumina [J/s m K]
condsef(i)=condsol(i)+32*por*sigma*dp*ts(i)**3/(9*(1.-por))!conductividad termica
efectiva

```

```

cpg(i)=(524.882+1.1486354*(tgs(i)-273.15))*(1000/pmf(i)) !calor especifico del petroleo
[J/Kg K]
condg(i)=(0.071164-(0.00003844*(tgs(i)-273.15)))*(10/6) !conductividad termica del
petroleo [J/s m Kg]

```

```

pr=(amu(i)*cpg(i))/condg(i) !numero de prandt
re=(por*u0*dp*rog(i))/amu(i) !numero de reynolds

```

```

supgs=6.*(1.-por)/dp
hgs=condg(i)*(2.+1.1*pr**(1./3.)*re**0.6)/dp
ags(i)=supgs*hgs

```

```

wf(i)=1.
wfs(i)=1.
wox(i)=wox0
woxs(i)=wox0
wco2(i)=0.
wh2o(i)=0.
wco(i)=0.
u(i)=u0
rf(i)=ak(i)*wf0*wfs(i)*rog(i)*(exp(-ea(i)/tg(i)))

```

```
end do
```

```

! write(*,*) 'Introduzca el primer y el ultimo nodo en la zona de ignicion'
! write(*,*) 'ignicion,ni y nf'
! read(*,*) ni
! read(*,*)nf
!write(*,*)'Ingrese la temperatura de ignicion del reactor en Kelvin'
!read(*,*)tign

```

```

rate=lt/k !algoritmo para definir los nodos de la zona de igniciÃ³n segÃºn numero de nodos
pii=0.075 !distancia donde comienza zona de igniciÃ³n
pff=0.1425 !distancia donde termina zona de igniciÃ³n
pp=pii/rate !determinacion de nodo donde comienza zona de ignicion
qq=pff/rate !determinacion de nodo donde termina zona de ignicion
p=pp+1
qq=qq+1
ni=int(pp) !definicion de nodo donde comienza zona de ignicion
nf=nint(qq) !definicion de nodo donde termina zona de ignicion
write(*,*)'ni:',ni
write(*,*)'nf:',nf

```

```

write(*,*)'Seleccione temperatura de ignicion en [K]'
read(*,*)tign
!tign=1200. !minimo = 844 K, maximo = infinito

do i=ni,nf
  ts(i)=tign
  tss(i)=tign
end do

xm=x(ni)
nt=1

write(*,*)
write(*,*)'Introduzca el tiempo que quiere simular en minutos'
read(*,*)per

nn=(per*60)/dt
ho=0
n=0

do while (n<nn)

  ho=ho+dt
  n=n+1

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

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

  do i=2,k1 !solucion de ecuacion de energia del solido (medio poroso)
    ct=rosef*cps(i)
    dd=2*dx
    a=(condsef(i)+condsef(i-1))/(dx*dd)
    b=(condsef(i+1)+condsef(i))/(dx*dd)
    c=ct/dt+beta(i)+ags(i)+a+b
    d=ct*ts(i)/dt+t0*beta(i)+tg(i)*ags(i)
    P(i+1)=b/(c-a*P(i))
    Q(i+1)=(a*Q(i)+d)/(c-a*P(i))
  end do

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

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

```

```

end do

do i=1,k !actualizacion de parametros termofisicos del medio poroso
  cps(i)=29.567+2.61177*ts(i)-0.00171*ts(i)**2+3.382e-07*&
    &ts(i)**3
  condsol(i)=0.005*(-0.21844539+0.00174653*ts(i)+&
    &8.2266e-8*ts(i)**2)
  condsef(i)=condsol(i)+32*por*sigma*dp*tss(i)**3/&
    &(9*(1.-por))
  beta(i)=4*(h+emi*trans*sigma*((tss(i)**2)-(t0**2))*&
    &(tss(i)+t0))/dtu
end do

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

do i=2,k1 !solucion de ecuacion de energia de la pre mezcla oxigeno-combustible

  dd=2*dx
  a=((condg(i)+condg(i-1))/dd)+(rog(i)*cpg(i)*u(i)/dx)
  b=(condg(i+1)+condg(i))/(dd*dx)
  c=(rog(i)*cpg(i)/dt)+(ags(i)/por)+a+b
  d=tg(i)*rog(i)*cpg(i)/dt+(tss(i)*ags(i)/por)+hc(i)*rf(i)
  P(i+1)=b/(c-a*P(i))
  Q(i+1)=(a*Q(i)+d)/(c-a*P(i))
  end do

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

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

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

do i=2,k1 !solucion de ecuacion de conservacion de masa enfocada en el consumo de
combustible
  dd=rog(i)*2*dx
  a=((condg(i)/cpg(i)+condg(i-1)/cpg(i-1))/dd+u(i))/dx
  b=(condg(i)/cpg(i)+condg(i+1)/cpg(i+1))/(dd*dx)
  c=1./dt+a+b+ak(i)*exp(-ea(i)/tgs(i))
  d=wf(i)/dt
  P(i+1)=b/(c-a*P(i))
  Q(i+1)=(a*Q(i)+d)/(c-a*P(i))
  end do

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

```

```

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

do i=1,k !condicion de consumo de oxigeno y produccion de productos
          !a medida que el combustible se va consumiendo

wco2(i)=(1.-wfs(i))*co2
wh2o(i)=(1.-wfs(i))*h2o
wco(i)=(1.-wfs(i))*co
wh2(i)=(1.-wfs(i))*h2

end do

do i=2,k      !actualizacion de parametros termofisicos del combustible

          rogs(i)=rog0*t0/tgs(i) !correccion de la densidad de pre mexcla
          rf(i)=ak(i)*wf0*wfs(i)*rogs(i)*(exp(-ea(i)/tgs(i))) !correccion de velocidad de
reaccion
          cpg(i)=(524.882+1.1486354*(tgs(i)-273.15))*(1000/pmf(i)) !correccion de calor
especifico
          amu(i)=6.1868792597442e-10 !correccion de viscosidad
          condg(i)=(0.071164-(0.00003844*(tgs(i)-273.15)))*(10/6) ! correccion de
conductividad termica
          u(i)=u0*rog0/rogs(i) !correccion de velocidad en base al cambio
de densidad
          pr=amu(i)*cpg(i)/condg(i) !correccion de numero de prandt
          re=por*u(i)*dp*rog(i)/amu(i) !correccion de numero de reynolds
          supgs=6.*(1.-por)/dp
          hgs=condg(i)*(2.+1.1*pr**(1./3.)*re**0.6)/dp
          ags(i)=supgs*hgs !correccion coeficiente de transferencia de calor

          if (tgs(i)>=543) then
            condg(i)=(1.1006+0.0015*(tgs(i)-273.15)-6.e-07*((tgs(i)-&
              &273.15)**2))*(10/6) !conductividad termica del coque
          end if

          if ((tgs(i)>=543) .and. (tgs(i)<673)) then
            pmf(i)=pmf1
            ak(i)=ak1
            ea(i)=ea1
            hc(i)=hc1

            wf0=pmf(i)/(pmf(i)+(mo22*32))
          end if
end do

```

```

if (tgs(i)>=673) then
  pmf(i)=pmf2
  ak(i)=ak2
  ea(i)=ea2
  hc(i)=hc2
  wf0=pmf(i)/(pmf(i)+(mo24*32))
end if

if ((tgm>=673).and.(x(i) > xsm)) then
  do j=i,k,1
    pmf(j)=450
    ak(j)=ak2
    ea(j)=ea2
    hc(j)=hc2
    wf0=pmf(i)/(pmf(i)+(mo24*32))
    if (tgs(j)<543) then
      cpg(j)=250.
    end if
  end do
end if

end do

do i=1,k
  wf(i)=wfs(i)
  rog(i)=rogs(i)
  ts(i)=tss(i)
  tg(i)=tgs(i)
  wox(i)=woxs(i)
enddo

if(n-nt==0) then !ciclo para seÑalar la localizacion donde se encuentra
  !la temperatura maxima del combustible segun el instante determinado
  tgm=t0

  do i=2,k
    if (tg(i)-tgm>0) then
      tgm=tg(i)
      xsm=x(i)
      cpgm=cpg(i)
      rogm=rog(i)
      ugm=u(i)
      betam=beta(i)
      condsefm=condsef(i)
      cpsm=cps(i)
    end if
  end do

```

```

        ufc=(xsm-xm)/(1000*dt)

        ufc2=((por*rogm*cpgm)/(rosef*cpsm))*ugm*&
            &(1-(1/(1+(4*betam*(tign-
t0)*exp(ea(i)/tign)))/(por*rogm*hc(i)*&
            &ak(i))))+ak(i)*condsefm/(4*ugm*rosef*cpsm*exp(ea(i)/tign))

        nt=nt+999
        xm=xsm

        print 40, ufc,ufc2,tgm,xsm

    end if
end do !fin de ciclo while

    write(1,10) n,ho,ufc,tgm,xsm
    write(1,*) '-----'
write(1,20)
    do i=1,k
        write(1,30) x(i),ts(i),tg(i),wf(i),wh2o(i),wco2(i),wco(i),wh2(i)&
            &,cps(i),cpg(i),condsol(i),condg(i),pmf(i),beta(i)
    end do

10  format('n=',I6,3x,'t=',F8.3,'s',3x,'ufc=',F10.7,'m/s',3x,'Tmax=',&
    &F8.3,'K',3x,'Xm=',F6.4,'m')
20  format(5x,'x(i)',7x,'ts(i)',7x,'tg(i)',8x,'wf(i)',6x,'wh2o(i)',&
    &5x,'wco2(i)',5x,'wco(i)',6x,'wh2(i)',5x,'cps(i)',6x,&
    &'cpg(i)',5x,'condsol(i)',3x,'condg(i)',4x,'pmf(i)',4x,'beta(i)')
30  format(15(F10.4,2x))
40  format('Ufc=',F12.9,' [m/s]',8x,'Ufc2=',F12.9,' [m/s]',8x,'Tmax=',&
    &F10.5,' [K]',8x,'Xmax=',F10.5,' [m]')

50  format('Petroleo + ',F6.4,' O2 = ',F6.4,' Coque1 + ',F6.4,' H2O')
60  format('Coque1 + ',F6.4,' O2 = ',F6.4,' CO2 + ',F6.4,' CO')
61  format('Coque2 + ',F6.4,' O2 = ',F6.4,' CO2 + ',F6.4,' CO + '&
    &,F6.4,' H2O')
70  format('Coque1 = ',F7.5,' Coque2')
80  format('Coque2 + ',F6.4,' O2 = ',F6.4,' CO2 + ',F6.4,' CO + '&
    &,F6.4,' H2O')
81  format('Coque1 + ',F6.4,' O2 = ',F6.4,' CO2 + ',F6.4,' CO')

!write(*,*)'FIN'
!read(*,*)
end program

```