



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica
Unidad Azcapotzalco

Sección de Estudios de Posgrado e Investigación

ANÁLISIS TEÓRICO DE LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA CATALÍTICA DE GAS METANO PARA LA OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO (H₂) LIBRE DE EMISIONES CONTAMINANTES (CO₂) EN UN REACTOR TUBULAR.

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS EN TERMOFLUIDOS PRESENTA:
ING. SALVADOR ENRIQUE SÁNCHEZ MINERO

DIRECTORES DE TESIS: DR. OSCAR ELADIO BAUTISTA GODÍNEZ
DR. JOSE CARLOS ARCOS HERNÁNDEZ
MÉXICO D. F. 2 DE DICIEMBRE 2011





INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México D. F siendo las 15 horas del día 10 del mes de Noviembre del 2011 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIME UA para examinar la tesis titulada:

Análisis teórico de la descomposición térmica catalítica de gas metano para la obtención de hidrógeno (H₂) libre de emisiones contaminantes (CO₂) en un reactor tubular.

Presentada por el alumno:

Sánchez
Apellido paterno

Minero
Apellido materno

Salvador Enrique
Nombre

Con registro:

A	1	0	0	1	1	3
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

Maestría en Ciencias en Termofluidos

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

Dr. Oscar Eladio Bautista Godínez.

1er. Vocal

Dr. José Carlos Arcos Hernández.

2do. Vocal

Dr. Eric Gustavo Bautista Godínez.
Presidente

Dr. Lorenzo Alberto Martínez Suástegui.

Secretario

Dr. Federico Méndez Lavielle.

3er. Vocal

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

Dr. Jaime Pacheco Martín





INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México D.F. el día 25 del mes Octubre del año 2011, el que suscribe Salvador Enrique Sánchez Minero alumno del Programa de Maestría en Ciencias en Termofluidos con número de registro A100113, adscrito a la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación de la Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica Unidad Azcapotzalco, manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dr. Oscar Eladio Bautista Godínez y cede los derechos del trabajo intitulado Análisis teórico de la descomposición térmica catalítica de gas metano para la obtención de hidrógeno (H_2) libre de emisiones contaminantes (CO_2) en un reactor tubular, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección salvadorminero@hotmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Salvador Sánchez Minero

Ing. Salvador Enrique Sánchez Minero

Agradecimientos

A mis Padres Salvador J. Sánchez Marmolejo
y Maria Minero Rodriguez, por su apoyo, cariño
y paciencia que me han tenido durante mi
formación académica.

A mi hermano Felipe mi compañero
de retos durante toda la vida.

A mi Familia, por enseñarme que los problemas
de la vida se resuelven con esfuerzo
y dedicación

Al Dr. Oscar E. Bautista Godínez,
por sus enseñanzas académicas y científicas,
pero sobre todo por sus consejos.

A todos mis Profesores, por legarme una parte
invaluable de sus conocimientos
y experiencias.

Al CONACYT, por su apoyo
para realizar mis estudios de Maestría.

Al COMECYT, por su apoyo
para realizar mis estudios de Maestría.

Al Programa Institucional de Formación de Investigadores
por brindarme la oportunidad de encausar mis
actividades a la investigación científica

Al Instituto Politécnico Nacional,
por darme la oportunidad de desarrollarme
profesionalmente en la vida.

Índice general

Resumen	VI
Abstract	VIII
Nomenclatura	IX
Objetivo	XIII
1. Introducción	1
1.1. Motivación	1
1.2. Antecedentes	6
1.2.1. Procesos de obtención de hidrógeno	6
1.3. Estructura del Trabajo	10
2. Formulación matemática del problema	11
2.1. Ecuaciones de conservación	12
2.2. Análisis de órdenes de magnitud	15
2.2.1. Órdenes de magnitud de las ecuaciones de conservación	16
2.2.2. Coeficientes convectivos h_p y h_w	20
2.3. Hipótesis de mezclado intenso	23
2.4. Modelo matemático	24
2.5. Adimensionalización del modelo matemático	27

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	II
3. Metodología de solución	31
3.1. Algoritmo numérico	31
3.2. Discretización del modelo matemático adimensional	33
4. Resultados	35
Conclusiones	54
Referencias	56
Apéndices	62
A. Propiedades termofísicas.	63
B. Datos de simulación	65

Índice de figuras

1.1. Aplicaciones tecnológicas del hidrógeno como combustible.	3
1.2. Proyección del incremento de temperatura global para el próximo siglo [3].	4
1.3. Sistemas modernos de concentración solar.	4
1.4. Desarrollos tecnológicos en fuentes renovables de energía útiles para la producción de hidrógeno mediante procesos no convencionales.	5
2.1. Esquema simplificado del reactor tubular.	11
2.2. Esquema de la transferencia de calor de la partícula de carbón con la fase gaseosa a nivel microscópico	21
2.3. Esquema de la transferencia de calor entre la pared del reactor y la fase gaseosa por convección	22
3.1. Diagrama de flujo del algoritmo predictor-corrector	32
4.1. Temperaturas de las dos fases adimensionales, θ_s y θ_{fg} , e índice de di- sociación, X_c , como función del parámetro adimensional π_3 , donde los símbolos sólidos definen los resultados de las simulación con propieda- des constantes y los huecos representan las evaluaciones con propiedades variables.	36
4.2. Temperaturas de las dos fases adimensionales, θ_s y θ_{fg} , como función de la longitud adimensional, z^* , donde los símbolos sólidos definen los resultados de las simulación con propiedades constantes y los huecos re- presentan las evaluaciones con propiedades variables.	38

4.3. Índice de disociación, X_c , como función de la longitud adimensional z^* , donde los símbolos sólidos representan los resultados de la simulación con propiedades constantes y los huecos representan las evaluaciones con propiedades variables. 39

4.4. Concentraciones molares del metano, carbón e hidrógeno adimensionales, W_m^* , W_c^* y $W_{H_2}^*$, como función de la longitud adimensional z^* , donde los símbolos sólidos representan los resultados de la simulación con propiedades constantes y los huecos representan las evaluaciones con propiedades variables. 40

4.5. Velocidad del gas adimensional, U_z^* , como función de la longitud adimensional z^* , donde los símbolos sólidos representan los resultados de la simulación con propiedades constantes y los huecos representan las evaluaciones con propiedades variables. 41

4.6. Índice de disociación, X_c , como función de la longitud adimensional z^* , para diferentes valores de π_3 42

4.7. Concentraciones molares adimensionales, W^* , como función de la longitud adimensional, z^* , para diferentes valores de π_3 , donde los símbolos sólidos, huecos y huecos con cruces representan los flujos molares del carbón, metano e hidrógeno, respectivamente. 43

4.8. Derivada del índice de disociación del metano, $\frac{dX_c}{dz^*}$, como función de la longitud adimensional, z^* , para diferentes valores del parámetro π_3 44

4.9. Temperaturas de las fases adimensionales, como función de la longitud adimensional, z^* , para diferentes valores de π_3 , donde los símbolos sólidos representan la temperatura de la fase sólida θ_s y los huecos representan la temperatura de la fase gaseosa θ_{fg} 45

4.10. Flujos de energía adimensionales, q , como función de la longitud adimensional, z^* , para diferentes valores de π_3 , donde los símbolos sólidos representan el flujo de energía de radiación recibida por las partículas q_{rad} y los huecos representan el flujo de energía por convección recibida por el gas q_{con} 46

4.11. Temperaturas de las fases adimensionales, como función de la longitud adimensional, z^* , para diferentes valores de π_7 , donde los símbolos sólidos representan la temperatura de la fase sólida θ_s y los huecos representan la temperatura de la fase gaseosa θ_{fg} . Índice de disociación del metano, X_c , como función de la longitud adimensional z^* 48

4.12. Flujos de energía adimensionales, q , como función de la longitud adimensional, z^* , para diferentes valores de π_7 , donde los símbolos sólidos representan el flujo de energía de radiación recibida por las partículas q_{rad} y los huecos representan el flujo de energía por convección recibida por el gas q_{con} 49

4.13. Derivada de la disociación, $\frac{dX_c}{dz^*}$, como función de la longitud adimensional, z^* , para diferentes valores del parámetro π_7 50

4.14. Temperaturas de las fase sólida, T_s , y la fase gaseosa, T_{fg} , en K, e índice de disociación, X_c , como función de la longitud z en m, donde los símbolos sólidos representan las simulaciones con propiedades constantes y los huecos representan las evaluaciones con propiedades dependientes de la temperatura, para una temperatura de la pared $T_w = 2000$ K. 51

4.15. Temperaturas de las fase sólida, T_s , y la fase gaseosa, T_{fg} , en K, e índice de disociación, X_c , como función de la longitud z en m, donde los símbolos sólidos representan las simulaciones con propiedades constantes y los huecos representan las evaluaciones con propiedades dependientes de la temperatura, para una temperatura de la pared $T_w = 1533$ K. 52

Índice de cuadros

2.1. Parámetros adimensionales de las ecuaciones (2.73)-(2.74)	30
A.1. Funciones polinomiales de las propiedades termofísicas de las sustancias, válidas para intervalos de temperatura de 300 a 2400 K.	63
B.1. Valores de los parámetros π_n	65
B.2. Datos de simulación [37,53].	66

Resumen

En este trabajo se presenta un análisis teórico del proceso de disociación térmica catalítica de gas metano en hidrógeno y partículas de carbón, libre de la generación de bióxido de carbono. Para predecir la influencia que tienen las propiedades termofísicas como función de la temperatura, se resolvieron de manera acoplada las ecuaciones de conservación de masa, cantidad de movimiento, especies, energía de las partículas de carbón y del gas. En las ecuaciones adimensionales que describen el proceso de disociación térmica catalítica, aparecen diferentes parámetros adimensionales. Entre los más representativos para el fenómeno en estudio se encuentran: π_3 y π_7 , los cuales representan los efectos de la temperatura de la pared del reactor y la capacidad que se tiene para transportar energía entre el carbón y el gas, respectivamente. Los resultados muestran que al incorporar la dependencia de las propiedades con la temperatura, se requiere una mayor longitud del reactor para obtener la máxima descomposición, la cual se encuentra relacionada con la temperatura del gas. Además, para valores crecientes de los parámetros π_3 y π_7 , la disociación se realiza de forma súbita, lográndose una mayor conversión del metano en una longitud menor.

Abstract

In this work, a theoretical analysis of the thermal-catalytic decomposition of methane into hydrogen and carbon black particle, with free carbon dioxide generation is presented. In order to predict the influence of the temperature-dependent properties, the coupled equations of mass conservation, momentum, species, energy of the carbon black particles and the gas were solved simultaneously. Different dimensionless parameters appear in the equations that explain the thermal decomposition of methane. The most representative parameters in the phenomenon are π_3 and π_7 , which represent the effects of the wall-reactor temperature and the capability that the carbon black particles and the gas have to transport energy between them. The results show that when the temperature-dependent properties are included in the analysis, a bigger length is required to obtain the maximum decomposition, which is related with the gas temperature. Moreover, when the value of the parameters π_3 and π_7 are increased, the rapid decomposition is increased and the needed length to obtain the decomposition of methane is significantly reduced.

Nomenclatura

Letras latinas

A_c	Relación entre el área superficial y el volumen promedio de las partículas de carbón m^{-1} .
$A_{\text{sec}1}$	Área de la sección transversal del reactor tubular m^2 .
$A_{\text{sec}2}$	Área de la superficie interna del reactor definida como $A_{\text{sec}2} = 2\pi r_0 z \text{ m}^2$.
c_{pc}	Calor específico del carbón kJ/kgK .
c_{pc}^*	Forma adimensional de c_{pc} .
c_{pH_2}	Calor específico del hidrógeno kJ/kgK .
$c_{pH_2}^*$	Forma adimensional de c_{pH_2} .
c_{pm}	Calor específico del metano kJ/kgK .
c_{pm}^*	Forma adimensional de c_{pm} .
D_m	Coefficiente de difusión de especies del metano m^2/s .
k_c	Conductividad térmica del carbón W/mK .
k_{dif}	Conductividad térmica promedio de la mezcla integrada por las partículas de carbón, hidrógeno y metano W/mK .
k_{fg}	Conductividad térmica de la fase gaseosa W/mK .
k_{fg}^*	Forma adimensional de k_{fg} .
k_{H_2}	Conductividad térmica del hidrógeno W/mK .
k_m	Conductividad térmica del metano W/mK .

Letras latinas

k_{nsD}	Parámetro cinética del metano a la temperatura de descomposición s^{-1} .
k_{n0}	Constante cinética del metano s^{-1} .
k_{ns}	Parámetro cinética como función de la temperatura s^{-1} .
h_p	Coefficiente convectivo de transferencia de calor entre las partículas de carbón y el gas W/m^2K .
h_w	Coefficiente convectivo de transferencia de calor entre la pared del reactor y el gas W/m^2K .
L_c	Longitud característica m.
L_D	Longitud de descomposición térmica catalítica m.
M_c	Masa molecular de carbón kg/mol.
M_{H_2}	Masa molecular del hidrógeno kg/mol.
M_m	Masa molecular del metano kg/mol.
n	Orden de la reacción.
P	Presión Pa.
Pe_c	Número de Peclet definido en la Ec. (2.41).
Pe_m	Número de Peclet definido en la Ec. (2.42).
\dot{q}	Calor promedio que disipan las partículas de carbón W.
\dot{q}_{cond}	Calor transferido por conducción en las partículas de carbón W.
\dot{q}_{conv}	Calor transferido por convección a el gas que rodea las partículas W.
\dot{q}_{rad}	Flujo de energía de radiación adimensional recibida por las partículas.
\dot{q}_{con}	Flujo de energía de convección adimensional recibida por el gas.
r	Coordenada radial.
R	Constante universal de los gases.
Re	Número de Reynolds definido en la Ec. (2.34).
R_p	Radio medio de las partículas de carbón m.
r_0	Radio interno del reactor m.
S_c	Número de Schmidt definido en la Ec. (2.44).

Letras latinas

T_{fg}	Temperatura de la fase gaseosa K.
T_s	Temperatura de la fase sólida K.
T_{sup}	Temperatura de la superficie de la partícula K.
T_w	Temperatura de la pared del reactor K.
U_r	Velocidad de la fase gaseosa en la dirección radial m/s.
U_z	Velocidad de la fase gaseosa en la dirección longitudinal m/s.
U_z^*	Forma adimensional de U_z .
U_{zc}	Velocidad de referencia m/s.
\dot{W}_c	Flujo molar del carbón mol/s.
W_c^*	Forma adimensional de \dot{W}_c .
W_c^0	Flujo molar del carbón a la entrada del reactor mol/s.
\dot{W}_{H_2}	Flujo molar del hidrógeno mol/s.
$W_{H_2}^*$	Forma adimensional de \dot{W}_{H_2} .
$\dot{W}_{H_2}^*$	Flujo molar del hidrógeno inyectado por la pared del reactor mol/m.s.
\dot{W}_m	Flujo molar del metano mol/s.
W_m^*	Forma adimensional de \dot{W}_m .
W_m^0	Flujo molar de metano a la entrada del reactor mol/s.
X_c	Índice de disociación.
z	Coordenada longitudinal.
z^*	Coordenada longitudinal adimensional.

Letras griegas

γ	Parámetro definido como $\Delta T_c/T_0$.
ϵ	Emisividad de la fase sólida.
ϵ_{fg}	Emisividad de la fase gaseosa.
η	Espesor de la capa límite térmica de la fase gaseosa alrededor de la superficie de las partículas m.
η_{fg}	Espesor de la capa límite térmica de la fase gaseosa sobre la superficie interna del reactor m.
θ_{fg}	Temperatura adimensional de la fase gaseosa.
θ_s	Temperatura adimensional de la fase sólida.
μ	Viscosidad absoluta de la fase gaseosa Pa.s.
ρ_c	Densidad del carbón kg/m ³ .
ρ_c^*	Forma adimensional de ρ_c .
ρ_{fg}	Densidad de la fase gaseosa kg/m ³ .
ρ_{fg}^*	Forma adimensional de ρ_{fg} .
ρ_{H_2}	Densidad del hidrógeno kg/m ³ .
ρ_m	Densidad del metano kg/m ³ .
ρ_{mez}	Densidad de la mezcla entre la fase sólida y la gaseosa kg/m ³ .
σ	Constante de Stefan-Boltzmann 5.67×10^{-8} W/m ² K ⁴ .
ΔE	Energía de activación del metano J/mol.
ΔT_c	Incremento de temperatura característico K.
ΔT_s	Incremento de temperatura característico en la fase sólida K.
ΔT_{fg}	Incremento de temperatura característico en la fase gaseosa K.
Δz^*	Longitud adimensional entre nodos de evaluación numérica.

Subíndices

0	Referente a las condiciones de entrada del reactor.
r	Referente a la coordenada radial.
w	Referente a la temperatura de la pared interior del reactor.
z	Referente a la coordenada longitudinal.

Objetivo

Desarrollar un análisis teórico de un proceso de disociación térmica catalítica de metano en hidrógeno y partículas de carbón, con la premisa de dilucidar la influencia que tienen las propiedades termofísicas dependientes de la temperatura en el proceso. Determinando la longitud requerida para lograr la mayor conversión de metano bajo diferentes condiciones de operación.

Capítulo 1

Introducción

1.1. Motivación

En la actualidad, como consecuencia del incremento exponencial de la población mundial, así como también, del uso desmedido de los hidrocarburos en las actividades de la vida moderna, se ha creado una fuerte dependencia al consumo de grandes cantidades de energía [1], lo cual implicada un deterioro serio en el equilibrio climático y en los ecosistemas del planeta [2]. En otro contexto, debido a la sobre explotación de los hidrocarburos, las proyecciones para el próximo siglo indican una reducción de las fuentes de energía convencionales [3], ocasionando preocupación y desconcierto en sectores productivos. Por tales razones, un gran número de investigadores y organismos internacionales se han dado a la tarea de buscar medios que permitan darle certidumbre al sector energético mundial y al mismo tiempo, mitigar las consecuencias que el desarrollo humano ha ocasionado sobre el medio ambiente [4-7].

En la literatura técnica especializada se encuentran innumerables esfuerzos para obtener otras formas de energías sustentables [8], tales como: la energía solar [9, 10], eólica [11], mareomotriz y geotérmica [12]. Desafortunadamente, como consecuencia de lo inconsistentes que son éstas en intensidad

y duración, en la mayor parte del planeta, sus implementaciones tecnológicas actuales son incipientes y muy poco eficientes. Por otro lado, la conversión de algunas formas de energía sustentable en otras más convenientes [13-16], ha generado enormes expectativas hacia el futuro. Ejemplo de esto es la utilización de la energía solar en procesos novedosos de producción de hidrógeno [17-19].

La investigación y desarrollo de combustibles limpios como el hidrógeno es relativamente nueva, ya que data de las últimas dos décadas [20, 21]. Por el contrario, el hidrógeno es un elemento muy utilizado en diferentes procesos industriales, tales como la obtención de compuestos para procesos (amoníaco) e hidrotratamiento de combustibles convencionales. Esto ha implicado más de un siglo de estudio y comprensión sobre sus propiedades, ventajas y desventajas en sus posibles aplicaciones. Entre las principales características que hacen al hidrógeno un buen sustituto de los combustibles convencionales están las siguientes:

1. Aunque, no se puede encontrar el hidrógeno en su forma elemental, H_2 , es uno de los elementos más abundantes en la superficie terrestre. Los compuestos con mayor concentración de hidrógeno son el agua (H_2O) y el metano (CH_4) [22, 23]. El primer compuesto cubre más de dos terceras partes de la superficie terrestre en forma líquida. El segundo se localiza principalmente en extractos rocosos, acompañado de otros hidrocarburos, pero también, se encuentra presente en grandes cantidades, atrapado en compuestos de hidratos de metano en el lecho marino [24]. Otra fuente inagotable de metano que no ha sido muy explotada, pero que se encuentra íntimamente relacionada con la población, proviene de los desechos orgánicos. Todo material orgánico en descomposición como la basura, desechos humanos y la biomasa, emiten metano, el cual puede ser aprovechado para la obtención de hidrógeno [25].
2. Los tiempos de restitución del agua y el metano comparados con los de



Fig. 1.1: Aplicaciones tecnológicas del hidrógeno como combustible.

los hidrocarburos convencionales son significativamente menores.

3. Es un combustible que se puede adaptar a las tecnologías existentes con pequeñas modificaciones (Fig. 1.1), con lo cual, se inicia una conversión tecnológica gradual, con costos inferiores a los requeridos en renovación tecnológica hacia las fuentes de energía renovable de forma directa [26, 27].
4. Cuenta con mejores propiedades físicas y químicas que los hidrocarburos. En la combustión del hidrógeno se genera una mayor cantidad de calor que con otros combustibles.
5. El hidrógeno es limpio en su proceso de combustión, no se generan contaminantes ni gases de efecto invernadero (CO_2). En el escenario mundial, para finales del siglo XXI las proyecciones indican que el hidrógeno se volverá el combustible más utilizado, con lo cual las estimaciones predicen que se lograría mitigar los efectos de calentamiento global, obteniendo un incremento en la temperatura de tan solo un grado centígrado (Fig. 1.2) [3].

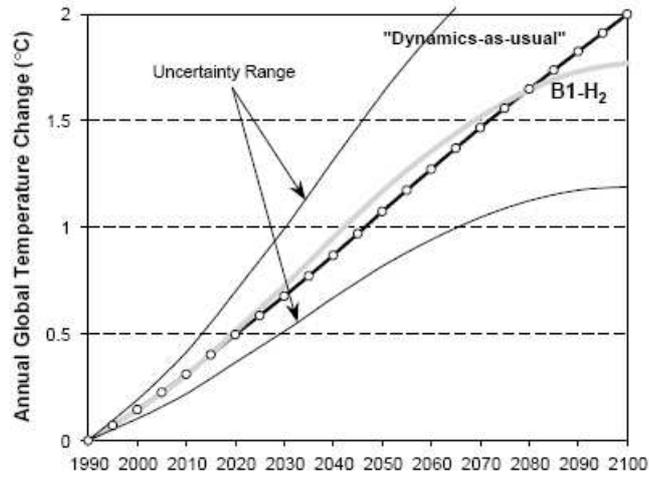


Fig. 1.2: Proyección del incremento de temperatura global para el próximo siglo [3].

6. Se pueden incorporar posteriormente avances en los aprovechamiento de fuentes renovables de energía, como por ejemplo la energía solar (Fig. 1.4).



Fig. 1.3: Sistemas modernos de concentración solar.

Con el fin de obtener flujos de energía solar del orden de 30-10000 veces la

radiación solar superficial, la cual asciende a $1 \frac{kW}{m^2}$ [28]. En los últimos años, las innovaciones en materiales, diseño y procesos de manufactura, han permitido el desarrollado de innumerables sistemas de concentración de energía solar (Fig. 1.3), con lo cual, se han podido obtener temperaturas de alrededor de 2000 a 3000 K en la zona de concentración, haciendo posible la aplicación de estas tecnologías a la producción de hidrógeno en procesos no convencionales. En la actualidad, los sistemas de recolección de energía solar se utilizan principalmente en el calentamiento de diferentes fluidos para la producción de energía eléctrica por medio de procesos termodinámicos. Por otra parte, al incorporar un reactor de disociación en lugar del calentador del sistema convencional (Fig. 1.4). Los sistemas de aprovechamiento de la energía solar antes mencionados, se podrían emplear para la producción de combustibles limpios mediante la disociación de metano en hidrógeno y nanopartículas partículas de carbón, las cuales además, son de alto valor agregado por las propiedades que obtienen derivadas del proceso a alta temperatura [28, 29].



Fig. 1.4: Desarrollos tecnológicos en fuentes renovables de energía útiles para la producción de hidrógeno mediante procesos no convencionales.

1.2. Antecedentes

1.2.1. Procesos de obtención de hidrógeno

Los procesos de obtención de hidrógeno derivados de agua, hidrocarburos y diferentes compuestos orgánicos son muy variados [23], entre los de mayor aplicación industrial y de desarrollo científico se encuentran: la descomposición electroquímica, la reformación termoquímica del metano, oxidación parcial de hidrocarburos pesados y la gasificación del carbón [13, 30, 31]. Sin embargo, los últimos años se le ha prestado una relevante atención a otros procesos no convencionales con un incipiente desarrollo como por ejemplo: los procesos fotoquímicos, fotobiológicos y de disociación térmica catalítica a altas temperaturas, siendo esta última de gran interés para algunos investigadores, derivado del hecho de que no se generan gases de efecto invernadero (CO_2) durante el proceso [32-34].

Disociación térmica catalítica del metano

La disociación térmica catalítica de metano (CH_4), es un proceso en donde se separan los átomos de hidrógeno y carbono en condiciones específicas de temperatura y en presencia de diferentes compuestos (catalizadores), los cuales tienen la función de mejorar la disociación reduciendo la energía de activación requerida para la reacción. En la literatura técnica especializada sobre el tema, se puede encontrar una gran cantidad de compuestos que han sido utilizados como elementos catalíticos en este tipo de reacciones, como por ejemplo: los óxidos metálicos impregnados de elementos activos (níquel soportado en óxido de silicio Ni/SiO_2) utilizado por Otsuka *et al.* [35], donde los autores reportaron que en su experimento se obtiene una disociación del 100% para una temperatura de 723 K y un tiempo de residencia de 300 minutos, por el contrario, en ausencia del óxido metálico la conversión no excedió el 47% para las mismas condiciones de evaluación. Nakagawa *et al.* [36] estudiaron la factibilidad de diferentes catalizadores elaborados a base de

óxidos metálicos con níquel y paladio (Ni y Pd), en este trabajo se concluye que al introducir este tipo de compuestos se obtiene un alto rendimiento de hidrógeno a una temperatura de 823 K. Otros compuestos muy utilizados para fungir como catalizadores en la reacción de disociación son los elaborados a partir de carbón activado, ésto se debe principalmente a que todos los catalizadores metálicos presenta una desactivación rápida, ocasionada por la incrustación de carbono en su superficie y desafortunadamente al realizar el proceso de regeneración, se producen las mismas cantidades de bióxido de carbono que el proceso de reformación convencional [32].

Por otro lado, los catalizadores no solo tienen la función de mejorar la disociación del metano incrementando la rapidez de reacción por medio de su actividad química. En la última década se han desarrollado diferentes trabajos en los que se ha propuesto procesos de disociación del metano a altas temperaturas con la inclusión de micro-partículas de diferentes materiales, las cuales funcionan como un catalizador en el proceso de calentamiento [37, 38]. Bajo estas condiciones el proceso se realiza en tiempos de residencia de alrededor de 0.1 a 1.5 segundos.

La disociación térmica catalítica a altas temperaturas y tiempos de residencia pequeños fue propuesta en 1978 por Matovich [39]. En este trabajo el autor desarrolló un estudio experimental sobre el porcentaje de disociación que se logra en un reactor tubular de dimensiones finitas, calentado por resistencias eléctricas, en el cual se inyecta hidrógeno por la pared del reactor para generar la condición de mezclado intenso y evitar concentraciones de carbón en la pared del reactor. Además encontró que la disociación del metano se logra a temperaturas cercanas a los 2100 K, para las condiciones del experimento. Derivado de los resultados de Matovich, los reactores de tubos se hicieron populares para este tipo de estudios, ya que bajo esta geometría, se tiene la capacidad de obtener temperaturas elevadas, en intervalos de 1200-3000 K, lo cual ha implicado definir las características en

la cinética de disociación del metano para diferentes condiciones del proceso y temperaturas. Numerosos estudios experimentales se han realizado con el objetivo de entender la cinética de reacción del metano, donde la mayoría de las aportaciones se han enfocado en identificar los productos y las condiciones a las que se realiza la disociación. Los primeros estudios experimentales de la cinética de disociación del metano se realizaron en sistemas confinados, en hornos eléctricos con intervalos de temperatura de 975-1100 K y tiempos de residencia del orden de minutos, para estas condiciones Kassel cita una energía de activación de 330 kJ/mol [40]. Gardiner [41] reportó que para un intervalo de temperaturas de 2000-3000 K y tiempos de residencia del orden de milisegundos, la energía de activación para la disociación del metano es de 356 a 402 kJ/mol. En este estudio los sub-productos de la reacción difieren a los observados por Matovich [39], debido al tiempo que permanece el metano en el reactor. Holmes *et al.* [42] desarrollaron un experimento en un reactor tubular con un rango de temperatura de 1770-2270 K y encontró que la energía de activación era de 370 kJ/mol. Por otro lado, los estudios más recientes sobre este tema son los realizados por Muradov [43], donde el autor determinó que la energía de activación, para la cinética de disociación del metano sobre una placa de carbón en intervalos de temperaturas de 1023-1223 K es de 236 kJ/mol y para temperaturas de 873-1173 K es de 201 kJ/mol. Es preciso enfatizar que todos los estudios cinéticos antes mencionados fueron desarrollados bajo el primer orden de reacción cinético. Por el contrario, Dahl *et al.* [37] determinó que la energía de activación es de 208 kJ/mol, para un orden de reacción cinético de 4.4, en un intervalo de temperaturas de 300-2100 K y tiempos de residencia de 0.9 a 1.5 segundos. Lo cual, muestra otro aspecto importante del fenómeno de disociación a altas temperaturas, relacionado con la evolución en el calentamiento del gas durante el proceso de disociación. Los tiempos de residencia del gas en el reactor tienen una gran influencia sobre la energía que se requiere para efectuar la reacción química. Para un menor tiempo de residencia, se necesita una mayor temperatura.

En este sentido Dahl [44] realizó un estudio teórico de la sensibilidad para un proceso de disociación de metano con presencia de partículas de carbón. Para las condiciones de simulación, el autor determinó que el calentamiento se realiza mediante un fenómeno de transporte de energía por convección y radiación, donde la evolución de las temperaturas se encuentran estrechamente relacionadas con tres parámetros adimensionales, los cuales definen principalmente la temperatura de la pared del reactor.

Las últimas investigaciones en esta área del conocimiento se encuentran referidas a la inserción de las innovaciones en energías renovables para lograr las condiciones del proceso de disociación térmica. Principalmente, estos trabajos se han realizado de forma experimental, como por ejemplo el realizado por Dahl *et al.* [20], en donde se evaluó un reactor termosolar de flujo en aerosol. Los autores comprobaron que el nivel de disociación de metano para dimensiones finitas se encuentra relacionado a la cantidad de metano que se introduce al reactor y a la energía que se suministra de la fuente solar. Por otro lado, se han desarrollado experimentos con reactores de flujo en vórtice, Abanades *et al.* [38], determinaron que con este tipo de flujo se genera una mejor transferencia y distribución de la energía. Sus resultados indican una buena conversión de metano a hidrógeno para temperaturas cercanas a 1800 K, así como también, conforme la máxima temperatura decrece el porcentaje de disociación se reduce. Derivado de lo anterior, Rodat *et al.* [16] determinaron tres zonas muy marcadas en el reactor durante el proceso de disociación: la zona de calentamiento del gas, la del proceso de disociación y la de estabilización química. En la última zona los resultados muestran una ligera reducción en la obtención de hidrógeno, lo cual, el autor aclaran que esto se debe a la formación de poliaromáticos y otros compuestos no deseables en el proceso.

1.3. Estructura del Trabajo

Los análisis de la disociación térmica catalítica son complejos de estudiar. Debido a que un manejo formal de éste implica considerar todo tipo de reacción química, así como también, las variaciones de las propiedades de los compuestos que intervienen en la reacción, durante los procesos de transporte de masa, especies y energía. Por esta razón, los trabajos consultados muestran simplificaciones que permiten obtener soluciones semi-analíticas. Una de las simplificaciones más relevantes en los trabajos consultados, es la de asumir que las propiedades termofísicas de las sustancias son constantes, lo cual implica un error sensible debido a las grandes variaciones de temperatura que se presentan en el fenómeno de estudio. Como aportación al conocimiento, este trabajo busca explicar la influencia que tiene las propiedades termofísicas de las sustancia dependientes de la temperatura, sobre la disociación térmica catalítica de gas metano a altas temperaturas.

La presente propuesta se encuentra estructurada en cuatro capítulos. En el Capítulo 1, se describen los antecedentes del fenómeno de disociación térmica catalítica del metano. En el Capítulo 2, se plantea el modelo matemático. Partiendo del modelo físico de un reactor de flujo en aerosol, se determinan los órdenes de magnitud de las principales variables, posteriormente se realiza la adimensionalización de las ecuaciones de continuidad, cantidad de movimiento, energía y especies, tomando en consideración de que las propiedades termofísicas del metano, hidrógeno y carbón, son función de la temperatura. En el Capítulo 3 se muestra la metodología de solución numérica del sistema de ecuaciones que definen el fenómeno en estudio. Finalmente, en el Capítulo 4 se analizan los resultados numéricos obtenidos, realizándose una comparación con el caso de considerar propiedades termofísicas constantes.

Capítulo 2

Formulación matemática del problema

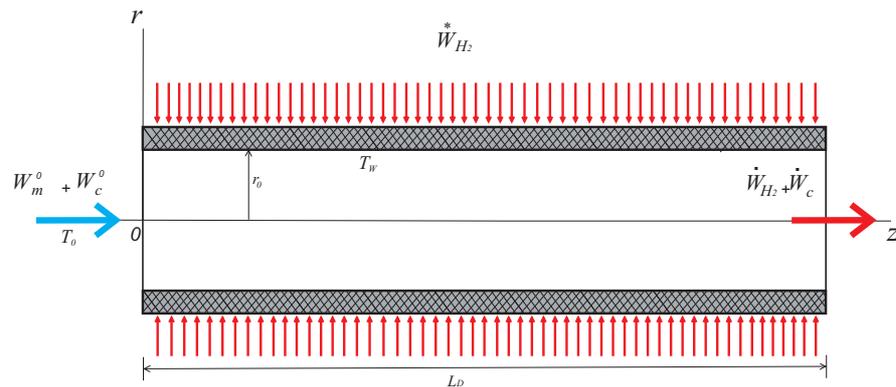


Fig. 2.1: Esquema simplificado del reactor tubular.

En la Fig. 2.1 se muestra el esquema simplificado de un reactor de disociación térmica catalítica de pared porosa, con radio interior r_0 y una longitud finita, L_D , necesaria para completar la disociación del metano, la cual es desconocida y se debe determinar como solución del problema. Por las características geométricas del reactor se elige un sistema de coordenadas cilíndricas (r, z) , cuyo origen se localiza en el eje axial y a la entrada del reactor. En $z = 0$, se suministra un flujo másico constituido por una mezcla

de metano, W_m^0 , y partículas de carbón, W_c^0 , a una temperatura de referencia T_0 . Por otra parte, un flujo de hidrógeno W_{H_2} se inyecta a través de la pared porosa para evitar incrustaciones y reacciones heterogéneas en la superficie interna del reactor. La pared del reactor se encuentra a una temperatura uniforme T_w , que nos permite lograr las condiciones necesarias para la realizar la disociación térmica catalítica del metano.

2.1. Ecuaciones de conservación

Las Esc. (2.1)-(2.6) representan la conservación de la masa, cantidad de movimiento, energía y especies en estado estacionario, respectivamente.

conservación de la masa

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (U_r \rho_{mez}) + \frac{\partial}{\partial z} (U_z \rho_{mez}) = 0 \quad (2.1)$$

cantidad de movimiento (fase faseosa)

$$\begin{aligned} & \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (U_r^2 \rho_{fg} r) + \frac{\partial}{\partial z} (U_r U_z \rho_{fg}) = - \\ & \frac{\partial}{\partial r} (P) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{4}{3} \mu r \frac{\partial U_r}{\partial r} \right) - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{2}{3} \mu r \frac{\partial U_z}{\partial z} \right) + \\ & \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu \left(\frac{\partial U_r}{\partial z} + \frac{\partial U_z}{\partial r} \right) \right) - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{2}{3} \mu r U_r \right). \end{aligned} \quad (2.2)$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (U_z U_r \rho_{fg} r) + \frac{\partial}{\partial z} (U_z^2 \rho_{fg}) = - \\ & \frac{\partial}{\partial z} (P) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\mu r \left(\frac{\partial U_z}{\partial r} + \frac{\partial U_r}{\partial z} \right) \right) - \\ & \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{2}{3r} \mu \frac{\partial U_r r}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{4}{3} \mu \frac{\partial U_z}{\partial z} \right). \end{aligned} \quad (2.3)$$

energía fase sólida

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial z} \left(\left(\frac{\dot{W}_{c,z} M_c}{A_{sec1}} \right) c_{pc} T_s \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \left(\frac{\dot{W}_{c,r} M_c}{A_{sec2}} \right) c_{pc} T_s \right) = \quad (2.4) \\ & \frac{\partial}{\partial z} \left(k_{dif} \frac{\partial T_s}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r k_{dif} \frac{\partial T_s}{\partial z} \right) - h_p A_c [T_s - T_{fg}] + \sigma \epsilon A_c (T_w^4 - T_s^4). \end{aligned}$$

energía fase gaseosa

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial z} \left[\left(\frac{\dot{W}_{m,z} M_m}{A_{sec1}} \right) c_{pm} T_{fg} + \left(\frac{\dot{W}_{H_2,z} M_{H_2}}{A_{sec1}} \right) c_{pH_2} T_{fg} \right] + \quad (2.5) \\ & \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \left(\left(\frac{\dot{W}_{m,r} M_m}{A_{sec2}} \right) c_{pm} T_{fg} + \left(\frac{\dot{W}_{H_2,r} M_{H_2}}{A_{sec2}} \right) c_{pH_2} T_{fg} \right) \right) = \\ & \frac{\partial}{\partial z} \left(k_{dif} \frac{\partial T_{fg}}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r k_{dif} \frac{\partial T_{fg}}{\partial r} \right) + \frac{\sigma \epsilon_{fg} (T_w^4 - T_{fg}^4)}{dr} + h_p A_c (T_s - T_{fg}). \end{aligned}$$

especies

$$\begin{aligned} & \rho_m \left(U_z \frac{\partial}{\partial z} (X_c) + U_r \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r X_c) \right) = \quad (2.6) \\ & \frac{\partial}{\partial z} \left(\rho_m D_m \frac{\partial X_c}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\rho_m D_m r \frac{\partial X_c}{\partial r} \right) + w_i. \end{aligned}$$

en las Ecs.(2.1)-(2.6)

$$U_r \rho_{mez} A_{sec2} = \left(\dot{W}_m M_m + \dot{W}_{H_2} M_{H_2} + \dot{W}_c M_c \right)_r \quad (2.7)$$

$$U_z \rho_{mez} A_{sec1} = \left(\dot{W}_m M_m + \dot{W}_{H_2} M_{H_2} + \dot{W}_c M_c \right)_z \quad (2.8)$$

$$U_r \rho_{fg} A_{sec2} = \left(\dot{W}_m M_m + \dot{W}_{H_2} M_{H_2} \right)_r \quad (2.9)$$

$$U_z \rho_{fg} A_{sec1} = \left(\dot{W}_m M_m + \dot{W}_{H_2} M_{H_2} \right)_z \quad (2.10)$$

$$w_i = \rho_m k_{ns} (1 - Xc)^n. \quad (2.11)$$

En las Esc. (2.1)-(2.6), U_r , U_z , ρ_{mez} , ρ_{fg} , ρ_m , P y μ representan; la velocidad radial y longitudinal de la fase gaseosa, las densidades de la mezcla de ambas fases, la de la fase gaseosa y la del metano, la presión del gas y la viscosidad del gas. \dot{W}_c , \dot{W}_m , \dot{W}_{H_2} , M_c , M_m , M_{H_2} , c_{pc} , c_{pm} , c_{pH_2} definen los flujos molares, las masas moleculares y los calores específicos del carbón, metano e hidrógeno, respectivamente. k_{dif} , h_p , A_c , σ , ϵ , y ϵ_{fg} representan; la conductividad térmica promedio de ambas fases, el coeficiente convectivo entre las partículas de carbón y el gas, el cociente entre el área superficial y el volumen promedio de las partículas de carbón, la constante de Stefan-Boltzmann y las emisividades del carbón y el gas. T_s , T_{fg} , T_w , A_{sec1} y A_{sec2} representan las temperaturas de la fase sólida, gaseosa y la de la pared, el área de la sección transversal y de la pared interior del reactor. X_c , D_m , k_{ns} y n definen el índice de disociación del metano, el coeficiente de difusión de especies, el parámetro cinético de reacción y el orden de la reacción.

Las condiciones iniciales y de frontera, asociadas a las Ecs. (2.1)-(2.6), están dadas por:

en la coordenada longitudinal:

$$U_z \rho_{mez} A_{sec1} |_{r,z=0} = W_m^0 M_m + W_c^0 M_c. \quad (2.12)$$

$$U_z \rho_{mez} A_{sec1} |_{r,z=L_D} = (W_m^0 + W_c^0) M_c + \left(2W_m^0 + \dot{W}_{H_2}^* L_D \right) M_{H_2}. \quad (2.13)$$

$$U_z |_{r,z=0} = \frac{(W_m^0 M_m)}{\rho_{m,0} A_{sec1}}, U_r |_{r,z=0} = 0. \quad (2.14)$$

$$U_z |_{r,z=L_D} = \frac{\left(\dot{W}_{H_2}^* L_D + 2W_m^0 \right) M_{H_2}}{\rho_{H_2} A_{sec1}}, U_r |_{r,z=L_D} = 0. \quad (2.15)$$

$$T_s |_{r,z=0} = T_0, T_{fg} |_{r,z=0} = T_0. \quad (2.16)$$

$$\frac{\partial T_s}{\partial z} |_{r,z \rightarrow \infty} = 0, \frac{\partial T_{fg}}{\partial z} |_{r,z \rightarrow \infty} = 0. \quad (2.17)$$

$$X_c |_{r,z=0} = 0. \quad (2.18)$$

$$X_c |_{r,z=L_D} = 1 \quad (2.19)$$

en la coordenada radial:

$$U_r \rho_{mez} A_{sec2} |_{z,r=0} = 0. \quad (2.20)$$

$$U_r \rho_{mez} A_{sec2} |_{z,r=r_0} = A_{sec2} \rho_{H_2,w} U_r |_{r=r_0}. \quad (2.21)$$

$$\frac{\partial U_z}{\partial r} |_{z,r=0} = 0, \frac{\partial U_r}{\partial r} |_{z,r=0} = 0. \quad (2.22)$$

$$U_z |_{z,r=r_0} = 0, U_r |_{z,r=r_0} = \frac{\dot{W}_{H_2}^* M_{H_2} dz}{A_{sec2} \rho_{H_2,w}}. \quad (2.23)$$

$$\frac{\partial T_s}{\partial r} |_{z,r=0} = 0, \frac{\partial T_{fg}}{\partial r} |_{z,r=0} = 0. \quad (2.24)$$

$$\frac{\partial T_s}{\partial r} |_{z,r=r_0} = 0, \frac{\partial T_{fg}}{\partial r} |_{z,r=r_0} = \frac{1}{k_{dif}} h_w (T_w - T_{fg}). \quad (2.25)$$

$$\frac{\partial X_c}{\partial r} |_{z,r=0} = 0, \quad (2.26)$$

$$X_c |_{z,r=r_0} = 0 \quad (2.27)$$

Debido a la naturaleza elíptica de las ecuaciones de conservación, las condiciones de frontera para \dot{W}_c , \dot{W}_m , \dot{W}_{H_2} , U_z , U_r , T_s , T_{fg} y X_c , en todo el dominio se encuentran representadas por las ecuaciones (2.12)-(2.27), donde h_w representa el coeficiente convectivo entre el gas y la pared del reactor.

2.2. Análisis de órdenes de magnitud

El estudio formal de las ecuaciones de conservación para el fenómeno de disociación térmica catalítica implica un alto nivel de complejidad. Debido a ésto se procede a realizar un análisis de órdenes de magnitud con el objetivo de obtener una simplificación de las ecuaciones de conservación, mediante la

evaluación de los límites en los cuales se efectúa el fenómeno en estudio.

A continuación se presentan las consideraciones bajo las cuales se realiza el análisis.

1. flujo laminar y compresible.
2. reactor de flujo continuo y en estado estacionario.
3. la geometría de este tipo de aplicaciones indica que $L_D \gg r_0$ [37].
4. se tiene una mezcla homogénea entre partículas de carbón y metano, donde las partículas se desplazan inmersas en el gas con la misma velocidad y dirección [37, 39].
5. todas las propiedades termofísicas del metano, hidrógeno y carbón, son consideradas como función de la temperatura [45].
6. se considera un mezclado intenso en la coordenada radial, debido a la inyección de hidrógeno a través de la pared [46].

2.2.1. Órdenes de magnitud de las ecuaciones de conservación

Con el propósito de obtener la escala característica para la longitud del reactor en relación a la disociación del metano, se fijan las escalas características de la U_z , r y k_{nsD} , y se realiza un análisis de órdenes de magnitud en la Ec. 2.6, de donde se obtiene que:

$$U_z \sim U_{zc}, r \sim r_0, k_{ns} \sim k_{nsD} \quad (2.28)$$

$$L_c \sim \frac{U_{zc}}{k_{nsD}} \quad (2.29)$$

Al realizar el análisis de órdenes de magnitud en la Ec. (2.1) y considerando la relación (2.29), se obtiene que:

$$U_r \sim \frac{U_{zc}r_0}{L_c}. \quad (2.30)$$

Por otra parte, los órdenes de magnitud de las ecuaciones de cantidad de movimiento se determinan al sustituir el orden de U_r y U_z en las Ecs. (2.2)-(2.3). Después de reacomodar los términos, se obtienen las Ecs. (2.31)-(2.32), en las que se aprecia la influencia que tiene el número de Reynolds (Ec. (2.33)) sobre los términos relacionados con las fuerzas viscosas.

$$\begin{aligned} \left(\frac{r_0}{L_c^2}\right) &\sim \frac{P}{r_0} \left(\frac{1}{\rho_{fg,0}U_{zc}^2}\right) + \\ &\left(\frac{1}{Re}\right) \left(\left(\frac{1}{L_c}\right) - \left(\frac{1}{L_c}\right) + \frac{1}{L_c} \left(\frac{r_0^2}{L_c^2} + 1\right) - \frac{1}{L_c}\right) \end{aligned} \quad (2.31)$$

$$\left(\frac{1}{L_c}\right) \sim \frac{P}{L_c} \left(\frac{1}{\rho_{fg,0}U_{zc}^2}\right) + \left(\frac{1}{Re}\right) \left(\frac{1}{r_0} + \frac{r_0}{L_c^2} - \frac{r_0}{L_c^2} + \frac{r_0}{L_c^2}\right). \quad (2.32)$$

$$Re = \frac{\rho_{fg,0}U_{zc}r_0}{\mu_0}. \quad (2.33)$$

Realizando la comparación entre los órdenes de magnitud de los términos que relacionan las fuerzas viscosas y las de inercia, se determina que las fuerzas viscosas son representativas en el perfil de velocidad cuando $Re \left(\frac{r_0}{L_c}\right) \sim 1$. Por otro lado, bajo las condiciones a las que se efectúa el proceso y tomando en consideración las propiedades físicas del metano e hidrógeno, se tiene que:

$$1 < Re \left(\frac{r_0}{L_c}\right) < 240 \quad (2.34)$$

Por lo tanto, para este análisis los términos que se encuentran relacionados con la viscosidad, son despreciables en comparación a los relacionados

con la inercia del fluido.

La derivada total de la presión con respecto a z , se encuentra representada por la Ec. (2.35), definida a partir de la teoría de la capa límite [46].

$$\frac{dP}{dz} = \frac{\partial P}{\partial z} + \frac{\partial P}{\partial r} \frac{dr}{dz}. \quad (2.35)$$

Las derivadas parciales de la presión se definen mediante las ecuaciones de cantidad de movimiento. Realizando el análisis órdenes de magnitud entre los términos inerciales y los de presión de ambas ecuaciones, los ordenes de las derivadas parciales de la presión se encuentran definidos por las siguientes ecuaciones.

$$\frac{\partial P}{\partial r} \sim \left(\frac{r_0 \rho_{fg,0} U_{zc}^2}{L_c^2} \right). \quad (2.36)$$

$$\frac{\partial P}{\partial z} \sim \left(\frac{\rho_{fg,0} U_{zc}^2}{L_c} \right). \quad (2.37)$$

Sustituyendo las Ecs. (2.36)-(2.37), en la Ec. (2.35) se determina el orden de magnitud de la derivada total de la presión con respecto a z , el cual se encuentra expresado por la siguiente ecuación.

$$\frac{dP}{dz} \sim \frac{\partial P}{\partial z} \left(1 + \left(\frac{r_0}{L_c} \right)^2 \right) \quad (2.38)$$

Debido a la relación geométrica existente de este tipo de aplicaciones donde $L_D \gg r_0$, se concluye que $\frac{dP}{dz} \approx \frac{\partial P}{\partial z}$ y que $\frac{\partial P}{\partial z} \gg \frac{\partial P}{\partial r}$, por lo tanto, la derivada parcial de la presión con respecto a r es despreciable con respecto a la relacionada con z . Por otra parte, tomando en cuenta que el reactor es de flujo continuo, las variación de la presión con respecto a la coordenada longitudinal es constante ($\frac{dP}{dz} = cte$).

Al realizar el análisis de órdenes de magnitud de las Ecs. (2.4)-(2.5), se obtienen los órdenes de las ecuaciones de la energía para las partículas de carbón y la mezcla gaseosa metano-hidrógeno, respectivamente (Ecs. (2.39)-(2.40)). En estas ecuaciones se determinan la influencia que tienen el número de Peclet, Pe_c y Pe_m (Ecs. (2.41) y (2.42)), sobre los términos de difusión de temperatura de ambas ecuaciones.

$$\frac{1}{L_c} \sim \left(\frac{1}{r_0 Pe_c} \right) \left(\frac{r_0^2}{L_c^2} + 1 \right) - \frac{h_p A_c (\Delta T_s - \Delta T_{fg})}{\rho_{c,0} c_{pc,0} U_{zc} \Delta T_s} + \frac{\sigma \epsilon A_c (T_w^4 - \Delta T_s^4)}{\rho_{c,0} c_{pc,0} U_{zc} \Delta T_s} \quad (2.39)$$

$$\left(1 + \frac{\rho_{H_2,0} c_{pH_2,0}}{\rho_{m,0} c_{pm,0}} \right) \frac{1}{L_c} \sim \left(\frac{1}{r_0 Pe_m} \right) \left(\frac{r_0^2}{L_c^2} + 1 \right) + \frac{\sigma \epsilon_{fg} (T_w^4 - \Delta T_{fg}^4)}{r_0 \rho_{m,0} c_{pm,0} U_{zc} \Delta T_{fg}} + \frac{h_p A_c (\Delta T_s - \Delta T_{fg})}{\rho_{m,0} c_{pm,0} U_{zc} \Delta T_{fg}} \quad (2.40)$$

$$Pe_c = \frac{\rho_{c,0} c_{pc,0} U_{zc} r_0}{k_{dif}}, \quad (2.41)$$

$$Pe_m = \frac{\rho_{m,0} c_{pm,0} U_{zc} r_0}{k_{dif}}. \quad (2.42)$$

Realizando la comparación entre los órdenes de los términos convectivos y difusivos de las Ecs. (2.39)-(2.40), se determinó que ambos procesos de transporte de energía son representativos cuando $Pe_c \left(\frac{r_0}{L_c} \right) \sim 1$ y $Pe_m \left(\frac{r_0}{L_c} \right) \sim 1$. Para aplicaciones típicas de la disociación térmica catalítica de gas metano en reactores como el que se analiza en este trabajo, $Pe_c \frac{r_0}{L_c} \gg 1$ y $Pe_m \frac{r_0}{L_c} \sim 1$. Ésto indica que para el análisis de la transferencia energía en las partículas de carbón, los términos de difusión son despreciables en comparación a los convectivos. Por otro parte, para el análisis de la transferencia de energía en la mezcla gaseosa, los términos difusivos y convectivos son representativos.

Finalmente, en términos de órdenes de magnitud la ecuación de conservación de especies (Ec. (2.6)), se representa por la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{L_c} \sim \frac{1}{ReSc} \left(\frac{1}{r_0} \right) \left(\frac{r_0^2}{L_c^2} + 1 \right) + \frac{k_{nsD}}{U_{zc}} (1 - X_c)^n. \quad (2.43)$$

donde el número de Schmidt, Sc , se define por la Ec. (2.44)

$$Sc = \frac{\mu_0}{\rho_m D_m} \quad (2.44)$$

Para aplicaciones típicas de este tipo de estudios, $Sc \gg 1$, debido a que el coeficiente de difusión de especies para el metano, $D_m \ll 1$ [47]. Por lo tanto, el producto del número de Reynolds, Schmidt y la relación geométrica, $ReSc \frac{r_0}{L_c} \gg 1$. Esta condición implica que para el estudio en cuestión, los términos de difusión de especies son despreciables comparados con los convectivos.

2.2.2. Coeficientes convectivos h_p y h_w

Para la determinación del coeficiente convectivo entre las partículas de carbón y la mezcla gaseosa, h_p , se considera que a nivel de las dimensiones de las partículas, éstas se desplazan uniformemente inmersas en el gas y no existe movimiento relativo con el gas que las rodea. Bajo dichas condiciones, el transporte de energía se limita a una zona circundante alrededor de las partículas [47-48], en la cual, se presentan los gradientes de temperatura como se muestra en Fig. 2.2.

Para las condiciones planteadas, la transferencia de calor por convección entre las partículas de carbón y la fase gaseosa (Ec. (2.45)), es del orden

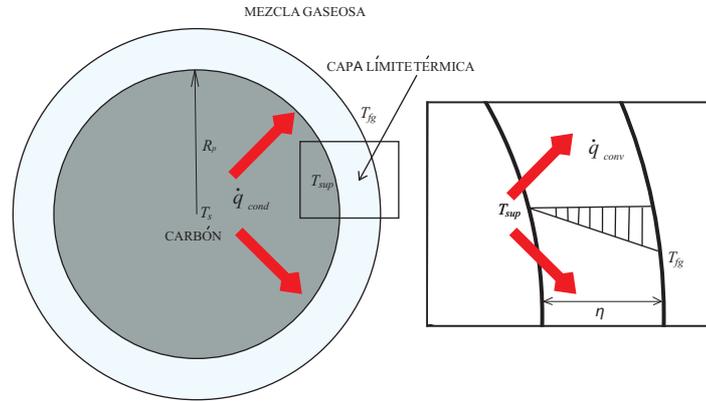


Fig. 2.2: Esquema de la transferencia de calor de la partícula de carbón con la fase gaseosa a nivel microscópico

del que se conduce del centro de la partícula hacia su superficie (Ec. (2.46))

$$\dot{q} = \dot{q}_{cond} = \dot{q}_{conv}.$$

$$\dot{q}_{conv} = h_p (4\pi R_p^2) (T_{sup} - T_{fg}). \quad (2.45)$$

$$\dot{q}_{cond} = \frac{k_c (4\pi R_p^2) (T_s - T_{sup})}{R_p}. \quad (2.46)$$

Desarrollando la expresión que relaciona la energía disipada por las partículas de carbón en función del gradiente de temperatura existente entre las temperaturas del gas, T_{fg} , y del centro de la partícula de carbón, T_s , se obtiene la Ec. (2.47).

$$\dot{q} = \frac{T_s - T_{fg}}{\frac{1}{(4\pi R_p h_p R_p)} \left(\frac{h_p R_p}{k_c} + 1 \right)}. \quad (2.47)$$

Al realizar el análisis de órdenes de magnitud en la condición de frontera de la capa límite, donde $r = R_p + \eta$, con $\eta \sim R_p$ (Ec.(2.48)), para el límite donde la resistencia térmica del carbón es despreciable comparada con la resistencia térmica que ejerce la capa límite del gas, $\frac{h_p R_p}{k_c} \ll 1$. Se obtiene

el orden de magnitud para el coeficiente convectivo h_p , representado por la Ec. (2.49).

$$k_{fg} \frac{T_s - T_{fg}}{R_p + \eta} (4\pi(R_p + \eta)^2) \sim \frac{T_s - T_{fg}}{\frac{1}{(4\pi(R_p + \eta)^2 h_p)}}. \quad (2.48)$$

$$h_p \sim \frac{k_{fg}}{R_p}. \quad (2.49)$$

En el caso específico donde $\eta \ll R_p$.

$$h_p \approx \frac{k_{fg}}{R_p}. \quad (2.50)$$

En la Ecs. (2.45)-(2.50), k_c y η describen la conductividad térmica del carbón y el espesor de la capa límite térmica que se forma alrededor de las partículas de carbón. Consecuentemente, para la determinación del coeficiente convectivo relacionado entre la pared del reactor y el gas, h_w , se realiza un procedimiento semejante al anterior, en el cual, debido al mezclado intenso ocasionado por la inyección de hidrógeno, la zona donde se presenta el gradiente de temperaturas es prácticamente nula, como se muestra en la figura 2.3.

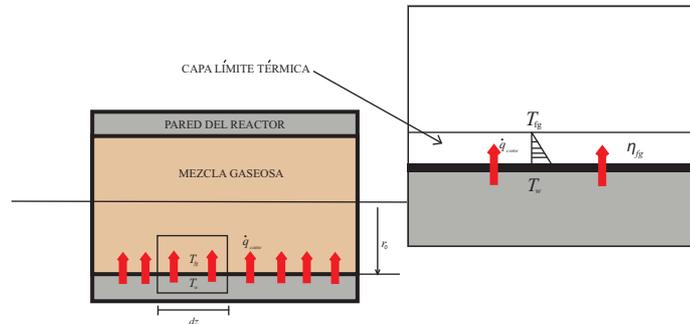


Fig. 2.3: Esquema de la transferencia de calor entre la pared del reactor y la fase gaseosa por convección

Para este caso, realizando el análisis de órdenes de magnitud en la condición de frontera de la capa límite, en $r = r_0 - \eta_{fg}$, con $\eta_{fg} \sim r_0$ (Ec. (2.51)),

se determina el orden de magnitud del coeficiente convectivo h_w , el cual se encuentra representado por la Ec. (2.52).

$$k_{fg} \frac{T_w - T_{fg}}{r_0 - \eta_{fg}} (2\pi (r_0 - \eta_{fg}) dz) \sim \frac{T_w - T_{fg}}{\frac{1}{(2\pi(r_0 - \eta_{fg})zh_w)}}. \quad (2.51)$$

$$h_w \sim \frac{k_{fg}}{r_0}. \quad (2.52)$$

Y para el caso específico donde $\eta_{fg} \ll r_0$.

$$h_w \approx \frac{k_{fg}}{r_0}. \quad (2.53)$$

En las Ecs. (2.51)-(2.53) el término η_{fg} define el espesor de la capa límite térmica que se forma alrededor de la superficie de la pared interna del reactor.

2.3. Hipótesis de mezclado intenso

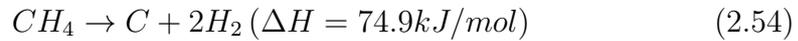
Como consecuencia de la inyección de hidrógeno por la superficie porosa de la pared del reactor, la relación geométrica existente y las condiciones de flujo para este tipo de aplicaciones, se infiere la hipótesis de un mezclado intenso en la coordenada radial, la cual se encuentra sustentada debido a que el factor de desprendimiento de la capa límite calculado es superior al expuesto por Frank M. White [46]. Consecuentemente, se tienen pequeñas variaciones de las variables dependientes en la coordenada radial comparadas con la longitudinal. Por lo tanto, se puede realizar una integración entre límites para obtener un promedio de los efectos en esta coordenada.

Al realizar la integración de las Ecs. (2.1)-(2.6) en la coordenada radial, tomando en cuenta sus condiciones de frontera (Ecs. (2.20)-(2.27)), así como también, con base en los órdenes de magnitud presentados previamente, las ecuaciones que describen el proceso de disociación térmica catalítica de

gas metano en hidrogeno y partículas de carbón, se definen en el siguiente apartado.

2.4. Modelo matemático

En el caso de la ecuación de conservación de masa (Ec. (2.1)), después de realizar la integración en la coordenada r , se procede a realizar la integral con respecto a z , tomando en consideración la condición de frontera en $z = 0$, así como también, efectuando un balance estequiométrico con respecto a la reacción de disociación del metano (Ec. (2.54)).



La conservación de masa se encuentra representada por las siguientes ecuaciones:

$$\dot{W}_m = (1 - X_c)W_m^0. \quad (2.55)$$

$$\dot{W}_c = W_c^0 + X_cW_m^0. \quad (2.56)$$

$$\dot{W}_{H_2} = \dot{W}_{H_2}^* + 2X_cW_m^0. \quad (2.57)$$

con condiciones iniciales.

$$\dot{W}_m |_{z=0} = W_m^0. \quad (2.58)$$

$$\dot{W}_c |_{z=0} = W_c^0. \quad (2.59)$$

$$\dot{W}_{H_2} |_{z=0} = 0. \quad (2.60)$$

En las ecuaciones (2.55)-(2.57) \dot{W}_m , \dot{W}_c , y \dot{W}_{H_2} , representan los flujos molares del metano, partículas de carbón e hidrógeno; W_c^0 y W_m^0 definen los flujos molares de las partículas de carbón y metano a la entrada del reactor. $\dot{W}_{H_2}^*$ es el flujo molar de hidrógeno que se inyecta por la pared porosa y X_c

define el índice de disociación del metano.

En el caso de la ecuación de la cantidad de movimiento, Ec. (2.3), se procede de la misma forma que en con la ecuación de conservación de masa. Ésta se integra directamente en la coordenada longitudinal z , tomando en consideración la condición de frontera inicial descrita en la Ec. (2.14). La expresión que define la velocidad del gas en dirección z está expresada por la siguiente ecuación.

$$U_z = \frac{\left(\dot{W}_m M_m + \dot{W}_{H_2} M_{H_2}\right)^2}{\left(\rho_{H_2} \dot{W}_{H_2} M_{H_2} + \rho_m \dot{W}_m M_m\right) A_{\text{sec } 1}}. \quad (2.61)$$

En la Ec. (2.61) M_m, M_{H_2}, ρ_m y ρ_{H_2} representan; la masa molecular del metano e hidrógeno y la densidad del metano e hidrógeno como función de la temperatura, respectivamente. $A_{\text{sec } 1}$ es el área de la sección transversal del reactor, $A_{\text{sec } 1} = \pi r_0^2$.

Las ecuaciones de la energía, para las partículas de carbón, así como el gas están dadas por:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz} \left(\dot{W}_c c_{pc} T_s \right) = & - \left(\frac{3k_{fg}}{R_p^2} \right) \frac{(T_s - T_{fg})}{\rho_c U_z} \dot{W}_c + \\ & \frac{3\sigma\epsilon (T_w^4 - T_s^4)}{\rho_c U_z R_p} \dot{W}_c. \end{aligned} \quad (2.62)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz} \left(\dot{W}_m M_m c_{pm} T_{fg} \right) + \frac{d}{dz} \left(\dot{W}_{H_2} M_{H_2} c_{pH_2} T_{fg} \right) = \\ \left(\frac{3k_{fg}}{R_p^2} \right) \frac{\dot{W}_c M_c}{\rho_c U_z} (T_s - T_{fg}) + (2\pi k_{fg}) (T_w - T_{fg}) + \\ \left(\dot{W}_{H_2}^* M_{H_2} (c_{pH_2,w} T_w - c_{pH_2} T_{fg}) \right). \end{aligned} \quad (2.63)$$

En las ecuaciones (2.62)-(2.63) c_{pc} , c_{pm} y c_{pH_2} representan el calor específico del carbón, metano e hidrógeno como función de la temperatura de la fase a la que pertenecen, respectivamente. ρ_c , k_{fg} y $c_{pH_2,w}$ son la densidad de las partículas de carbón, la conductividad térmica de la fase gaseosa y el calor específico del hidrógeno, siendo evaluados a la temperatura que corresponde a cada uno de ellos. T_s , T_{fg} y T_w definen las temperaturas de la fase sólida, la fase gaseosa y de la pared del reactor. R_p , σ y ϵ representan el radio medio de la partícula, la constante de Stefan-Boltzmann ($5.67 \times 10^{-8} \text{W/m}^2\text{K}^4$), y la emisividad de las partículas de carbón.

Las condiciones iniciales asociadas a las ecuaciones (2.62)-(2.63) son:

$$T_{fg} |_{z=0} = T_0. \quad (2.64)$$

$$T_s |_{z=0} = T_0. \quad (2.65)$$

El modelo de conservación de especies para el metano, Ec. (2.66), se presenta como una ecuación diferencial de primer orden, ordinaria, no lineal y acoplado con la ecuación de la cantidad de movimiento por la velocidad que desarrolla la fase gaseosa dentro del reactor. Además, se encuentra acoplado con la ecuación de la conservación de la energía mediante la temperatura de la fase gaseosa, debido a que ésta desempeña un papel importante en el parámetro cinética, k_{ns} , donde $k_{ns} = k_{n0} \exp(\frac{-\Delta E}{RT_{fg}})$.

$$\frac{dX_c}{dz} = \frac{k_{n0} \exp(\frac{-\Delta E}{RT_{fg}})}{U_z} (1 - X_c)^n. \quad (2.66)$$

Con la condición inicial.

$$X_c |_{z=0} = 0. \quad (2.67)$$

En la Ec. (2.66). X_c , k_{n0} , ΔE , R y n representan el índice de disociación del metano, la constante cinética de reacción, la energía de activación del metano, la constante de gas ideal ($R=8.314$ J/molK) y el orden de reacción cinético, que para este estudio se define mediante el modelo propuesto por Dalh *et al.* [37].

2.5. Adimensionalización del modelo matemático

Definiendo las siguientes variables adimensionales.

$$\begin{aligned} z^* &= \frac{z}{L_c}, U_z^* = \frac{U_z}{U_{zc}}, \dot{W}_m^* = \frac{\dot{W}_m}{W_m^0}, \dot{W}_c^* = \frac{\dot{W}_c}{W_c^0 + W_m^0}, \\ \dot{W}_{H_2}^* &= \frac{\dot{W}_{H_2}}{2W_m^0}, \theta_{fg} = \frac{T_{fg} - T_0}{\Delta T_c}, \theta_s = \frac{T_s - T_0}{\Delta T_c}, c_{pc}^* = \frac{c_{pc}}{c_{pc,0}}, \\ C_{p_{H_2}}^* &= \frac{C_{p_{H_2}}}{C_{p_{H_2},0}}, C_{p_m}^* = \frac{C_{p_m}}{C_{p_m,0}}, \rho_c^* = \frac{\rho_c}{\rho_{c,0}}, \rho_{fg}^* = \frac{\rho_{fg}}{\rho_{fg,0}}, k_{fg}^* = \frac{k_{fg}}{k_{fg,0}}. \end{aligned} \quad (2.68)$$

y sustituyendo en las Ecs. (2.55)-(2.66) se llega a:

$$\dot{W}_m^* = (1 - X_c). \quad (2.69)$$

$$\dot{W}_c^* = \frac{W_c^0 + X_c W_m^0}{W_c^0 + W_m^0}. \quad (2.70)$$

$$\dot{W}_{H_2}^* = \frac{\dot{W}_{H_2} z^* L_c + 2X_c W_m^0}{2W_m^0}. \quad (2.71)$$

$$U_z^* = \frac{\left(\dot{W}_m^* W_m^0 M_m + 2\dot{W}_{H_2}^* W_m^0 M_{H_2} \right) (\rho_{m,0})}{\left(W_m^0 M_m \right) \left(\frac{\rho_{H_2} \dot{W}_{H_2} M_{H_2} + \rho_m \dot{W}_m M_m}{W_{H_2} M_{H_2} + \dot{W}_m M_m} \right)}. \quad (2.72)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz^*} \left(\dot{W}_c^* c_{pc}^* (\gamma \theta_s + 1) \right) &= -\pi_1 \frac{k_{fg}^* \dot{W}_c^*}{\rho_c^* U_z^*} \gamma (\theta_s - \theta_{fg}) + \\ &\pi_2 \frac{\dot{W}_c^*}{\rho_c^* U_z^*} (\pi_3^4 - (\gamma \theta_s + 1)^4). \end{aligned} \quad (2.73)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz^*} \left(\left(\pi_4 \dot{W}_{H_2}^* c_{pH_2}^* + \dot{W}_m^* c_{pm}^* \right) (\gamma \theta_{fg} + 1) \right) &= \\ \pi_6 k_{fg}^* (\pi_3 - (\gamma \theta_{fg} + 1)) + \pi_7 \frac{k_{fg}^* \dot{W}_c^*}{\rho_c^* U_z^*} \gamma (\theta_s - \theta_{fg}) + \\ \pi_8 (\pi_5 \pi_3 - c_{pH_2}^* (\gamma \theta_{fg} + 1)). \end{aligned} \quad (2.74)$$

$$\frac{dX_c}{dz^*} = \frac{1}{U_z^*} \frac{\exp\left(\frac{-B_k}{(\gamma \theta_{fg} + 1)}\right)}{B_n} (1 - X_c)^n. \quad (2.75)$$

Las condiciones iniciales asociadas al conjunto de Ecs. (2.69)-(2.75), en forma adimensional, son:

$$\dot{W}_m^* |_{z^*=0} = 1, \quad (2.76)$$

$$\dot{W}_c^* |_{z^*=0} = \frac{W_c^0}{W_c^0 + W_m^0}, \quad (2.77)$$

$$\dot{W}_{H_2}^* |_{z^*=0} = 0, \quad (2.78)$$

$$U_z^* |_{z^*=0} = 1, \quad (2.79)$$

$$\theta_{fg} |_{z^*=0} = 0, \quad (2.80)$$

$$\theta_c |_{z^*=0} = 0, \quad (2.81)$$

$$X_c |_{z^*=0} = 0. \quad (2.82)$$

En las Ec. (2.69)-(2.75) aparecen una serie de parámetros adimensionales, los cuales se encuentran definidos en la tabla 2.1. Por otro lado, se tienen

otros factores que intervienen en ellas. L_c representa la longitud característica que se toma como referencia para realizar la adimensionalización, la cual se obtiene de realizar un análisis de órdenes de magnitud en la ecuación de especies, donde $L_c \sim \frac{U_{zc}}{k_{nsD}}$, para el límite en que se logra la disociación del metano. k_{nsD} se encuentra relacionada con la constante cinética de activación a la temperatura de disociación y se define por la expresión de Arrhenius, $k_{nsD} = k_{n0} \left(\exp\left(\frac{-\Delta E}{RT_D}\right) \right)$, donde los valores de k_{n0} y ΔE se obtienen de métodos experimentales a las condiciones de cada proceso en específico [33, 37, 49, 50], los cuales para un proceso de disociación térmica catalítica de metano en hidrógeno y partículas de carbón a altas temperaturas son: $k_{n0} = 6 \times 10^{11} \text{s}^{-1}$ y $\Delta E = 208 \times 10^3 \text{J/mol}$. B_n y B_k representan dos constantes dadas por energía de activación, una con respecto a la temperatura de disociación, $B_n = \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT_D}\right)$ y la otra con respecto a la temperatura de entrada de la mezcla, $B_k = \frac{\Delta E}{RT_0}$. ΔT_c es el incremento de temperaturas característico definido como la máxima diferencia de temperaturas existente entre la temperatura de la pared y la de entrada de la mezcla al reactor, $\Delta T_c = T_w - T_0$. Finalmente, γ es la relación entre el incremento de temperaturas característico y la temperatura de entrada de la mezcla al reactor, $\gamma = \frac{\Delta T_c}{T_0}$.

Los parámetros adimensionales definen varios aspectos del fenómeno de transporte de energía. π_1 y π_2 representan la capacidad que tienen las partículas de carbón de absorber energía por radiación y disiparla por convección, comparada con la de almacenarla en forma de energía interna, π_3 es una relación entre las temperaturas de la pared del reactor y la de referencia, el parámetro π_4 define la relación entre la capacidad que tiene el hidrógeno y el metano de absorber energía para incrementar su temperatura, π_5 representa el cociente entre los calores específicos del hidrógeno a la temperatura de la pared y a la de referencia. Los parámetros π_6 y π_7 relacionan la capacidad que existe entre la energía que ingresa al gas por convección con la pared y las partículas de carbón, con la capacidad que tiene el metano de absorber energía para incrementar su temperatura. π_8 es el parámetro que cuantifica

la energía que se suministra al gas, debido a la temperatura de inyección del hidrógeno por la pared.

Parámetro	Adimensional	Definición
π_1		$\frac{3k_{fg,0}}{Rp^2 k_{nsD} \rho_{c,0} c_{pc,0}}$
π_2		$\frac{3\sigma\epsilon T_0^3}{Rp k_{nsD} \rho_{c,0} c_{pc,0}}$
π_3		$\frac{T_w}{T_0}$
π_4		$\frac{2W_{H_2}^0 M_{H_2} c_{pH_2,0}}{W_m^0 M_m c_{pm,0}}$
π_5		$\frac{c_{pH_2,w}}{c_{pH_2,0}}$
π_6		$\frac{2\pi U_{zc} k_{fg,0}}{k_{nsD} \dot{W}_m^0 M_m c_{pm,0}}$
π_7		$\frac{3k_{fg,0} (W_c^0 + W_m^0) M_c}{k_{nsD} \dot{W}_m^0 M_m c_{pm,0} Rp^2 \rho_{c,0}}$
π_8		$\frac{W_{H_2}^* M_{H_2} U_{zc} c_{pH_2,0}}{k_{nsD} \dot{W}_m^0 M_m c_{pm,0}}$

Tabla. 2.1: Parámetros adimensionales de las ecuaciones (2.73)-(2.74)

Capítulo 3

Metodología de solución

La solución del sistema de ecuaciones (2.69)-(2.75) permite determinar los perfiles de concentraciones molares del metano, carbón e hidrógeno, junto con de la velocidad del gas, el índice de disociación del metano, y las temperaturas de las partículas de carbón y del gas. Para su solución numérica, se utilizó un método de integración numérica predictor-corrector [51, 52]. El código predictor integra los procesos de resolución de las ecuaciones diferenciales que representan al fenómeno en estudio. Por otra parte, el código corrector se encarga de suministrar la influencia de la dependencia de la propiedades termofísicas con la temperatura, las cuales están constituidas por polinomios de tercer orden de la Tabla A.1, del Apéndice.

3.1. Algoritmo numérico

Para resolver el sistema de ecuaciones antes mencionado, se calculan los valores y órdenes de magnitud de los parámetros adimensionales, los cuales se encuentran representados en las Tablas B.1 y B.2 del Apéndice B. El plano físico unidimensional para resolver el sistema de ecuaciones se discretizó empleando una malla no uniforme con 200001 nodos, y con la expresión matemática $\Delta z_{(i)} = 0.0000002(i/50)$, para fijar la distribución de nodos en la

mallá, con lo cual se obtiene un muestreo eficiente del fenómeno en estudio. Δz e i representan la separación entre nodos contiguos y el número de nodo que se evalúa, respectivamente.

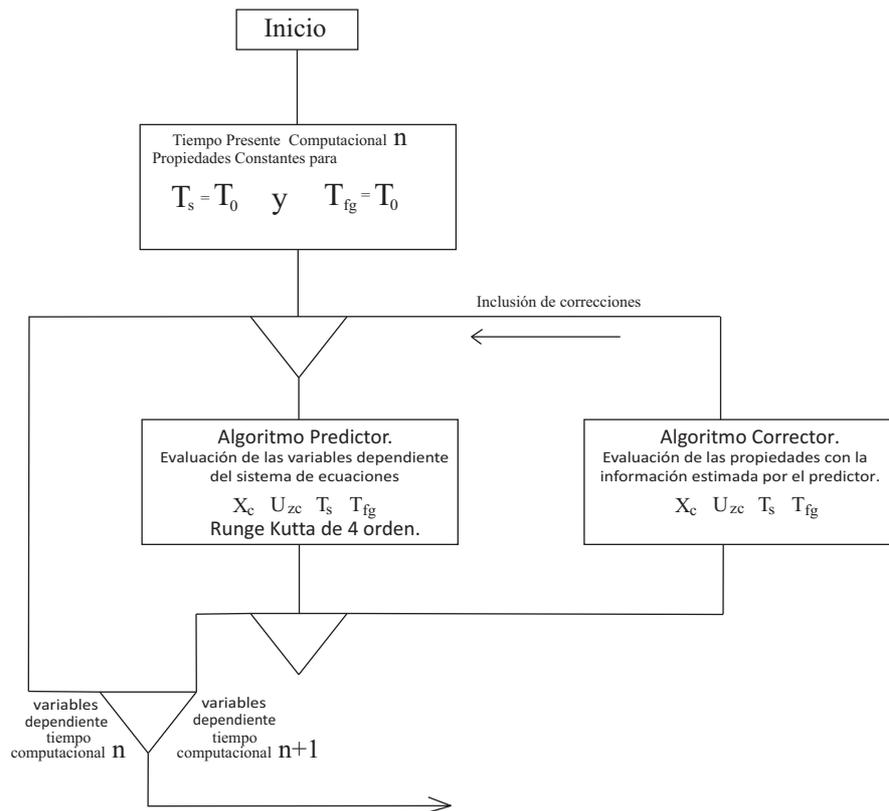


Fig. 3.1: Diagrama de flujo del algoritmo predictor-corrector

El algoritmo inicia el proceso de cálculo, fijando los valores de todas las variables dependientes a cero y las propiedades de las sustancias a las temperaturas de referencia, $\theta_s = 0$ y $\theta_{fg} = 0$, para todo el dominio de la variable independiente z^* . Posteriormente, el código predictor resuelve el sistema de ecuaciones, obteniéndose una estimación de las variables dependientes, las cuales son tomadas por el código corrector para la determinación de las propiedades termofísicas de todas las sustancias en todo el dominio de z^* . Las

nuevas distribuciones de las propiedades se retornan al código predictor para recalcular las variables dependientes. Este procedimiento se repite hasta que se alcanza un criterio de convergencia de 1×10^{-6} , para todas las variables dependientes y en todo el dominio (Fig. 3.1). Después de un análisis en detalle se comprobó que al alcanzar este criterio de convergencia, el algoritmo obtiene la solución del modelo matemático tomando en consideración la influencia de las propiedades dependientes de la temperatura.

3.2. Discretización del modelo matemático adimensional

El sistema de ecuaciones (2.69)-(2.75) no son aptas para aplicarles el método numérico antes mencionado, por lo que se requiere realizar una serie de manipulaciones matemáticas y de discretización con el fin de poder llevar a cabo el procedimiento numérico. Después de las transformaciones realizadas, se tiene un sistema de ecuaciones, donde los modelos de conservación de masa y de cantidad de movimiento se calculan directamente. Por otro lado, los modelos de conservación de energía de la fase sólida, de la fase gaseosa y de especies se calculan de manera acoplada por el método de Runge Kutta de cuarto orden.

$$W_{m(i)}^* = (1 - X_{c(i)}) \quad (3.1)$$

$$\dot{W}_{c(i)}^* = \frac{W_c^0 + X_{c(i)}W_m^0}{W_c^0 + W_m^0} \quad (3.2)$$

$$\dot{W}_{H_2(i)}^* = \frac{W_{H_2}^* z_{(i)}^* L_c + 2X_{c(i)}W_m^0}{2W_m^0} \quad (3.3)$$

$$U_{z^{(i)}}^* = \frac{\left(\dot{W}_{m^{(i)}}^* W_m^0 M_m + 2\dot{W}_{H_2^{(i)}}^* W_m^0 M_{H_2} \right) \left(\rho_{m^{(i)}} W_m^0 M_m \right)}{\left(W_m^0 M_m \right)^2 \left(\frac{\rho_{H_2^{(i)}} \dot{W}_{H_2^{(i)}} M_{H_2} + \rho_{m^{(i)}} \dot{W}_{m^{(i)}} M_m}{\dot{W}_{H_2^{(i)}} M_{H_2} + \dot{W}_{m^{(i)}} M_m} A_{\text{sec1}} \right)} \quad (3.4)$$

$$\frac{d\theta_s}{dz^*} = -\pi_1 \frac{k_{fg^{(i)}}^* \dot{W}_{c^{(i)}}^*}{\dot{W}_{c^{(i)}}^* C p_{c^{(i)}}^* \rho_{c^{(i)}}^* U_{z^{(i)}}^*} \left(\theta_{s^{(i)}} - \theta_{fg^{(i)}} \right) + \quad (3.5)$$

$$\begin{aligned} & \pi_2 \frac{\dot{W}_{c^{(i)}}^*}{\gamma \dot{W}_{c^{(i)}}^* C p_{c^{(i)}}^* \rho_{c^{(i)}}^* U_{z^{(i)}}^*} \left(\pi_3^4 - (\gamma \theta_{s^{(i)}} + 1)^4 \right) \\ & - \frac{(1 + \gamma \theta_{s^{(i)}})}{\gamma \dot{W}_{c^{(i)}}^* C p_{c^{(i)}}^*} \left(\dot{W}_{c^{(i)}}^* \left(\frac{C p_{c^{(i+1)}}^* - C p_{c^{(i)}}^*}{\Delta z_{(i)}^*} \right) + C p_{c^{(i)}}^* \left(\frac{\dot{W}_{c^{(i+1)}}^* - C p_{c^{(i)}}^*}{\Delta z_{(i)}^*} \right) \right) \\ & \frac{d\theta_{fg}}{dz^*} = \pi_6 \frac{k_{fg^{(i)}}^*}{\gamma \left(\pi_4 \dot{W}_{H_2^{(i)}}^* C p_{H_2^{(i)}}^* + \dot{W}_{m^{(i)}}^* C p_{m^{(i)}}^* \right)} + \quad (3.6) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \pi_7 \frac{k_{fg^{(i)}}^* \dot{W}_{c^{(i)}}^*}{\rho_{c^{(i)}}^* U_{z^{(i)}}^* \left(\pi_4 \dot{W}_{H_2^{(i)}}^* C p_{H_2^{(i)}}^* + \dot{W}_{m^{(i)}}^* C p_{m^{(i)}}^* \right)} \left(\theta_{s^{(i)}} - \theta_{fg^{(i)}} \right) + \\ & \pi_8 \frac{\left(\pi_5 \pi_3 - C p_{H_2^{(i)}}^* (\gamma \theta_{fg^{(i)}} + 1) \right)}{\gamma \left(\pi_4 \dot{W}_{H_2^{(i)}}^* C p_{H_2^{(i)}}^* + \dot{W}_{m^{(i)}}^* C p_{m^{(i)}}^* \right)} - \\ & \frac{(\gamma \theta_{fg^{(i)}} + 1)}{\gamma \left(\pi_4 \dot{W}_{H_2^{(i)}}^* C p_{H_2^{(i)}}^* + \dot{W}_{m^{(i)}}^* C p_{m^{(i)}}^* \right)} \\ & \left(\frac{\left(\pi_4 \dot{W}_{H_2^{(i+1)}}^* C p_{H_2^{(i+1)}}^* + \dot{W}_{m^{(i+1)}}^* C p_{m^{(i+1)}}^* \right) - \left(\pi_4 \dot{W}_{H_2^{(i)}}^* C p_{H_2^{(i)}}^* + \dot{W}_{m^{(i)}}^* C p_{m^{(i)}}^* \right)}{z_{(i)}^*} \right) \\ & \frac{dX_c}{dz^*} = \frac{1}{U_{z^{(i)}}^*} \frac{\exp \left(\frac{-B_k}{(\gamma \theta_{fg^{(i)}} + 1)} \right)}{Bn} (1 - X_{c^{(i)}})^n \quad (3.7) \end{aligned}$$

Donde (i) y $(i + 1)$ representan el número del nodo que se evalúa en el dominio z .

Capítulo 4

Resultados

En las Figs. 4.1-4.14 se presentan los resultados de las simulaciones numéricas realizadas en este trabajo. El estudio se integra de una análisis detallado de la influencia de las propiedades dependientes de la temperatura, en los procesos de calentamiento de la mezcla gas-partículas y de disociación del metano. Por otro lado, se realizó la evaluación de cada parámetro adimensional y sus implicaciones que éstos tienen en el fenómeno de transporte de energía y de descomposición del metano. Se determinaron las mejores condiciones de diseño para este tipo de aplicaciones mediante la evaluación de la disociación del metano en hidrógeno y carbón, así como de la longitud del reactor en la que se lleva a cabo ésta, para diferentes valores de los parámetros adimensionales involucrados.

Los resultados que se obtuvieron de la simulación numérica, se compararon con los obtenidos por Dahl *et al.* [37], quienes resolvieron el problema considerando propiedades termofísicas constantes en el proceso de disociación térmica del metano.

La Fig. 4.1 muestra las temperaturas adimensionales de las dos fases y el índice de disociación del metano, como función del parámetro adimensional π_3 , el cual nos relaciona la temperatura de la pared del reactor y la tem-

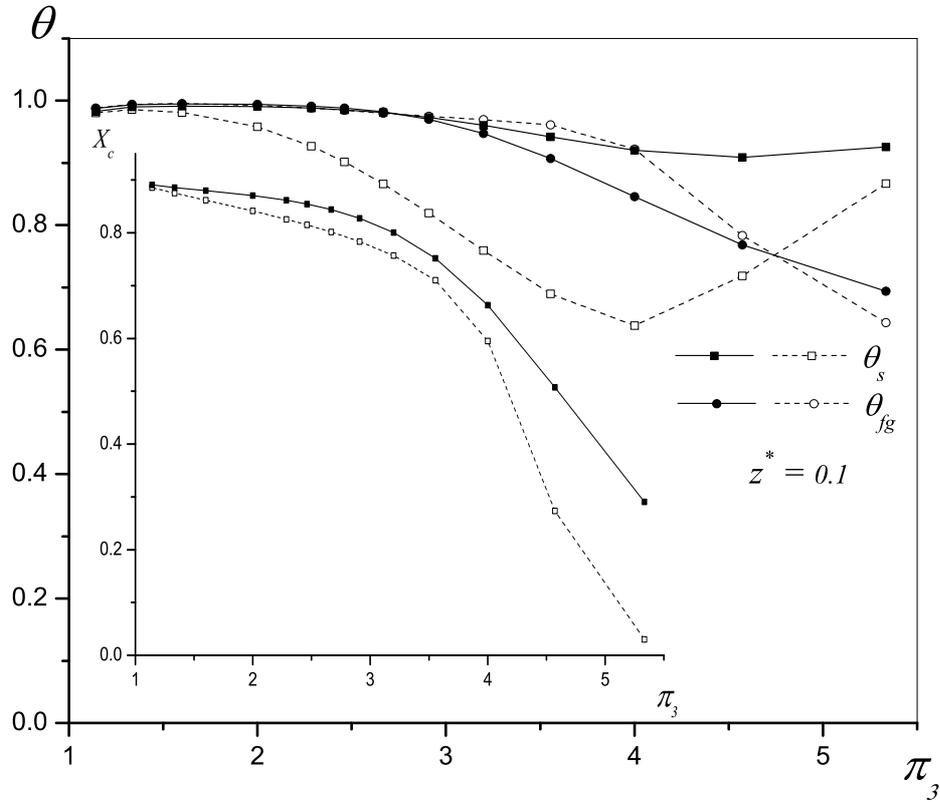


Fig. 4.1: Temperaturas de las dos fases adimensionales, θ_s y θ_{fg} , e índice de disociación, X_c , como función del parámetro adimensional π_3 , donde los símbolos sólidos definen los resultados de las simulación con propiedades constantes y los huecos representan las evaluaciones con propiedades variables.

peratura de referencia, $\pi_3 = \frac{T_w}{T_0}$, donde para este caso en específico con el objetido de ilustrar la influencia de la dependencia de las propiedades con la temperatura, se fija la temperatura de la pared a $T_w = 2000$ K y se evalúa T_0 en un intervalo de 300 a 2000 K. En la Fig. 4.1 se puede constatar que para el límite en el que la temperatura de referencia es cercana a la de la pared, $\pi_3 \approx 1$, la influencia de las propiedades dependientes de la temperatura son despreciables.

Por otro lado, cuando la temperatura de referencia es aproximadamente la temperatura ambiente (condiciones normales de operación del reactor), $\pi_3 \approx 5$, se presentan variaciones apreciable en las temperaturas de las fases tanto cualitativas como cuantitativa. Al comparar el índice de disociación de las simulaciones con propiedades dependientes de la temperatura y constantes, se ilustra una reducción creciente conforme el parámetro π_3 aumenta. Por todo lo anterior y tomando en consideración los resultados que se ilustran, para valores de $\pi_3 > 1.5$ se sugiere que se debe considerar la dependencia de las propiedades con temperatura en este tipo de análisis.

En otro contexto, cuando el parámetro adimensional π_3 se define fijando la temperatura de referencia, T_0 , como la temperatura ambiente, y se evalúa la temperatura de la pared, T_w , en un intervalo de temperaturas de 800 a 2000 K, para valores de los parámetros adimensionales típicos en este tipo de aplicaciones, los resultados que se obtienen se muestran a continuación.

En la Fig. 4.2 se presentan los perfiles de temperatura de las dos fases de forma adimensional y como función de la longitud adimensional z^* , donde la temperatura del reactor es superior a la de disociación y la temperatura de entrada al reactor es la ambiente ($\pi_3 \geq 5$). Los resultados demuestran una variación significativa en el proceso de calentamiento de ambas fases al tomar en consideración las propiedades como función de la temperatura respecto del caso en que son constantes. Entre las diferencias más representativas se encuentran: (i) las partículas de carbón no son capaces de incrementar su temperatura hasta la temperatura de la pared; (ii) la reducción de la temperatura de las partículas es significativamente mayor cuando el proceso de transferencia de calor por convección entre el gas y las partículas de carbón es dominante sobre el proceso de transferencia de calor por radiación de la pared del reactor y las partículas; y (iii) en una parte del proceso la temperatura del gas supera a la temperatura del carbón.

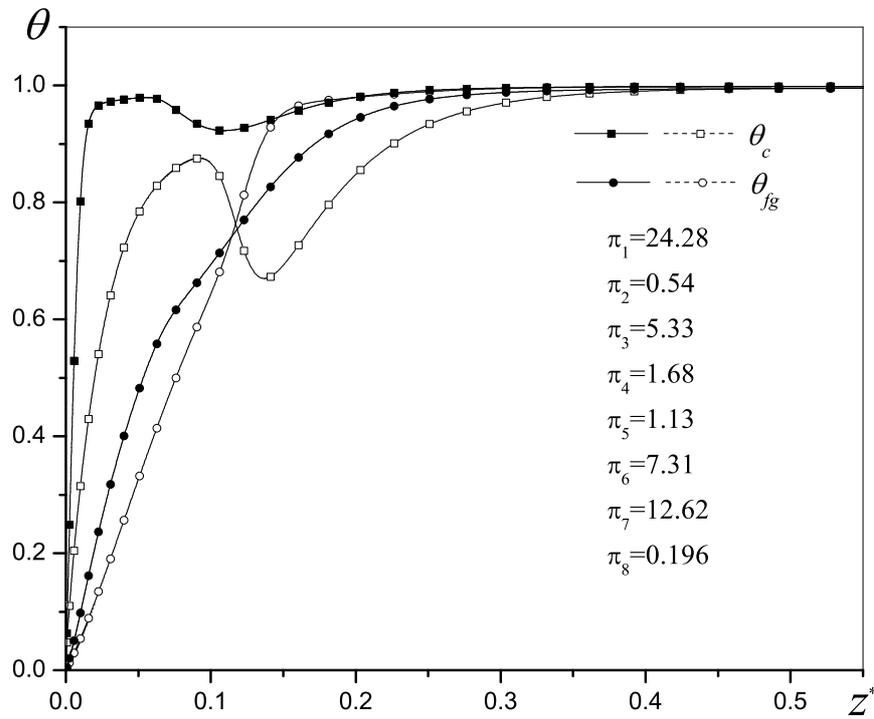


Fig. 4.2: Temperaturas de las dos fases adimensionales, θ_s y θ_{fg} , como función de la longitud adimensional, z^* , donde los símbolos sólidos definen los resultados de las simulación con propiedades constantes y los huecos representan las evaluaciones con propiedades variables.

En la Fig. 4.3 se presenta el índice de disociación, X_c , como función de la longitud adimensional z^* , donde los resultados muestran una ligera reducción de alrededor de 5% en el índice de disociación al considerar las propiedades dependientes de la temperatura. Además, se requiere de una mayor longitud para que se inicio el proceso de conversión. Ésto se debe principalmente a que se subestima los requerimientos de energía para que el gas alcance la temperatura necesaria para el proceso.

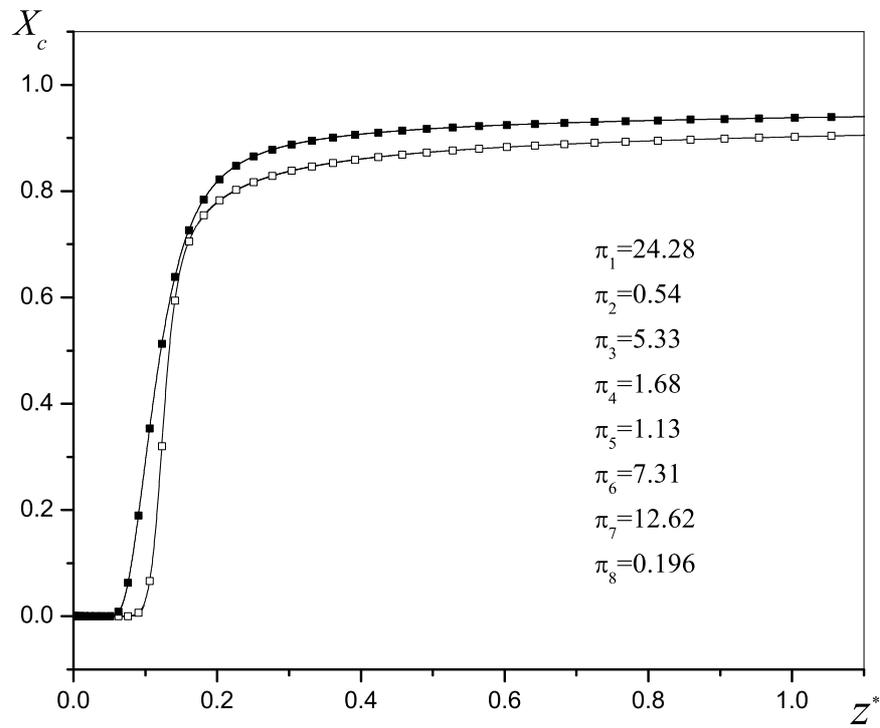


Fig. 4.3: Índice de disociación, X_c , como función de la longitud adimensional z^* , donde los símbolos sólidos representan los resultados de la simulación con propiedades constantes y los huecos representan las evaluaciones con propiedades variables.

En la figura 4.4 se muestran las concentraciones molares adimensionales del metano, carbón e hidrógeno, como función de la longitud adimensional z^* . Los resultados indican que se obtiene una menor disociación de metano y producción de hidrógeno en las simulaciones con propiedades dependientes de la temperatura, en comparación a las evaluaciones con propiedades constantes, lo cual se debe principalmente al retraso que se presenta en el proceso de descomposición (Fig. 4.3).

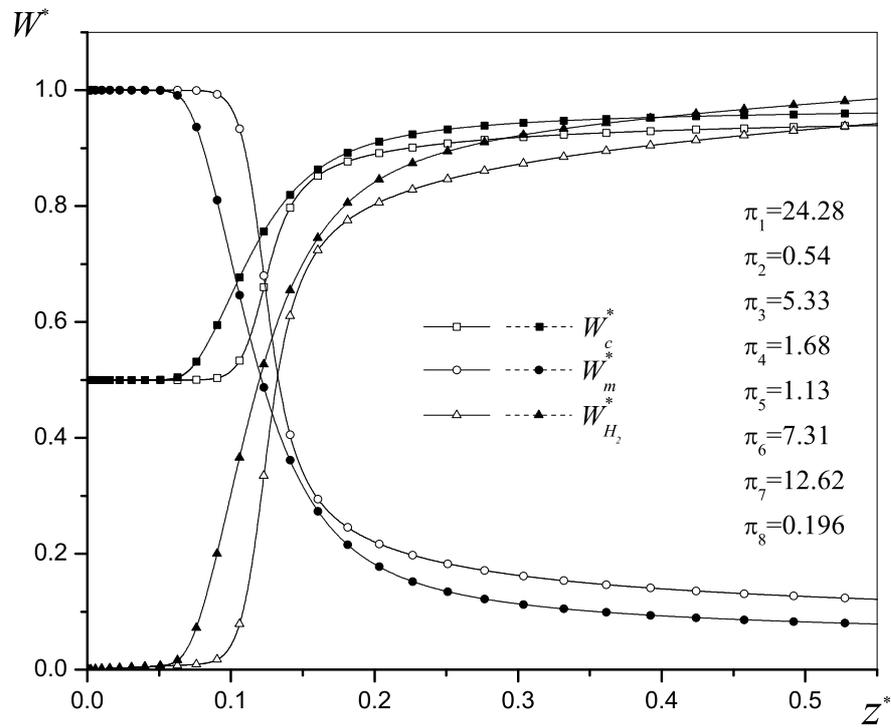


Fig. 4.4: Concentraciones molares del metano, carbón e hidrógeno adimensionales, W_m^* , W_c^* y $W_{H_2}^*$, como función de la longitud adimensional z^* , donde los símbolos sólidos representan los resultados de la simulación con propiedades constantes y los huecos representan las evaluaciones con propiedades variables.

Por otra parte, como se puede observar en la Fig. 4.5, los resultados de las simulaciones con propiedades dependientes de la temperatura muestran una considerable variación en perfil de velocidad del gas, el cual se incrementa en alrededor de un 500 %, en comparación con las evaluaciones con propiedades constantes. Este cambio tan marcado en la velocidad del gas se encuentra relacionado directamente con las variaciones de la densidad del gas con respecto a su temperatura, ya que en el modelo matemático que define la velocidad, la densidad es la única propiedad dependiente de la temperatura que interviene.

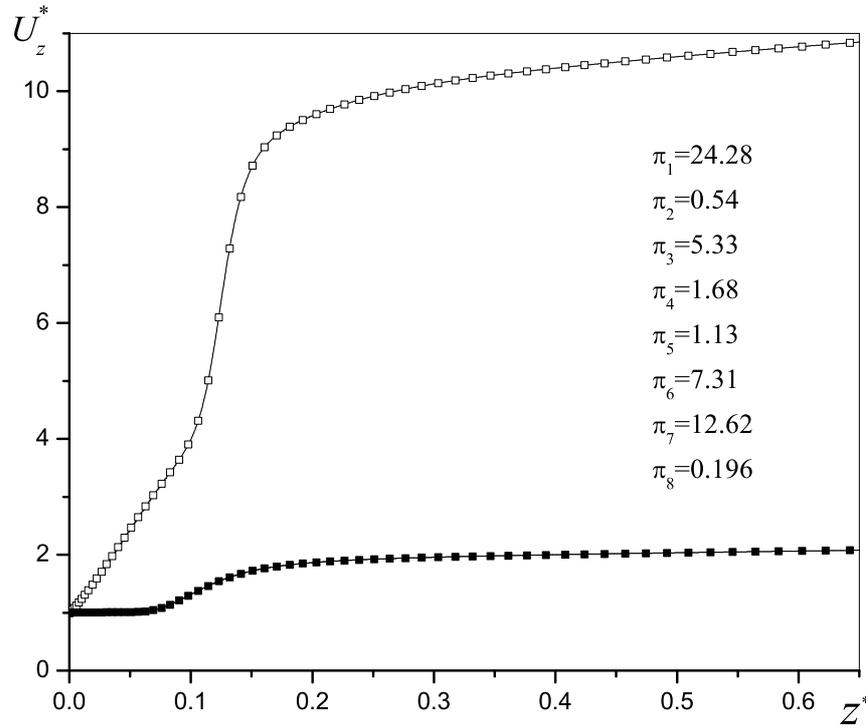


Fig. 4.5: Velocidad del gas adimensional, U_z^* , como función de la longitud adimensional z^* , donde los símbolos sólidos representan los resultados de las simulación con propiedades constantes y los huecos representan las evaluaciones con propiedades variables.

El sistema de ecuaciones que define este estudio es multiparamétrico, lo cual implica un análisis detallado de las influencia de éstos en el desarrollo de los fenómenos de transporte de energía y de disociación del metano. Después de realizar las evaluaciones con diferentes valores de los parámetros (dentro de la física del fenómeno), se determinó que los parámetros π_3 y π_7 son los más representativos para los fines que se desean de este tipo de aplicaciones.

La Figs. 4.6 y 4.7 presentan la influencia que tiene el parámetro π_3 sobre el índice de disociación del metano, X_c , y las concentraciones molares adimensionales del metano, carbón e hidrógeno, W_m^* , W_c^* y $W_{H_2}^*$, como función

de la longitud adimensional z^* . En ellas se aprecia que para valores crecientes de dicho parámetro, la disociación del metano se realiza en una menor longitud adimensional, y se obtiene una mayor índice de disociación. De las mismas figuras, para valores de $\pi_3 \leq 2.66$ ($T_0 = 300$ K y $T_w \leq 800$ K), se observa que no ocurre el proceso de conversión, ésto se debe esencialmente a que bajo estas condiciones del proceso, el gas no adquiere la temperatura requerida para que dé comienzo la disociación del metano. Contrariamente, para valores $\pi_3 \geq 4$ ($T_0 = 300$ K y $T_w \geq 1200$ K), se ilustra un incremento en el índice de disociación de forma creciente al incremento del valor del parámetro π_3 .

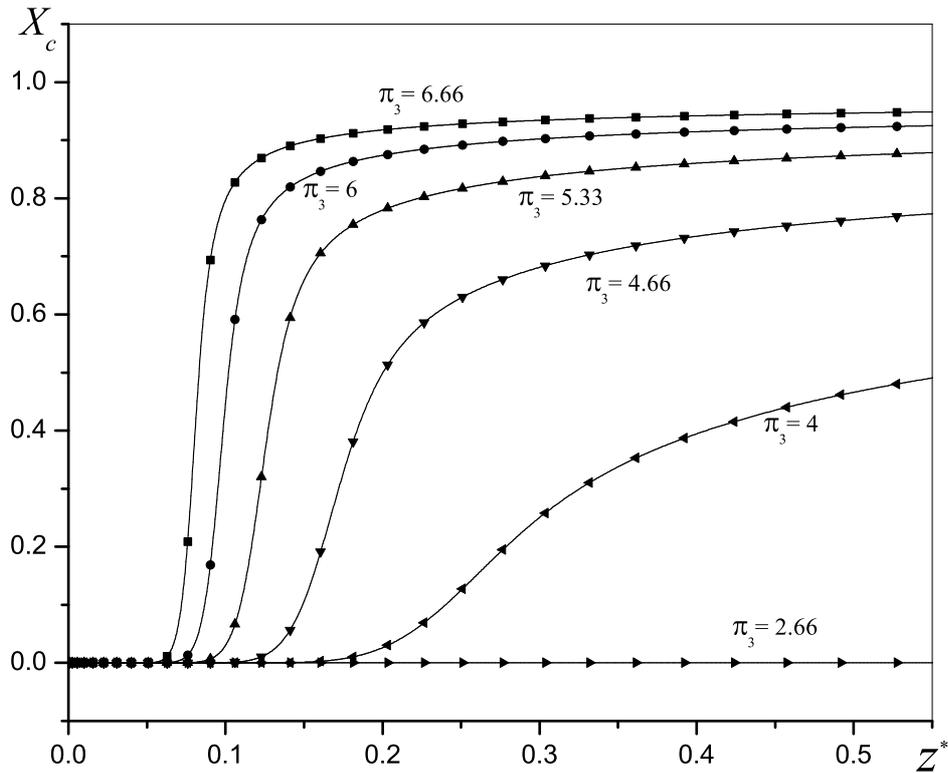


Fig. 4.6: Índice de disociación, X_c , como función de la longitud adimensional z^* , para diferentes valores de π_3 .

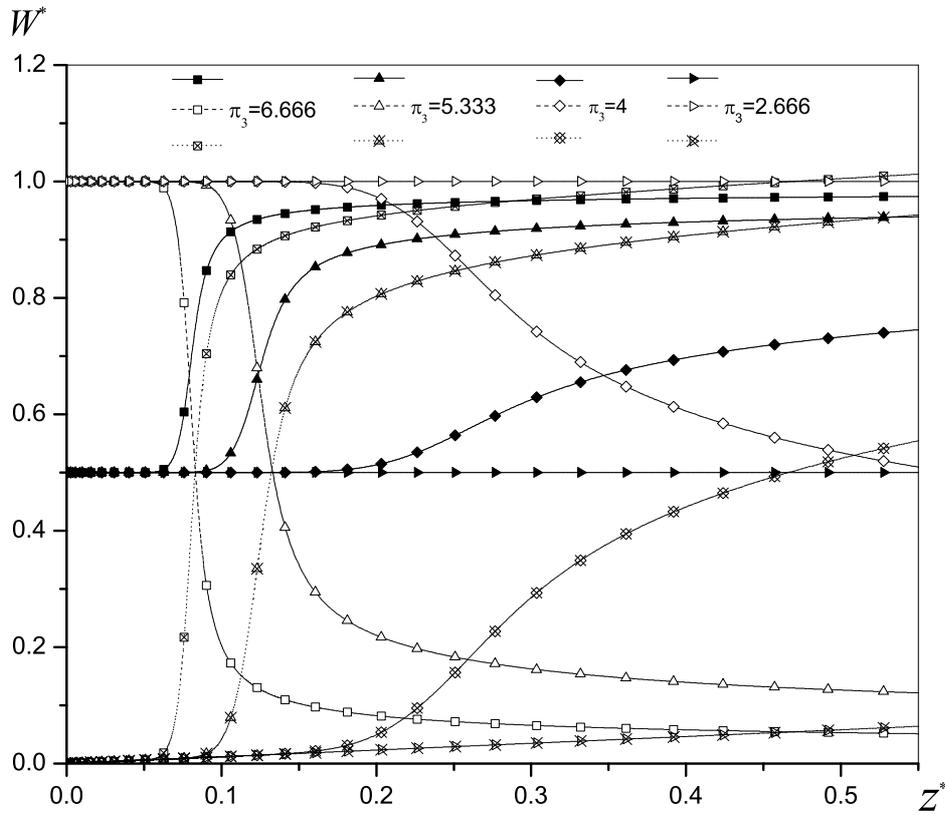


Fig. 4.7: Concentraciones molares adimensionales, W^* , como función de la longitud adimensional, z^* , para diferentes valores de π_3 , donde los símbolos sólidos, huecos y huecos con cruces representan los flujos molares del carbón, metano e hidrógeno, respectivamente.

Con la finalidad de obtener la máxima disociación posible de metano, los resultados muestran que cuando $\pi_3 = 6.66$ ($T_w = 2000\text{K}$) se obtiene alrededor de un 20% más de conversión de metano que cuando $\pi_3 = 4.66$ ($T_w = 1400\text{K}$). Para definir la máxima disociación posible de metano se han tomado en consideración las conclusiones obtenidas por Rodat *et al.* [16], quienes determinaron que existe una región específica del reactor donde el proceso de disociación del metano se estabiliza. En base a lo anterior y a los modelos matemáticos planteados para dilucidar este estudio, la longitud adimensional en la cual el proceso de disociación de metano se completa,

$z^* = L_D$, se encuentra asociado a la derivada del índice de disociación con respecto a la posición longitudinal adimensional, $\frac{dX_c}{dz^*}$, cuando $\frac{dX_c}{dz^*} \approx 0$.

En la Fig. 4.8 se ilustra la derivada del índice de disociación, $\frac{dX_c}{dz^*}$, como función de la longitud adimensional, z^* , para diferentes valores del parámetro π_3 . En esta figura, se aprecia que para valores de $\pi_3 \geq 4$, se incrementa considerablemente el valor máximo de la derivada del índice de disociación, obteniéndose una conversión súbita de metano en hidrógeno, lo cual implica una reducción apreciable en la longitud requerida para llevar a cabo la máxima disociación del metano, L_D .

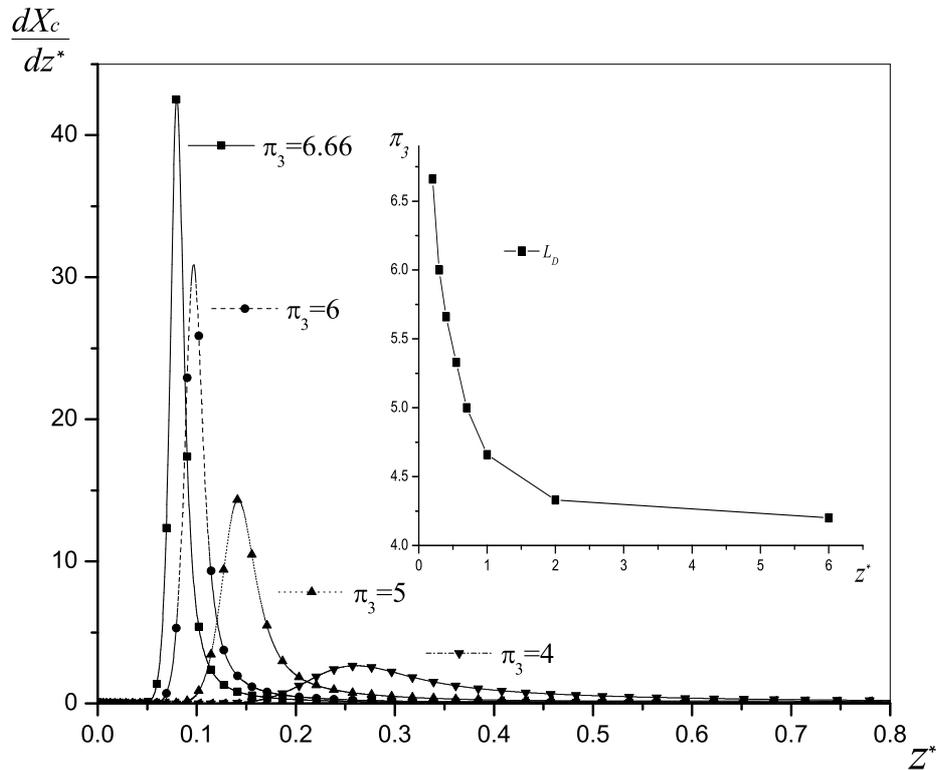


Fig. 4.8: Derivada del índice de disociación del metano, $\frac{dX_c}{dz^*}$, como función de la longitud adimensional, z^* , para diferentes valores del parámetro π_3 .

Comparando los resultados de la figura, se tiene que para valores de $\pi_3 = 6.66$ y $\pi_3 = 4$ ($T_w = 2000$ y $T_w = 1200$), la longitud adimensional requerida para realizar el proceso de disociación se reduce en un 75 % entre ambos casos. No obstante, que el principal factor de las variaciones en el proceso de disociación se encuentra asociado a la temperatura del reactor, por medio del parámetro π_3 . Es importante la comprensión del proceso de calentamiento de las partículas y el gas, así como de los procesos de transporte de energía que lo integran.

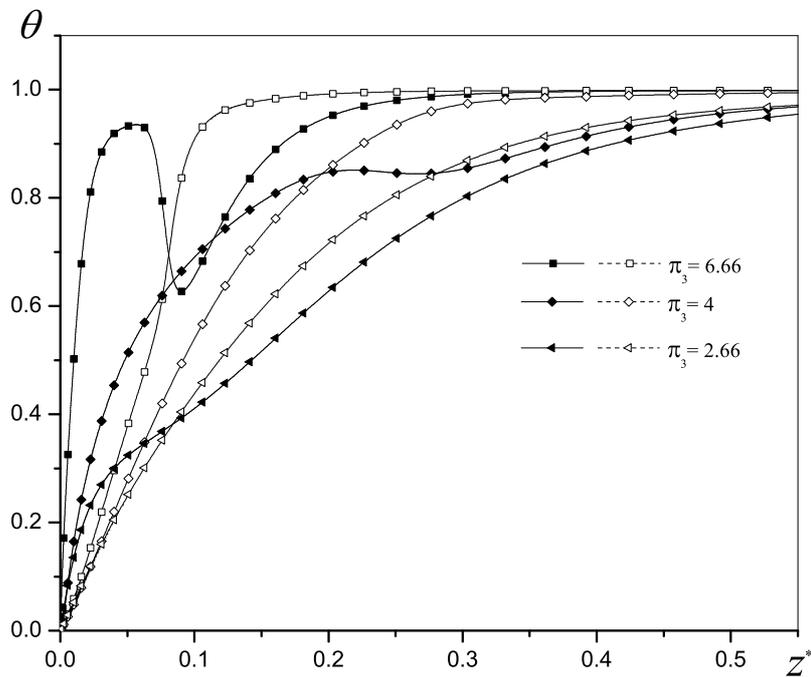


Fig. 4.9: Temperaturas de las fases adimensionales, como función de la longitud adimensional, z^* , para diferentes valores de π_3 , donde los símbolos sólidos representan la temperatura de la fase sólida θ_s y los huecos representan la temperatura de la fase gaseosa θ_{fg} .

En la Fig. 4.9 se presentan las temperaturas adimensionales de las fases, θ_s y θ_{fg} , como función de la longitud adimensional, z^* , para diferentes va-

lores del parámetro π_3 . En ésta se muestra el proceso de calentamiento de la fase gaseosa y la fase sólido, para valores de π_3 de 2.66, 4 y 6.66. Comparativamente, cuando $\pi_3 = 6.66$, el calentamiento de las fases se realiza de forma más acelerada que cuando $\pi_3 = 2.66$, debido a que las partículas alcanzan cerca del 95 % de su máxima temperatura en la primera fase del calentamiento. Por el contrario, en la misma coordenada adimensional, z^* , el gas solo cuenta con el 20 % de la máxima temperatura posible, indicando que en esta región del reactor se intensifica el fenómeno de transporte de energía por radiación entre la pared del reactor y las partículas de carbón, como se ilustra en la Fig. 4.10. Por otro lado, en la segunda parte del calenta-

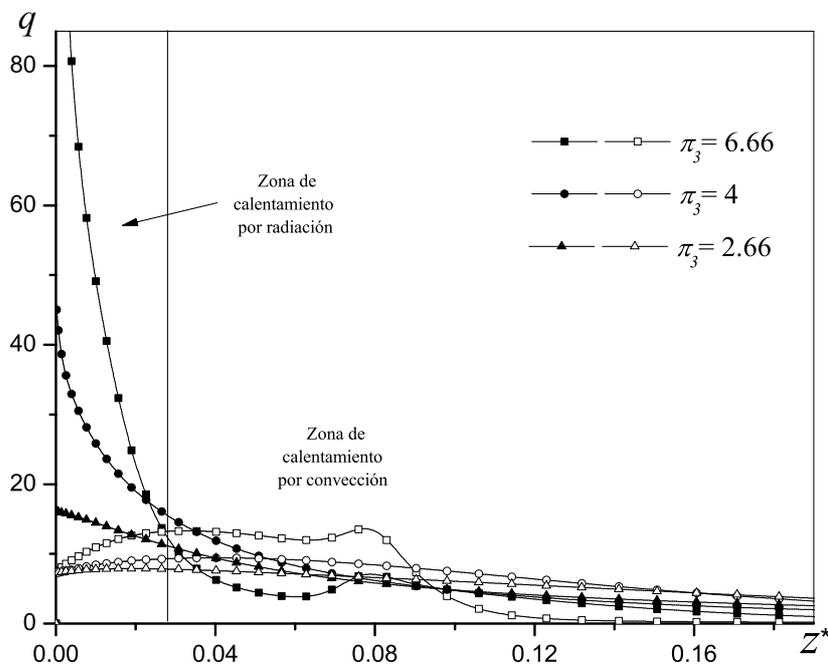


Fig. 4.10: Flujos de energía adimensionales, q , como función de la longitud adimensional, z^* , para diferentes valores de π_3 , donde los símbolos sólidos representan el flujo de energía de radiación recibida por las partículas q_{rad} y los huecos representan el flujo de energía por convección recibida por el gas q_{con} .

miento el fenómeno de convección entre las partículas y el gas se intensifica,

lográndose un incremento súbito en la temperatura del gas. Sin embargo, cuando $\pi_3 = 2.66$, la región de calentamiento por radiación se reduce significativamente, ya que las partículas tan solo incrementan su temperatura en un 25%, lo cual implica una limitada cantidad de energía disponible para transferir al gas en la segunda parte del calentamiento (Fig. 4.10).

El análisis de la influencia del parámetro adimensional π_7 se ilustra en las Fig. 4.11-4.13. En éstas se presentan los perfiles de temperaturas de las fases, θ_s y θ_{fg} , el índice de disociación del metano, X_c , y la derivada de la disociación, $\frac{dX_c}{dz^*}$, como función de la coordenada adimensional z^* . En la Fig. 4.11 se representan tanto las temperaturas de las fases sólida y gaseosa, así como el índice de disociación del metano, para valores del parámetro π_7 de 10, 1, y 0.1.

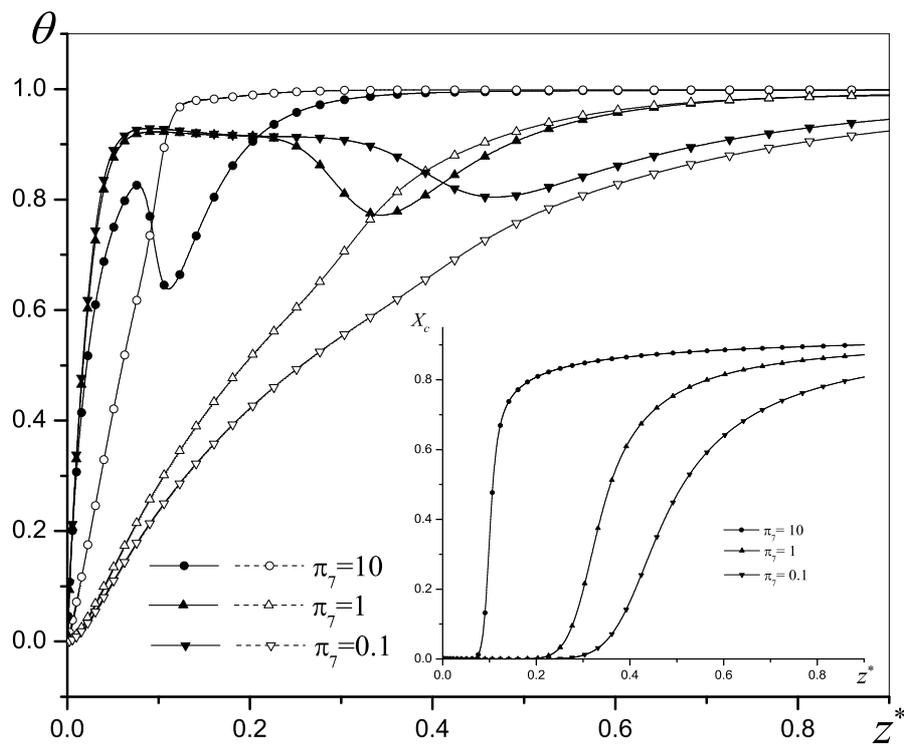


Fig. 4.11: Temperaturas de las fases adimensionales, como función de la longitud adimensional, z^* , para diferentes valores de π_7 , donde los símbolos sólidos representan la temperatura de la fase sólida θ_s y los huecos representan la temperatura de la fase gaseosa θ_{fg} . Índice de disociación del metano, X_c , como función de la longitud adimensional z^* .

Para el caso de $\pi_7 = 10$ se intensifica el fenómeno de transporte de energía por convección entre las partículas de carbón y el gas, obteniéndose un calen-

tamineto súbito en la fase gaseosa y por consiguiente un rápida disociación del metano. Esta condición indica la existencia de una extensa superficie de transferencia de energía entre las partículas de carbón y gas (Fig. 4.12).

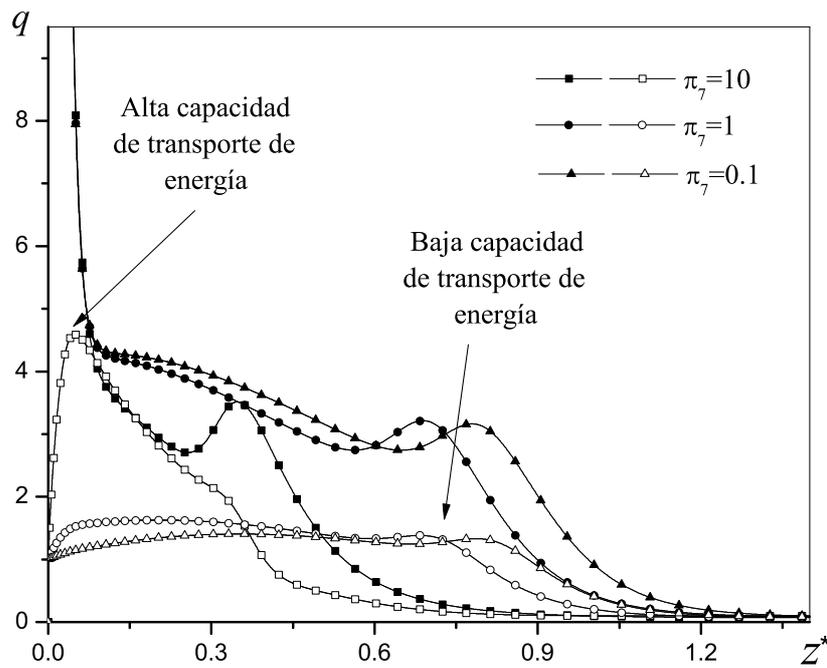


Fig. 4.12: Flujos de energía adimensionales, q , como función de la longitud adimensional, z^* , para diferentes valores de π_7 , donde los símbolos sólidos representan el flujo de energía de radiación recibida por las partículas q_{rad} y los huecos representan el flujo de energía por convección recibida por el gas q_{con} .

Por el otro lado, cuando $\pi_7 = 0.1$ se tiene una limitada superficie de transferencia entre las partículas y el gas. En estas condiciones se presenta un fenómeno de transporte de energía reducido entre ambas fases, obteniéndose un calentamiento de la fase gaseosa lento comparado con el primer caso. Cuantitativamente, en la Fig. 4.11 se observa que para valores de $\pi_7 = 10$ se tiene una disociación de metano 12% mayor que para valores de $\pi_7 = 1$, además de que los procesos de disociación se completan en diferentes distan-

cia adimensionales del reactor, las cuales se especifican mediante la derivada de la disociación. La Fig. 4.13 presenta la derivada de la disociación, $\frac{dX_c}{dz^*}$, como función de la longitud adimensional, z^* , para diferentes valores del parámetro π_7 . En la figura antes mencionada se muestra que para valores creciente de este parámetro se obtienen un valor máximo de la derivada de la disociación creciente. Cuando $\pi_7 = 10$ se alcanza un valor máximo de la derivada, $\frac{dX_c}{dz^*} \approx 16$, la cual es cuatro veces mayor que la obtenida con $\pi_7 = 1$. Debido a esta condición, cuando $\pi_7 \geq 10$ se tiene una conversión súbita del metano en hidrógeno, y la longitud requerida para lograr la máxima disociación, L_D , en estas condiciones es 75 % menor en comparación con un valor de $\pi_7 = 1$.

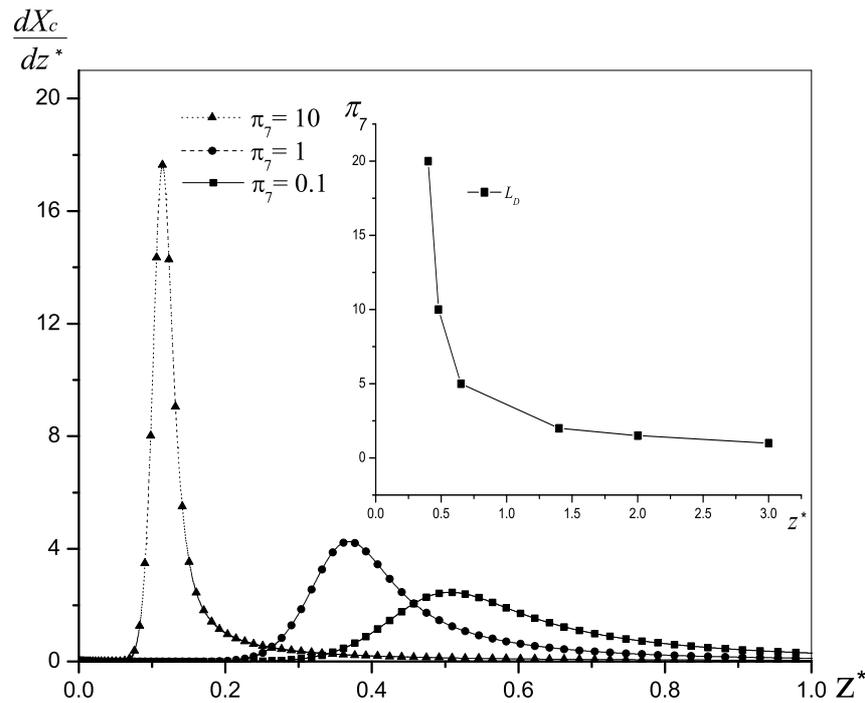


Fig. 4.13: Derivada de la disociación, $\frac{dX_c}{dz^*}$, como función de la longitud adimensional, z^* , para diferentes valores del parámetro π_7 .

En los párrafos siguientes, a partir de los resultados de las variables adimensionales, se presenta los correspondientes en variables físicas.

En las figuras 4.14 y 4.15 se ilustran las temperaturas de ambas fases, T_s y T_{fg} , y el índice de disociación, X_c , como función de la longitud, z , de dos simulaciones realizadas tomando en consideración las propiedades como función de la temperatura y constantes. Las evaluaciones se realizaron con las mismas condiciones de estudio que las propuestas por Dalh *et al.* [37].

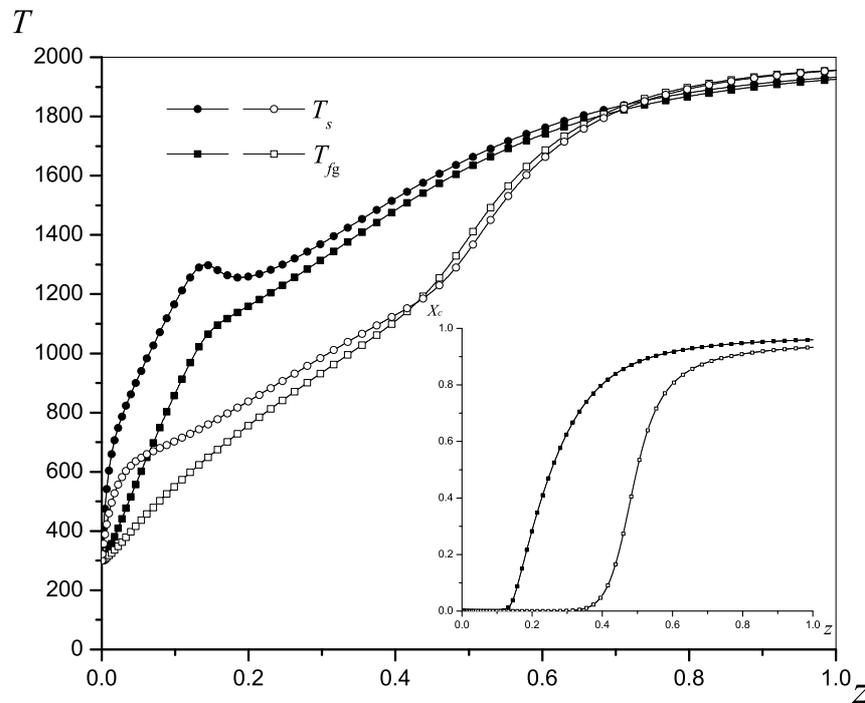


Fig. 4.14: Temperaturas de las fase sólida, T_s , y la fase gaseosa, T_{fg} , en K, e índice de disociación, X_c , como función de la longitud z en m, donde los símbolos sólidos representan las simulaciones con propiedades constantes y los huecos representan las evaluaciones con propiedades dependientes de la temperatura, para una temperatura de la pared $T_w = 2000$ K.

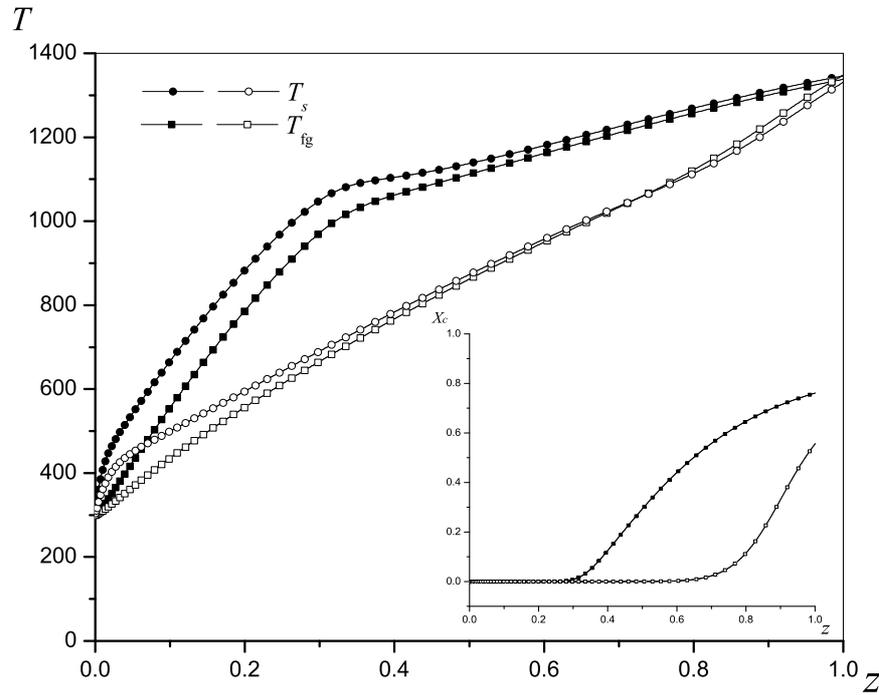


Fig. 4.15: Temperaturas de las fase sólida, T_s , y la fase gaseosa, T_{fg} , en K, e índice de disociación, X_c , como función de la longitud z en m, donde los símbolos sólidos representan las simulaciones con propiedades constantes y los huecos representan las evaluaciones con propiedades dependientes de la temperatura, para una temperatura de la pared $T_w = 1533$ K.

Las evaluaciones de Dalh *et al.* [37], se llevaron a cabo para dos diferentes valores de la temperaturas de la pared, T_w , (2000 K y 1533 K). Para el primer caso, con una longitud de $z = 0.91$, los autores mencionan que se obtiene una disociación del 94 %, considerando propiedades constantes. En la simulación realizada en este trabajo, con la misma temperatura de la pared y longitud, se obtuvo una disociación del 94.35 % (Fig. 4.14). Por otro lado, al realizar las evaluaciones con propiedades dependientes de la temperatura y las mismas condiciones antes mencionadas, se obtuvo una disociación del 90.87 %, lo que indica una reducción de alrededor del 4 % en la disociación.

Por otro lado, para lograr una disociación del 94.35 % considerando las propiedades dependientes de la temperatura se requiere de una longitud, z , de 1.46m. Para el segundo caso, con la misma longitud, pero con una temperatura $T_w = 1533$ Dalh *et al.* [37] indican que se obtiene una disociación de 70 %. En este sentido, los resultados de este trabajo demuestran que bajo las mismas condiciones, se predice un índice de disociación del 70.23 % (Fig. 4.15). Por el contrario, en la simulación bajo las condiciones anteriores, con propiedades variables, se obtuvo que la disociación es de tan solo el 36 % y para obtener una conversión del 70 % se requiere de una longitud z , de 1.16m.

En base a los resultados expuestos en esta sección, y bajo condiciones típicas de operación de los modelos de reactores experimentales para la disociación térmica catalítica de gas metano en hidrógeno y partículas de carbón. Es imperioso tomar en consideración la dependencia de las propiedades con la temperatura al realizar el análisis matemático, debido a que las modificaciones que se presentan en el índice de disociación del metano, así como también, en calentamiento de gas y las partículas de carbón a lo largo de la coordemada longitudinal son significativamente apreciables.

Conclusiones

En este trabajo, se presenta un análisis teórico de la influencia que tienen las propiedades termofísicas del metano, hidrógeno y carbón sobre el índice de conversión de metano, en un proceso de disociación térmica catalítica a altas temperaturas de metano (CH_4) en hidrógeno (H_2) y partículas de carbón (C) libre de la producción de bióxido de carbono (CO_2), efectuado en el interior de un reactor tubular de flujo en aerosol. El modelo matemático que describe el proceso de disociación, está formado por un sistema de ecuaciones ordinarias de primer orden, no lineales y acopladas por las temperaturas de las fases y las concentraciones molares. Los resultados numéricos predicen una apreciable variación en el proceso de disociación, como consecuencia de la inclusión de las propiedades como función de la temperatura con respecto a el caso de propiedades constantes. Esta variación se encuentra relacionada con el valor del parámetro π_3 , el cual representa la relación entre las temperaturas de la pared del reactor T_w y la temperatura de la mezcla a la entrada al reactor T_0 . Se realizó una evaluación detallada de la influencia que los parámetros adimensionales tienen sobre los fenómenos de transporte de energía y disociación del metano, donde se encontró que los parámetros más representativos en el presente estudio son π_3 y π_7 , los cuales se relacionan con la temperatura de la pared del reactor y el área de transporte de energía entre las partículas de carbón y el gas. Se determinó que para lograr las mínimas longitudes de operación, se requiere contar con una alta temperatura de la pared y una alta capacidad de transporte de energía entre las partículas y el gas. Finalmente, se obtuvieron los resultados reportados Dahl *et al.* [37], en el límite en que

las propiedades termofísicas son constantes. Al comparar los resultados de la Ref. [37] con los aquí obtenidos, se determinó que se requiere una mayor longitud del reactor para lograr la conversión del metano estimada.

Bibliografía

- [1] E.A. Abdelaziz, R. Saidur, and S. Mekhilef. A review on energy saving strategies in industrial sector. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15:150–168, 2011.
- [2] D. de la Fuente, J.M. Vega, F. Viejo, I. Díaz a, and M. Morcillo. City scale assessment model for air pollution effects on the cultural heritage. *Atmospheric Environment*, 45:1242–1250, 2011.
- [3] L. Barreto, A. Makihiraa, and K. Riaha. The hydrogen economy in the 21st century: a sustainable development scenario. *International Journal of Hydrogen Energy*, 28:267–284, 2003.
- [4] C.F. You and X.C. Xu. Coal combustion and its pollution control in china. *Energy*, 35:4467–4472, 2010.
- [5] Ch. Vlachokostas, Ch. Achillas, Moussiopoulos, E. Hourdakos, G. Tsilingiridis, L. Ntziachristos, G. Baniyas, N. Stavrakakis, and C. Sidiropoulos. Decision support system for the evaluation of urban air pollution control options: Application for particulate pollution in thessaloniki, greece. *Science of the Total Environment*, 407:5937–5948, 2009.
- [6] Terry Barker, Annela Anger, Olivier Dessens, Hector Pollitt, Helen Rogers, Serban Scriciu, Rod Jones, and John Pyle. Integrated modelling of climate control and air pollution: Methodology and results from one way coupling of an energy, environment, economy, (e3mg) and atmsp-

- heric chemistry model (p-tomcat) in decarbonising scenarios for mexico to 2050. *Environmental Science and Policy*, 13:661–676, 2010.
- [7] J.K. Kaldellis, K.J. Chalvatzis, and G.C. Spyropoulos. Transboundary air pollution balance in the new integrated european environment. *Environmental Science and Policy*, 10:725–733, 2007.
- [8] N.L. Panwara, S.C. Kaushikb, and Surendra Kotharia. Role of renewable energy sources in environmental protection: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15:1513–1524, 2011.
- [9] E. Palacios, D.M. Admiraal, J.D. Marcos, and M. Izquierdo. Experimental analysis of solar thermal storage in a water tank with open side inlets. *Applied Energy*, 89:401–412, 2012.
- [10] Nelson A. Kelly and Thomas L. Gibson. Increasing the solar photovoltaic energy capture on sunny and cloudy days. *Solar Energy*, 85:111–125, 2011.
- [11] Benjamin K. Sovacool and Richard F. Hirsh. Island wind hydrogen energy: A significant potential us resource. *Renewable Energy*, 36:1928–1935, 2008.
- [12] Ramazan Kose. Geothermal energy potential for power generation in turkey: A case study in simav, kutahya. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11:497–511, 2007.
- [13] Takeyoshi Kato, Mitsuhiro Kubota, Noriyuki Kobayashi, and Yasuo Suzuki. Effective utilization of by-product oxygen from electrolysis hydrogen production. *Energy*, 30:2580–2595, 2005.
- [14] G. Maag, W. Lipiński, and A. Steinfeld. Particle gas reacting flow under concentrated solar irradiation. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 52:4997–5004, 2009.

- [15] Christos C. Agrafiotis, Chrysoula Pagkoura, Souzana Lorentzou, Margaritis Kostoglou, and Athanasios G. Konstandopoulos. Hydrogen production in solar reactors. *Catalysis Today*, 127:265–277, 2007.
- [16] Sylvain Rodat, Stéphane Abanades, Julien Coulié, and Gilles Flamant. Kinetic modeling of methane decomposition in a tubular solar reactor. *Solar Energy*, 146:120–127, 2008.
- [17] Athanasios Angelis Dimakis, Markus Biberacher, Javier Dominguez, Giulia Fiorese, Sabine Gadocha, Edgard Gnansounou, Giorgio Guariso, Avraam Kartalidis, Luis Panichelli, Irene Pinedo, and Michela Robba. Methods and tools to evaluate the availability of renewable energy sources. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15:1182–1200, 2011.
- [18] R. Ba.nosa, F. Manzano Agugliaro, F.G. Montoya, A. Alcaydeb C. Gila, and J. Gomez. Optimization methods applied to renewable and sustainable energy: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15:1753–1766, 2011.
- [19] Aldo Steinfeld. Solar thermochemical production of hydrogen, review. *Solar Energy*, 78:603–615, 2005.
- [20] Jaimee K. Dahl, Karen J. Buechler, Allan Lewandowski, Carl Bingham, Alexander Smeets, and Adrian Schneider. Rapid solar-thermal dissociation of natural gas in an aerosol flow reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29:715–725, 2004.
- [21] Stéphane abanades and Gilles Flamant. Production of hydrogen by thermal methane splitting in a nezzle-type laboratory-scale solar reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30:843–853, 2005.
- [22] Hazzim F. Abbas and W.M.A. Wan Daud. Hydrogen production by methane decomposition: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35:1160–1190, 2010.

- [23] M. Momirlan and T.N. Veziroglu. Current status of hydrogen energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6:141–179, 2002.
- [24] Jinan Guan, Deqing Liang, Nengyou Wu, and Shuanshi Fan. The methane hydrate formation and the resource estimate resulting from free gas migration in seeping seafloor hydrate stability zone. *Journal of Asian Earth Sciences*, 36:277–288, 2009.
- [25] Yoji Koike, Ming-Zhe An, Yue-Qin Tang, Tomohiro Syo, Noriko Osaka, Shigeru Morimura, and Kenji Kida. Production of fuel ethanol and methane from garbage by high-efficiency two-stage fermentation process. *Journal of Asian Earth Sciences*, 106:508–512, 2009.
- [26] Tien Ho and Vishy Karri. Hydrogen powered car: Two-stage modelling system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36:10065–10079, 2011.
- [27] Julie Cairns. North american and international hydrogen/fuel cell standards. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35:2767–2771, 2010.
- [28] Aldo Steinfeld and Anton Meier. Solar fuel and materials. *Encyclopedis of Energy*, 5:623–637, 2004.
- [29] Aldo Steinfeld and Robert Palumbo. Solar thermochemical process technology. *Encyclopedis of physical science and technology*, 15:237–256, 2001.
- [30] Ekaterini Ch. Vagia and Angeliki A. Lemonidou. Thermodynamic analysis of hydrogen production via steam reforming of selected components of aqueous bio-oil fraction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32:212–223, 2007.
- [31] Shin-Kun Ryia, Jong-Soo Parkb, Dong-Kook Kimb, Tae-Hwan Kimb, and Sung-Hyun Kimc. Methane steam reforming with a novel catalytic nickel membrane for effective hydrogen production. *Journal of Membrane Science*, 339:189–194, 2009.

- [32] Kang Kyu Lee, Gui Young Han, Ki June Yoon, and Byung Kwon Lee. Thermocatalytic hydrogen production from the methane in a fluidized bed with activated carbon catalyst. *Catalysis Today*, 93-95:81–86, 2004.
- [33] N. Muradov, Z. Chen, and F. Smith. Fossil hydrogen with reduced co2 emission: Modeling thermocatalytic decomposition of methane in a fluidized bed of carbon particles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30:1149–1158, 2005.
- [34] Akshat Tanksale, Jorge Norberto Beltramini, and GaoQing Max Lu. Fossil hydrogen with reduced co2 emission: Modeling thermocatalytic decomposition of methane in a fluidized bed of carbon particles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 14:166–182, 2010.
- [35] Kiyoshi Otsuka, Aiko Mito, Sakae Takenaka, and Ichiro Yamanaka. Production of hydrogen from methane without co2-emition mediated by indium oxide and iron oxide. *International journal of Hydrogen energy*, 26:191–194, 2001.
- [36] Kiyoharu Nakagawa, Mikka Nishitani-Gamo, and Toshihiro Ando. Hydrogen production from methane for fuel cell using oxidized diamond-supported catalysts. *International journal of Hydrogen energy*, 30:201–207, 2005.
- [37] Jaimee K. Dahl, Victor H. Barocas, David E. Clough, and Alan W. Weimer. Intrinsic kinetics for rapid decomposition of methane in an aerosol flow reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27:377–386, 2002.
- [38] Stéphane Abanades and Gilles Flamant. Solar hydrogen production from the thermal splitting of methane in a high temperature solar chemical reactor. *Solar Energy*, 80:1321–1332, 2006.
- [39] Matovich. High temperature chemical reaction processes utilizing fluid wall reactor. *Thegard United State Patens*.

- [40] Kassel L. S. The thermal decomposition of methane. *J. Am. Chem Soc.*, 54:3949–3962, 1932.
- [41] Gardiner W. C., Owen J. H., Clark T. C., Dove J. E., Bauer S. H., Miller J. A., and McLean W. J. Rate and mechanism of methane pyrolysis from 2000 and 2700 K. *Symp(Int) Combust*, 15:857–868, 1974.
- [42] Holmes A., Rokstad O.A., and Solbakken A. High-temperature pyrolysis of hydrocarbons. i. methane to acetylene. *Ind. Eng. Chem. Process*, 15:439–444, 1976.
- [43] Muradov N. Thermo catalytic CO₂ free production of hydrogen from hydrocarbon fuels. *Proceeding of the 2000 US DOE Hydrogen Program Review*, 2000.
- [44] Jaimee K Dahl, Alan W. Weimer, and William B. Krantz. Sensitivity analysis of the rapid decomposition of methane in an aerosol flow reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29:57–65, 2004.
- [45] B. G. Kyle. *Chemical process Thermodynamics*. Prentice Hall, 1984.
- [46] Frank M. White. *Viscous Fluid Flow*. Mc. Graw Hill., 2006.
- [47] Amir Fagher, Yuwen Zhang, and John Howell. *Advanced Heat and Mass Transfer*. Global Digital Press, 2010.
- [48] Adrian Bejan. *Heat Transfer*. John Wiley and Sons Inc., 1993.
- [49] D. Trommer, D. Hirsch, and A. Steinfeld. Kinetic investigation of the thermal decomposition of CH₄ by direct irradiation of a vortex-flow laden with carbon particles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29:627–633, 2004.
- [50] Alan M. Dunker, Sudarshan Kumar, and Patricia A. Mulawa. Production of hydrogen by thermal decomposition of methane in a fluidized-bed reactor- effects of catalyst, temperature, and resident time. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31:473–484, 2006.

- [51] John C. Tannehill, Dale A. Anderson, and Richard H. Pletcher. *Computational Fluid Mechanics and Heat Transfer*. Taylor and Francis, 1997.
- [52] John D. Anderson. Jr. *Computational Fluid Dynamics the basics with applications*. Mc. Graw Hill, 1995.
- [53] William B. Krantz. *Scaling analysis in modeling transport and reaction processes*. Wiley-Interscience, 2007.

Apéndice A

Propiedades termofísicas.

Las propiedades de termofísicas de las sustancias se encuentran estrechamente relacionadas a las temperaturas de las fases gaseosa y sólida. Las funciones que definen las variaciones de los calores específicos y conductividades térmicas se determinaron a partir de datos de la Ref [45].

Las propiedades termofísicas de las sustancias se encuentran representadas por las funciones de la Tabla A.1

Propiedad	Función Polinomial	Error
C_{p_m}	$0.7012 + 5.2x10^{-3}T - 1.55x10^{-6}T^2 + 1.5186x10^{-10}T^3$	$1.07x10^{-8}$
$C_{p_{H_2}}$	$14.56 - 9.5x10^{-2}T + 0.20x10^{-5}T^2 - 0.435x10^{-9}T^3$	$6.64x10^{-8}$
C_{p_c}	$-0.1923 + 0.0037 - 9.5T - 2.1437x10^{-6}T^2 + 4.28x10^{-10}T^3$	$6.64x10^{-9}$
k_m	$1.956x10^{-4} + 7.8286x10^{-5}T + 1.2969x10^{-7}T^2 - 4.09x10^{-11}T^3$	$1.04x10^{-9}$
k_{H_2}	$0.098 + 1.973x10^{-4}T + 2.698x10^{-7}T^2 - 1.18x10^{-10}T^3$	$1.47x10^{-9}$

Tabla. A.1: Funciones polinomiales de las propiedades termofísicas de las sustancias, válidas para intervalos de temperatura de 300 a 2400 K.

Por otro lado, las densidades del metano e hidrógeno como función de

la temperatura se calculan por medio de la ecuación de los gases ideales (Ecs.(A.1)-(A.2)) , debido a que sus factores de compresibilidad para este tipo de estudio son de 1.01 y 0.99 respectivamente.

$$\rho_m = \frac{PM_m}{RT_{fg}}. \quad (\text{A.1})$$

$$\rho_{H_2} = \frac{PM_{H_2}}{RT_{fg}}. \quad (\text{A.2})$$

Las propiedades de las mezclas, se obtienen mediante el promedio de las propiedades de cada componente con relación a la porción en masa de cada sustancia (Ecs. (A.3)-(A.5)) dadas por:

$$\rho_{mez} = \frac{\rho_m \dot{W}_m M_m + \rho_c \dot{W}_c M_c + \rho_{H_2} \dot{W}_{H_2} M_{H_2}}{\dot{W}_m M_m + \dot{W}_c M_c + \dot{W}_{H_2} M_{H_2}}. \quad (\text{A.3})$$

$$\rho_{fg} = \frac{\rho_m \dot{W}_m M_m + \rho_{H_2} \dot{W}_{H_2} M_{H_2}}{\dot{W}_m M_m + \dot{W}_{H_2} M_{H_2}}. \quad (\text{A.4})$$

$$k_{fg} = \frac{k_m \dot{W}_m M_m + k_{H_2} \dot{W}_{H_2} M_{H_2}}{\dot{W}_m M_m + \dot{W}_{H_2} M_{H_2}}. \quad (\text{A.5})$$

Apéndice B

Datos de simulación

Pa'rametro π	Valor calculado	Rango de evaluación
π_1	24.28	0.01 – 100
π_2	0.5427	0.1 – 5
π_3	2.66 – 6.66	2.66 – 6.66
π_4	1.6887	1.6887
π_5	1.1621	1 – 1.1621
π_6	7.3152	0.1 – 10
π_7	12.6290	1 – 100
π_8	0.1962	0.1962 – 0.3

Tabla. B.1: Valores de los parámetros π_n .

Variable	Valor	Unidades
kn_0	6.0×10^{11}	s^{-1}
M_c	0.012	kg/mol
M_{H_2}	0.002	kg/mol
M_m	0.016	kg/mol
P	101×10^3	Pa
n	4.4	
R	8.314	J/mol.K
r_0	0.024	m
Rp	$5 \times 10^{-4} - 5 \times 10^{-5}$	m
T_0	300 – 1600	K
T_D	1000	K
T_w	800 – 2000	K
W_c^0	0.12 – 1	mol/s
$W_{H_2}^*$	0.08 – 0.40	mol/s
W_m^0	0.05 – 2	mol/s
ϵ	0.7 – 1	
σ	5.67×10^{-8}	$W/m^2.K^4$
ΔE	208×10^3	J/mol
ρ_c	1950 – 2270	kg/m ³

Tabla. B.2: Datos de simulación [37,53].