UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Análisis de estabilidad de llamas de gas de síntesis en condiciones de oxicombustión

Javier Alonso Ordoñez Loza

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Departamento de proceso y energía

Medellín, Colombia

2015

Análisis de estabilidad de llamas de gas de síntesis en condiciones de oxicombustión

Javier Alonso Ordoñez Loza

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ingeniería, Ingeniería Química

Director (a):

Ph.D Farid Chejne Janna

Línea de Investigación:

Investigación en combustión avanzada

Grupo de Investigación:

Termodinámica aplicada y energías alternativas TAYEA

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Departamento de proceso y energía

Medellín, Colombia

2015

A mi familia, quien ha estado presente en cada etapa de mi vida

Agradecimientos

A mis compañeros del grupo de investigación que con sus aportes contribuyeron a la construcción de esta tesis. En especial a Robert Macías y Carlos Gómez.

Agradezco a mi director Farid Chejne, por ser un apoyo, ejemplo y pilar fundamental en este periodo de mi vida.

Al departamento administrativo de ciencia, tecnología e innovación (COLCIENCIAS) a través del proyecto Research on advanced combustion innovation in Industrial use, código N° 1115-543-31906 contrato N° 0852-2012.

Resumen

En este trabajo se realizó un análisis de estabilidad de la oxicombustión de gas de síntesis, el cual fue realizado comparando la cinética del proceso de oxicombustión con el proceso tradicional. Para esto se usó el tiempo de retardo a la ignición y el modelo de combustión premezclada de llama laminar plana. En las simulaciones se usó un mecanismo cinético extendido que permitió ver el comportamiento de las especies relevantes en la oxidación de gas de síntesis, bajo el efecto de la relación H_2/CO, el factor de equivalencia y el contenido de dióxido de carbono en la atmósfera oxidante. Además se planteó un algoritmo para encontrar los límites de extinción de las llamas de oxicombustión que permitió encontrar que los límites de estabilidad se reducen al incrementar el contenido de dióxido de carbono en la atmósfera oxidante.

Palabras clave: Oxicombustión Gas de síntesis, Combustión laminar, Retardo a la ignición, Estabilidad

Abstract

This thesis analyzes stability of oxyfuel syngas, which was conducted by comparing the kinetics of the oxyfuel process with the traditional process was performed. Delay time is used to ignition and combustion model sheet like premixed flame. In the simulations an extended kinetic mechanism which allowed seeing the behavior of the relevant species in the syngas oxidation under the effect of the H2 / CO , the stoichiometric ratio and carbon dioxide content in the oxidizing atmosphere used . Also an algorithm to find the boundaries raised extinguishing flames oxy allowed find that stability limits are reduced by increasing the carbon dioxide content in the oxidizing atmosphere.

Keywords: Oxifuel combustion, Syngas, Laminar combustion, Ignition delay

Contenido

1. Aspectos teóricos 3
1.1 Generalidades sobre Oxicombustión 3
1.1.1 Oxicombustión de gas de síntesis 4
1.1.2 Variables que afectan la oxicombustión de gas 7
1.2 Características importantes del gas de síntesis 8
1.2.1 Composición típica de gas de síntesis 8
1.2.2 Problemas asociados a la combustión de gas de síntesis 9
1.3 Estabilidad de combustión de gas de síntesis. 9

2. Modelo matemático. 13
2.1 Propiedades termodinámicas, de transporte e intercambiabilidad. 13
2.1.1 Entalpía de mezcla y poder calorífico. 13
2.1.2 Temperatura de llama adiabática. 14
2.2 Modelo para el tiempo de retardo a la ignición 15
2.3 Modelo para el análisis de sensibilidad 16
2.4 Ecuaciones de conservación para llamas pre mezcladas 17
2.4.1 Algoritmo para el cálculo de los límites de extinción 19
2.4.2 Solución en estado estacionario. 20
2.4.3 Velocidad de generación de calor. 21

3. Cinética química, mecanismo de reacción y sub mecanismo de estudio 23
3.1 Modelos cinéticos 23
3.1.1 Mecanismo de oxidación de H2-CO a partir del mecanismo GRI 3.0 24
3.1.2 Validación del modelo cinético usando la velocidad de combustión laminar 28
3.2 Retardo a la ignición 30
3.2.1 Efecto del contenido de CO_2 en la corriente oxidante sobre el retardo a la ignición 31
3.2.2 Efecto del factor de equivalencia sobre el retardo a la ignición. 34
3.2.3 Efecto de la relación H_2/CO sobre el retardo a la ignición. 36
3.2.4 Análisis de sensibilidad en condiciones de combustión y oxicombustión 38

4. Características de la oxicombustión de gas de síntesis 41
4.1 Perfil unidimensional de llamas premezcladas de gas de síntesis 41
4.1.1 Caracterización del perfil de llama: temperaturas, composiciones y aportes energéticos por reacción 41
4.1.2 Efecto de la relación H_2/CO sobre la energía liberada en atmósferas oxidantes ricas en CO_2 45
4.1.3 Efecto del %CO_2 en oxidante sobre calor total liberado 47

4.1.4 Efecto de las variaciones de Phi sobre la generación de calor en oxicombustión. 51
4.2 Límites de estabilidad (extinción) 55
4.2.1 Efecto de la relación H_2/CO sobre los límites de estabilidad 56
4.2.2 Efecto del % CO_2 sobre los límites de estabilidad 57
4.2.3 Efectos del factor de equivalencia sobre los límites de estabilidad 58

5. Conclusiones y recomendaciones 61
5.1 Conclusiones 61
5.2 Recomendaciones 62

Lista de figuras

Figura 1.1 Posibilidades tecnológicas para la combustión de gas de síntesis con captura de CO_2 6
Figura 1.2 Modelo de gradiente de velocidad crítico para explicar el fenómeno de retro llama (Eichler 2011) ..10
Figura 1.3 Gradiente crítico de velocidad para la combustión de hidrógeno aire usando diferentes diámetros de ducto refrigerado por agua (von Elbe & Mentser 1945b) 12
Figura 2.1 Reactor de flujo estacionario usado para determinar el calor de reacción (Anon n.d.) 14
Figura 2.2. Esquema de una llama plana premezclada.....18
Figura 2.3 Representación del algoritmo para el cálculo de límites de extinción.....20
Figura 3.1 Comparación entre el mecanismo GRI 3.0 y el sub mecanismo CO/H2 del Perfil de composiciones para una llama en contraflujo no-premezclada 24
Figura 3.2: Comparación entre el mecanismo GRI 3.0 y el sub mecanismo CO/H2 del Perfil de temperatura para una llama en contraflujo premezclada.....25
Figura 3.3 Diagrama de reacción siguiendo O 27
Figura 3.4 Diagrama de reacción siguiendo H 27
Figura 3.5 Velocidad de combustión laminar en función del factor de equivalencia, datos experimentales y resultados del modelo obtenido.....29
Figura 3.6 Correlación de datos experimentales con los resultados del modelo obtenido 29
Figura 3.7. Perfiles de Temperatura para combustión AIR, Oxicombustión enriquecida OXI30 y Oxicombustión OXI.....31
Figura 3.8 Perfil de fracción mol OH para combustión AIR, Oxicombustión enriquecida OXI30 y Oxicombustión OXI.....31
Figura 3.9. Perfil de fracción mol CO_2 para combustión AIR, Oxicombustión enriquecida OXI30 y Oxicombustión OXI.....32
Figura 3.10. Variación de Cp de la mezcla para SY1-AIR, SY1-OXI y SY1-OXI30 32
Figura 3.11 Comparación de la generación de radicales en condiciones de combustión tradicional y oxicombustión.....34
Figura 3.12 Retraso a la ignición en función del factor de equivalencia, para SY!-AIR, SY1-OXI y SY1OXI30 35
Figura 3.13 Efecto de la relación H2/CO sobre el retardo a la ignición 36
Figura 3.14 Índice de aporte térmico para SY1-AIR 37

FIGURA 3.15 ÍNDICE DE APORTE TÉRMICO PARA SY1-OXI30 37
FIGURA 3.16 FRACCIÓN MOL DE RADICAL HIDRÓGENO Y RADICAL OXÍGENO VS RELACIÓN H_2/CO PARA LA COMBUSTIÓN EN AIRE (21%O_2,79%N_2) 37
FIGURA 3.17 FRACCIÓN MOL DE RADICAL HIDRÓGENO Y RADICAL OXÍGENO VS RELACIÓN H_2/CO PARA LA OXICOMBUSTIÓN (21%O_2,79%CO_2) 37
FIGURA 3.18 ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD DE RADICALES EN COMBUSTIÓN SY1 CON 21%O2 Y 79%N2 CON PHI=1.2 39
FIGURA 3.19: ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD DE RADICALES EN COMBUSTIÓN SY1CON 21%O2 Y 79%N2 CON PHI=1.2 39
FIGURA 3.20: ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD DE CO EN COMBUSTIÓN SY1 CON 21%O2 Y 79%N2 CON PHI=1.2 39
FIGURA 3.21 ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD DE H2 EN COMBUSTIÓN SY1 CON 21%O2 Y 79%N2 CON PHI=1.2 39
FIGURA 4.1. PERFIL DE TEMPERATURA Y VELOCIDAD DE LIBERACIÓN DE CALOR PARA LA COMBUSTIÓN DE SINGAS SY1-AIR PHI=0.8 T1=300K 42
FIGURA 4.2: COMPOSICIÓN DE ESPECIES PRINCIPALES PARA COMBUSTIÓN DE GAS DE SÍNTESIS SY1-AIR PHI=0.8 T1=300 43
FIGURA 4.3: COMPOSICIÓN DE RADICALES PARA COMBUSTIÓN DE GAS DE SÍNTESIS SY1-AIR PHI=0.8 T1=300 43
FIGURA 4.4 VELOCIDAD DE REACCION DE LAS PRINCIPALES REACCIONES A LO LARGO DE LA DISTANCIA PARA EL CASO DE SY1 EN AIRE. 44
FIGURA 4.5 INDICE DE APORTE TERMICO DE SY1 EN AIRE 44
FIGURA 4.6 VELOCIDAD DE GENERACION DE CALOR PARA VARIACIONES EN LA RELACIÓN H2/CO, MANTENIENDO EL GRADO DE DILUCION SY1-OXI 45
FIGURA 4.7 VELOCIDAD DE GENERACION DE CALOR PARA VARIACIONES EN LA RELACIÓN H_2/CO, MANTENIENDO EL GRADO DE DILUCION SY1-OXI 46
FIGURA 4.8 VELOCIDAD DE GENERACION DE CALOR PARA VARIACIONES EN LA RELACIÓN H_2/CO, MANTENIENDO EL GRADO DE DILUCION SY1-OXI30 46
FIGURA 4.9 CALOR GENERADO kW/M^3 A DIFERENTES CONDICIONES DE COMBUSTION Y VARIANDO LA RELACION H_2/CO 47
FIGURA 4.10 PERFIL DE TEMPERATURA Y CALOR GENERADO SY1-OXI T1=300 PHI=0.8 48
FIGURA 4.11 PERFIL DE TEMPERATURA Y CALOR GENERADO SY1-OXI30 T1=300 PHI=0.8 48
FIGURA 4.12 PERFIL DE FRACCIÓN MOL DE ESPECIES PRINCIPALES SY1-**OXI** T1=300 PHI=0.8 49
FIGURA 4.13 PERFIL DE FRACCIÓN MOL DE ESPECIES PRINCIPALES SY1-**OXI30** T1=300 PHI=0.8 49
FIGURA 4.14 PERFIL DE FRACCIÓN MOL DE ESPECIES RADICALES SY1-**OXI** T1=300 PHI=0.8 49
FIGURA 4.15 PERFIL DE FRACCIÓN MOL DE ESPECIES RADICALES SY1-**OXI30** T1=300 PHI=0.8 49
FIGURA 4.16 CALOR TOTAL LIBERADO VS % DE CO2 O N2 EN EL OXIDANTE 50
FIGURA 4.17 VELOCIDAD DE COMBUSTION LAMINAR VS % DE CO2 Ó N2 EN OXIDANTE. 50
FIGURA 4.18 IAT PARA LA COMBUSTIÓN DE SY1-AIR 50
FIGURA 4.19 IAT PARA LA OXICOMBUSTIÓN DE SY1-OXI 50
FIGURA 4.20 VARIACIONES EN EL FACTOR DE EQUIVALENCIA PARA LA COMBUSTIÓN DE GAS DE SÍNTESIS SY1 A DIFERENTES CONDICIONES 51

FIGURA 4.21 PERFILES DE TEMPERATURA MÁXIMA CON VARIACIONES EN EL FACTOR DE EQUIVALENCIA PARA SY1 EN DIFERENTES ATMÓSFERAS....51
FIGURA 4.22 VELOCIDAD DE COMBUSTIÓN LAMINAR VS FACTOR DE EQUIVALENCIA PARA SY1 A DIFERENTES COMPOSICIONES...52
FIGURA 4.23 IAT POR REACCIONES PARA LA COMBUSTIÓN DE SY1-AIR....53
FIGURA 4.24 IAT PARA LAS REACCIONES EN LA OXICOMBUSTIÓN SY1-OXI....54
FIGURA 4.25 IAT PARA LAS REACCIONES EN LA OXICOMBUSTIÓN ENRIQUECIDA SY1-OXI30....54
FIGURA 4.26 DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS DE COMBUSTIÓN SY1-AIR, T1=300 K, FLUX MÁSICO=0.4 KG/M2/S 54
FIGURA 4.27 DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS DE COMBUSTIÓN SY1-OXI, T1=300 K, FLUX MÁSICO=0.4 KG/M2/S 55
FIGURA 4.28 DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS DE COMBUSTIÓN SY1-OXI30, T1=300 K, FLUX MÁSICO=0.4 KG/M2/S 55
FIGURA 4.29 LÍMITES DE EXTINCIÓN SY1-AIR T1=700 PHI=0.7....56
FIGURA 4.30 LÍMITES DE ESTABILIDAD PARA GAS DE SÍNTESIS VS RELACIÓN H2/CO 57
FIGURA 4.31 LÍMITES DE ESTABILIDAD PARA GAS DE SÍNTESIS VS % CO_2 EN EL OXIDANTE....58
FIGURA 4.32 LÍMITES DE ESTABILIDAD PARA SY1-AIR VS FACTOR DE EQUIVALENCIA....59
FIGURA 4.33 LÍMITES DE ESTABILIDAD PARA SY1-OXI VS FACTOR DE EQUIVALENCIA 59
FIGURA 4.34 LÍMITES DE ESTABILIDAD PARA SY1-OXI30 VS FACTOR DE EQUIVALENCIA 60

Lista de tablas

Pág.

TABLA 1 RENDIMIENTO Y COMPOSICIÓN DEL GAS DE SÍNTESIS PARA DIFERENTES BIOMASAS,...8
TABLA 2 SUB MECANISMO DE OXIDACIÓN DE CO/H2 25
TABLA 3 COMPOSICIONES MOLARES DE GAS DE SINTESIS....30
TABLA 4 ÍNDICE DE APORTE TÉRMICO PARA LOS TRES CASOS ESTUDIADOS.....33
TABLA 5. FRACCIÓN MOL PARA CADA COMPONENTE. COMPOSICIONES DERIVADAS DEL INCREMENTO DEL CONTENIDO DE HIDRÓGENO MANTENIENDO LA MISMA PROPORCIÓN DE DILUCIÓN....56

Introducción

En la actualidad, la importancia que han tomado fuentes de energías renovables, se debe en principal medida a la necesidad de suplir de manera continua la energía que necesitamos para realizar nuestras actividades. Es por esto que en los últimos años se ha desarrollado una fuerte campaña de investigación en esta línea y se ha logrado avances significativos en la generación de energía, usando recursos fósiles como carbón, fracciones pesadas de petróleo y residuos agroindustriales (biomasa).

Pensando en un marco generalizado de calidad de energía y recursos energéticos amigables con el medio ambiente, surgen tecnologías como la oxicombustión que permite disminuir el daño ambiental causado por la emisión de gases como el NOx y el CO_2 a la atmósfera. El uso de la tecnología de oxicombustión, reduce al máximo la producción de NOx, puesto que se elimina el nitrógeno de la mezcla oxidante y se remplaza por CO_2 recirculado, generando una corriente de gases de chimenea rica en CO_2, la cual se facilita su captura.

El uso de gas de síntesis en procesos de oxicombustión, genera muchas preguntas debido a que no se conoce la reactividad del hidrógeno y el monóxido de carbono en presencia de dióxido de carbono y oxígeno. Sumado a esto, se encuentran fenómenos propios del gas de síntesis en donde se tienen mezclas de especies física y químicamente diferentes, que pueden verse afectadas cuando se someten a gradientes de presión o temperatura.

Por otro lado, se conoce que el contenido de dióxido de carbono característico en atmósferas de oxicombustión inhibe la reacción de consumo de monóxido de carbono, afectando directamente la velocidad local de deflagración y con esta la dinámica de la oxicombustión. Con esto: Las variaciones en la composición generadas por procesos anteriores a la combustión, la separación de especies debido a fenómenos acoplados y la alta concentración de dióxido de carbono en la oxicombustión pueden llevar la dinámica del sistema de un punto de operación estable a uno inestable caracterizado por fenómenos de separación y extinción de llama.

En esta investigación, se estudió cómo los fenómenos propios de la composición del gas de síntesis, intervienen en la estabilidad del perfil de llama cuando se tienen en cuenta la formación de especies intermedias que autocatalizan la reacción y que promueven inestabilidades generando gradientes locales de velocidad, temperatura y composición, causantes de fenómenos globalizados como la extinción de llama.

En el primer capítulo se hace una recopilación general de los principales conceptos sobre la oxicombustión como tecnología que permite la captura de dióxido de carbono, en particular la oxicombustión de gas de síntesis, como una alternativa al uso del carbón. En este capítulo también se exponen las principales características de la combustión de gas de síntesis y la relación que existe entre la composición del gas y la estabilidad de llama.

En el capítulo dos, se presentan los modelos matemáticos usados para describir el sistema físico. Estos modelos van desde la definición de las propiedades termodinámicas que se usarán para calcular la energía liberada y la temperatura de llama adiabática. Luego se describe el modelo de reactor cero dimensional de volumen constante, para realizar cálculos del tiempo de retardo a la ignición y se muestra el modelo matemático usado para realizar el análisis de sensibilidad. Por último, se presenta la formulación matemática para la oxicombustión de gas de síntesis en una llama plana premezclada con la cual se realizó el análisis de las zonas de combustión de llama y los fenómenos de extinción de la misma.

Los resultados de la solución de los modelos presentados se dan en el capítulo tres y cuatro, en el primero se muestran los resultados asociados al tiempo de retardo a la ignición y el análisis de sensibilidad para un mecanismo de combustión extendido. En el capítulo 4 se encuentra descrito el efecto que tienen las principales variables de proceso sobre el comportamiento de la llama de oxicombustión y los límites de estabilidad, haciendo énfasis principalmente en el comportamiento cinético asociado al aporte térmico de las principales reacciones.

1. Aspectos teóricos

En este capítulo se describen los aspectos más importantes sobre las técnicas de producción de gas de síntesis, las composiciones típicas, los sistemas de combustión de gas de síntesis y los problemas asociados a la combustión, también se introduce de manera general a la tecnología de oxicombustión y se describe su aplicación como práctica altamente recomendable.

1.1 Generalidades sobre Oxicombustión

La oxicombustión es una de los procesos termoquímicos avanzados, que permite la captura de dióxido de carbono después de la combustión de material orgánico. El proceso de oxicombustión, consiste en lograr la oxidación de un combustible sólido, líquido o gaseoso, usando oxígeno puro (>95%) o aire enriquecido con oxígeno.

Para llevar a cabo la oxicombustión se requiere de la separación del nitrógeno del aire y de la recirculación de gases de chimenea para controlar la temperatura de los equipos térmicos (Buhre et al. 2005). Con este proceso se obtiene, en los gases de salida, altas contenidos de CO_2 y agua, la cual es fácilmente condensable, haciendo que el contenido de dióxido de carbono sea superior al 90% y permita su uso en otras aplicaciones.

Ésta práctica, ha tenido un fuerte desarrollo usando carbón como fuente energética debido a que las grandes generadoras de potencia eléctrica usan la combustión de carbón(Chen et al. 2012)(Toftegaard et al. 2010). La aplicación de este proceso, requiere el incremento de dióxido de carbono en la zona de combustión, con el objetivo de controlar altas temperaturas que se dan con la oxicombustión lo cual se logra recirculando gases producto de la combustión. Ésta recirculación conlleva cambios concernientes a las características de combustión, comparadas con la combustión clásica en aire.
Los efectos de la adición de dióxido de carbono a la atmósfera de oxicombustión, han sido estudiados en diferentes sistemas como llamas (Wang et al. 2015)(Zhang et al. 2015)(Liu

et al. 2001), reactores (Hong et al. 2013)(Liu et al. 2003), y máquinas de combustión interna(White et al. 2006),. Con esos estudios se ha concluido que el aumento de la presencia de dióxido de carbono en la zona de combustión, modifica la cinética y los fenómenos de transferencia de masa y calor.

La oxicombustión como tecnología limpia, brinda ventajas significativas frente al proceso convencional, tales como:

- Disminución en el flujo de gases de combustión.
- Incremento en la transferencia de calor por radiación, debido al incremento en la cantidad de dióxido de carbono presente.
- El tamaño de los equipos necesarios para la pre-combustión, combustión y post-combustión disminuye significativamente.
- La corriente de la chimenea es rica en dióxido de carbono y puede ser usada en procesos posteriores.

La adecuación tecnológica necesaria para realizar la oxicombustión de gas, se ha centrado en la modificación de diseños existentes de calderas de lecho fluidizado y lecho fluidizado circulante, esto incluye incrementar el número de tubos de recuperación de calor y mejorar el diseño de la zona de trasferencia de calor por radiación (Buhre et al. 2005; Duan et al. 2014; Becher et al. 2011). En este sentido la cantidad de energía liberada, se ve modificada debido a los cambios existentes en la cinética, por el incremento de dióxido de carbono en la atmósfera de oxicombustión (>70%).

El desarrollo de esta tecnología está ligado a los avances dados en las unidades de separación de aire, estas pueden ser unidades de separación criogénicas, con membranas o por adsorción desorción (PSA), entre otras. Siendo las unidades de separación criogénicas las más usadas a escala industrial, debido a los altos flujos y tiempos de operación.

1.1.1 **Oxicombustión de gas de síntesis**

Debido a la importancia que la biomasa o el carbón representan en muchos lugares del mundo, la gasificación ofrece la posibilidad de generar energía a partir de un residuo de producción local o de un recurso de mayor disponibilidad, haciendo uso de plantas de generación de potencia de ciclo combinado. Junto al crecimiento de estas plantas de generación, ha surgido una brecha de investigación, que permite la incorporación de la

tecnología de oxicombustión como una alternativa para la generación de energía en ciclos combinados que facilite la captura de dióxido de carbono y así reducir las emisiones por kWH producido.

Algunos de los proyectos de mayor importancia en el mundo de generación de potencia, que queman el gas de síntesis producido por gasificación de carbón o biomasa, para la generación de energía en ciclo combinado, muestran el potencial de aplicación de la tecnología de oxicombustión de gas de síntesis. Por ejemplo en Estados Unidos cuatro proyectos representativos de generación con ciclo combinado de gasificación son:

- River Coal Gasification Repowering Project (09/1991-09/2000),
- Tampa Electric Integrated Gasification Combined-Cycle Project (12/1989-12/2002)
- Piñon Pine IGCC Power Project (09/1991-01/2001).
- Kentucky Pioneer Energy Project is still under development (planned timeline was 05/1993-12/2007)

Y en Europa y Asia algunos de los proyectos más importantes son:

-
- Buggenum IGCC Power Plant Nuon Demonstration Project (Netherlands)
- Elcogas Puertollano IGCC Power Plant Demonstration Project (Spain)
- ISAB Energy Priolo Gargallo IGCC Power Plant Demonstration Project (Italy)
- *Negishi IGCC Power Plant (Japan)*

El gas de síntesis, proviene de las reacciones termoquímicas que le ocurren a la materia orgánica cuando es sometida a un calentamiento en presencia de vapor de agua o aire, con una cantidad sub estequiométrica de aire. En este proceso la biomasa o carbón sufre una desvolatilización que implica liberación de los compuestos volátiles que se encuentran unidos a los macromoléculas orgánicas que componen el carbón, estos compuestos están constituidos por hidrocarburos de cadena corta y agua. Luego, el proceso de pirolisis comienza y cadenas de hidrocarburos más grandes son liberadas, para finalmente a temperaturas superiores a 800 °C gasificarse, convirtiéndose en una mezcla de gas de hidrógeno, monóxido de carbono, metano, y vapor de agua o nitrógeno. Su composición depende en gran medida del tipo de biomasa y el tipo de tecnología que use.

En la Figura 1.1 se presenta un diagrama de los usos para la generación de calor y potencia del gas de síntesis y se muestran las posibilidades existentes para capturar y almacenar el CO_2, entre estas se encuentran la postcombustión, pre combustión y oxicombustión.

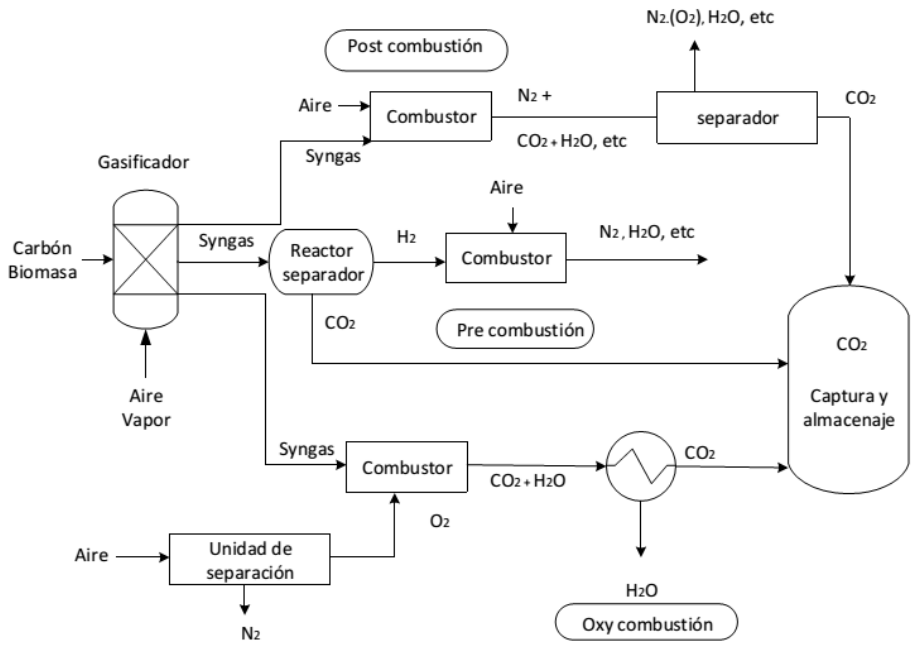


Figura 1.1 Posibilidades tecnológicas para la combustión de gas de síntesis con captura de CO_2

Bajo este panorama, se han propuesto aproximaciones numéricas para la simulación de la oxicombustión de gas en turbinas, para la reducción de emisiones y aplicación de la tecnología de captura y generación de potencia con un menor impacto ambiental (Dam et al. 2013)(Daniele et al. 2011)(Jarnekrans 2007)(Fantozzi et al. 2009). Estas investigaciones, en específico la investigación realizada por Daniele y colaboradores (Daniele et al. 2011), considera los cambios en la concentración de hidrógeno en el gas y su variabilidad producto de los cambios de composición en el gasificador, esto modifica directamente el poder calorífico del gas y con este las características de combustión.

El número de estudios sobre combustión y sus características en atmósferas ricas en dióxido de carbono (oxicombustión CO_2>70%) es muy reducido; sin embargo, existen estudios de la combustión de metano(Tan et al. 2006)(Yossefi et al. 1995), hidrógeno y monóxido de carbono(Wang et al. 2015; Dam et al. 2013), donde el nitrógeno es remplazado como un diluyente con dióxido de carbono y evidencian que las atmósferas ricas en dióxido de carbono, modifican la cinética por la alta competencia entre la

producción de radicales H y OH. El primero responsable del rompimiento de las moléculas de monóxido e hidrógeno y el segundo responsable de la formación de productos finales como agua y dióxido de carbono.

La articulación de gas de síntesis y oxicombustión, es aún un tema de investigación poco explorado; hasta la fecha se han publicado pocos artículos sobre oxicombustión de gas de síntesis en los cuales se analizó la cinética, las características de llama y la radiación.(Kobayashi et al. 2007; Wang et al. 2013; Zhang et al. 2014). Kobayashi publicó un estudio en el cual caracteriza la combustión turbulenta de gas de síntesis y resalta características de radiación y velocidades de deflagración, superiores a las que se encuentra en combustión tradicional. Sin embargo y enmarcados a la teoría de combustión clásica, altas velocidades de deflagración de llamas son sensiblemente inestables debido a la competencia entre los fenómenos de transferencia de masa y transferencia de calor.

1.1.2 **Variables que afectan la oxicombustión de gas**

El proceso de oxicombustión, se ve afectado por variables como la relación H_2/CO, el contenido de dióxido de carbono en la atmósfera de oxicombustión y el factor de equivalencia de premezclado. A continuación se exponen los principales efectos relacionados a estas variables:

- La relación de H_2/CO define de manera directa el poder calorífico del gas. Al incrementar la relación, se obtiene un incremento en el contenido de hidrógeno que genera un incremento en la reactividad del proceso. Sumado a esto, al tener un menor peso molecular de la mezcla gaseosa, las propiedades de transporte de masa se ven incrementadas lo que de manera indirecta aumenta la velocidad de combustión laminar de la mezcla.
- El contenido de dióxido de carbono producto de la recirculación de gases de combustión, usados para controlar la temperatura de los equipos térmicos, tienen un efecto inhibidor sobre el mecanismo cinético, haciendo que el proceso se lleve a una menor velocidad en comparación con combustión tradicional con aire.
- El factor de equivalencia define la cantidad de oxígeno presente en la mezcla. Este es uno de los parámetros más importantes debido a que modifica directamente la

distribución de productos, el rendimiento térmico del proceso de oxicombustión, y los límites de estabilidad, en los cuales es factible una operación eficiente.

1.2 Características importantes del gas de síntesis

El gas de síntesis, está compuesto principalmente por monóxido de carbono e hidrógeno, este gas producto de la gasificación tiene aplicaciones prácticas que van desde la obtención de productos químicos (metanol, etanol, amoniaco, urea, metano. etc), la producción de energía en plantas que funcionan con ciclo combinado y la generación de calor por combustión directa en diferentes industrias, metalmecánica, cerámica y cementera entre otras.

Sin embargo, la composición del gas de síntesis cambia durante el proceso productivo, pues depende en gran medida de la composición elemental de la fuente que se esté gasificando (%C, %H, %N y %O del carbón, Biomasa o Pet Coke), esto causa fluctuaciones en la relación H_2/CO y asociadas a estas fluctuaciones se dan cambios en el poder calorífico del gas y en la reactividad de la mezcla gaseosa.

1.2.1 Composición típica de gas de síntesis

En la tabla 1 se resumen algunas investigaciones, rendimientos y composición del gas obtenido para diferentes biomasas.

Tabla 1 Rendimiento y composición del gas de síntesis para diferentes biomasas,

Sistema	Parámetros de operación	Resultados obtenidos
Madera(pellet)	FR: 10–21.6 kg/h	CO: 28.5; H_2: 25.7; CO_2: 9.2; CH_4: 8.1
ID: 0.15 m	GA: aire + oxígeno + vapor	LHV (MJ/m3 gas seco): 9.28
H: 2.15 m	BT: 755–8408C	Conversión de carbón : 97%
BM: ofita	SB: 0–0.63	
	ER: 0.24–0.38	
Cascarilla de arroz	FR: na	CO: 19.9; H_2: 4.0; CO_2: 14.45; CH_4: 2.9; 2: 56.57; CnHm: 2.14
ID: 0.255 m	GA: aire	
H: 2.7 m	BT: 600–8308C	LHV (MJ/m3 gas seco): 5.03
BM: alúmina	ER: 0.25–0.35	Conversión de carbón: 76%
Madera(astillas)	FR: na	(%): CO: 9.25; H_2: 9.27; CO_2: 13.28; CH_4: 4.21,
ID: 15 mm	GA: aire	N_2: 62.47; CnHm: 1.53
H: 66 cm	BT: 7508C	Conversión de carbón: 87.1%
BM: sílice	Air/wood: 2.35 (m3/kg)	LHV (MJ/m3 gas): 4.97

Cascara de almendra	FR: 0.3 kg/h	(vol.%):CO: 23.0; H_2: 52.2; CO_2: 16.9; CH_4: 7.9
ID: 60 mm	GA: vapor	Rendimiento del gas (m3 gas/kg biomasa): 1.7
H: na	BT: 7708C	LHV (MJ/m3 gas): 11.37
BM: olivino	SB: 1	

H: altura, ID: diámetro interno, BM: material del lecho, GA: agente gasificante, FR: velocidad de alimentación, ER: Relación equivalente, SB relación vapor/biomasa, BT Temperatura del lecho (Alimuddin et al. 2010)

Para las composiciones típicas de gas de síntesis de carbón, producido con diferentes tecnologías, se puede notar que existen dos grandes grupos: gasificación con vapor/aire y gasificación con vapor/oxígeno (Bunkute 2008). La primera de estas tecnologías, produce un gas de síntesis diluido en nitrógeno, por lo que el poder calorífico del gas es bajo (menor a 6 MJ/$m^{3)}$, a diferencia del gas producido por gasificación con oxígeno el cual produce un gas con un poder calorífico elevado (cercano a 10 MJ/$m^{3)}$.

Las relaciones de hidrógeno y monóxido de carbono (H_2/CO), pueden variar de 0.5 hasta 3.5 y dependen en gran medida de la condición de operación, sin embargo la composición del gas de síntesis durante la operación pueden oscilar entre un 4 % a 10 % del valor deseado, manteniendo el valor promedio constante pero influyendo drásticamente sobre el proceso en el cual se use.

1.2.2 **Problemas asociados a la combustión de gas de síntesis**

Elcogas realiza la co-gasificación de Pet-coque, carbón y biomasa y ha llevado su proceso de gasificación a la producción de un gas rico en monóxido de carbono, debido a que este presenta menos inestabilidades en comparación con el hidrógeno en la turbina a gas (combustión pulsante). Estudios de la combustión de gas de síntesis en aire (Bunkute & Moss 2007; Bunkute 2008) han revelado que las velocidades de deflagración cambian significativamente con la composición del gas y se incrementan con el contenido de hidrógeno(Lieuwen et al. 2008), modificando así los límites de estabilidad.

1.3 **Estabilidad de combustión de gas de síntesis.**

Debido a la importancia del diseño de equipos para la combustión de gas, el conocimiento de los límites de estabilidad se remonta mucho tiempo atrás, la estabilidad de llama se alcanza como un balance entre la velocidad de combustión y la velocidad de flujo en la

frontera del quemador, en tanto la velocidad de deflagración laminar sea mayor que la velocidad de flujo, entonces la cantidad de energía liberada es suficiente para mantener el

frente de llama en las condiciones de combustión, cuando este límite es rebasado la cantidad de energía generada es superada por la disipación de la misma producto del incremento de la velocidad de bulto, en esas condiciones hay separación, enfriamiento y posteriormente apagado de la llama.

La estabilidad en sistemas premezclados se ha estudiado usando la definición de gradiente de retro llama o Flashback y se caracteriza en el caso en el que la velocidad de deflagración es superior a la velocidad de flujo, en ese caso la llama deflagra en el interior del ducto de alimentación. La primera discusión sobre el fenómeno de retro llama fue dada por Lewis y von Elbe (von Elbe & Mentser 1945a) a partir de sus experimentos llevados a cabo en tubos de cuarzo con diferentes diámetros en los cuales se estabilizaba una llama (como en un quemador bunsen) y modificaron el flujo de combustible hasta que apareciera el fenómeno de retro llama y observaron que la llama no toca la pared durante el fenómeno y postularon así la idea de un gradiente crítico de velocidad de pared que permitiría cuantificar el fenómeno.

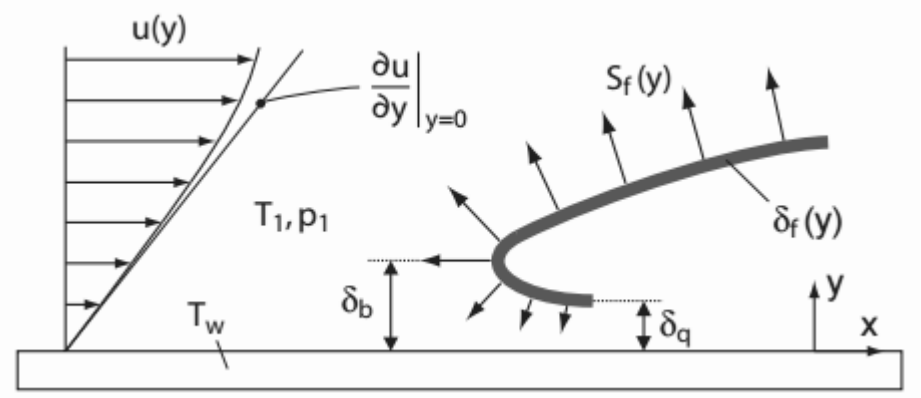


Figura 1.2 Modelo de gradiente de velocidad crítico para explicar el fenómeno de retro llama (Eichler 2011)

En la Figura 1.2 ilustra el perfil de velocidad del flujo $u(y)$ de una llama en la proximidad de la pared del quemador en condiciones de retro llama, tangente a este se encuentra el tensor de esfuerzos evaluado en la frontera que tiene una temperatura constante a lo largo de la distancia x. Frente al perfil de velocidad se encuentra el frente de combustión con un espesor δ_f y una velocidad de deflagración laminar $S_f(y)$ y se definen dos distancias

características δ_q definida como la distancia de enfriamiento y δ_b como la distancia de penetración. Esta distancia es característica de cada combustible. La velocidad de deflagración laminar es igual al gradiente de velocidad crítico multiplicado por la distancia δ_b con lo que se puede definir la siguiente expresión.

$$g_c = \frac{du}{dy}\Big]_{y=0} = \frac{S_f(\delta_b)}{\delta_b}$$

El perfil de velocidad de un fluido en un ducto está determinado por la siguiente expresión

$$u = 2V_m\left(1 - \frac{x^2}{R^2}\right)$$

Derivando, poniendo en términos del caudal y evaluando en la frontera del ducto se obtiene una expresión para g_c que permite calcular el gradiente crítico de velocidad.

$$g_c = \frac{du}{dy}\Big]_{y=0} = \frac{4Q}{\pi R^3}$$

Donde Q es el caudal en [m^3/s] y R es el radio en [m]. Para el caso específico de mezclas de combustibles de bajo poder calorífico Lewis y von Ebel realizaron mediciones para determinar el gradiente crítico de retro llama para pre mezclas de hidrógeno- aire a diferentes composiciones y usando diferentes radios de quemador (Figura 1.3). En su estudio encontraron que el valor de g_c por debajo de 10% v/v en la pre mezcla tiene valores muy pequeños al punto que el fenómeno puede despreciarse. Lo que no ocurre en casos en el cual el contenido de hidrógeno es superior al 20%. Comparado con el gas natural diluido el valor de g_c medido es del orden de 900 a 1000 [1/s](González et al. 2008) mientras que los valores reportados para gas de síntesis son cercanos a cero.

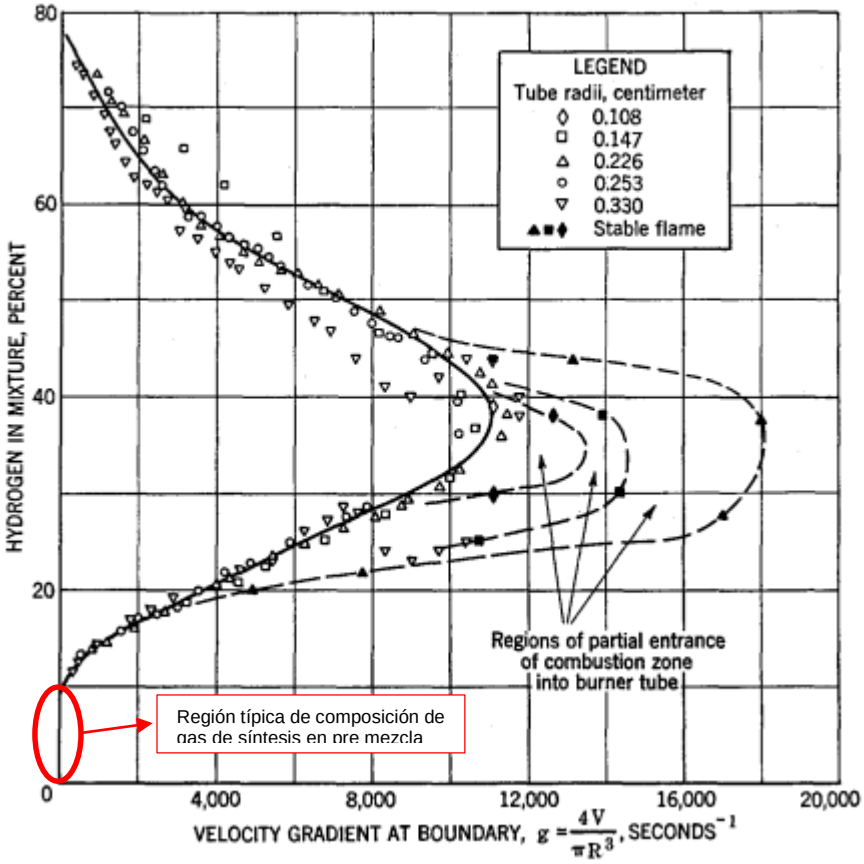


Figura 1.3 Gradiente crítico de velocidad para la combustión de hidrógeno aire usando diferentes diámetros de ducto refrigerado por agua (von Elbe & Mentser 1945b)

Por otro lado el fenómeno de desprendimiento de llama puede ser estudiado de la misma manera, incrementando el caudal de la pre mezcla hasta encontrar el punto en el cual se desprende la llama y se calculan el gradiente critico superior de velocidad y este delimita la zona en la cual existe llama, como lo realizo Gonzáles et al y Dam et al (Dam et al. 2011; González et al. 2008) quienes determinaron límites de extinción superior para biogás y mezclas de hidrógeno y monóxido de carbono principalmente, sin embargo el estudio de los fenómenos de extinción de las llamas de gas de síntesis en condiciones de oxicombustión no se han reportado, algunos estudios muestran que la distancia de penetración es proporcional al inverso de la difusividad térmica de la mezcla con lo que un ambiente rico en CO_2 tendrá una mayor distancia de penetración comparada con el nitrógeno y con este, el valor del gradiente critico de velocidad calculado para la retro llama sería menor que el calculado para la combustión de gas de síntesis en aire(Law 2006).

2. Modelo matemático.

En esta sección se presentan los modelos matemáticos que permiten el estudio y análisis de la estabilidad de gas de síntesis en condiciones de oxicombustión.

2.1 Propiedades termodinámicas, de transporte e intercambiabilidad.

Calcular propiedades termodinámicas, de transporte y propiedades características del combustible, como el poder calorífico e índices de intercambiabilidad, requiere el uso de un modelo de equilibrio y un modelo de mezcla ideal, basado en el aporte ponderado en la mezcla gaseosa, esto es posible gracias a la suposición de gas ideal.

2.1.1 Entalpía de mezcla y poder calorífico.

La entalpía de mezcla para una mezcla de gas homogéneo, se realiza considerando los aportes ponderados del calor sensible, la siguiente expresión:

2.1
$$h_{mix} = \sum_{i}^{n} x_i h_i = x_i \sum_{i}^{n} \left(h_{io} + \int_{T_0}^{T} C_{pi}(T)\, dT \right)$$

Donde h_{i0} es la entalpía de formación de la especie *i.* Al conocer las entalpías de las mezclas de productos o de reactivos, es posible determinar el calor liberado por la reacción. La Figura 2.1 ilustra un reactor ideal usado para determinar el calor de reacción, realizando un balance de energía sobre el volumen de control y teniendo en cuenta el calor sensible es posible calcular la entalpía de reacción. A esta energía liberada y cuantificada a condiciones estándar de manera adiabática, se le conoce como poder calorífico superior. Dicho poder calorífico, contempla que todos los productos de reacción se encuentran en fase gaseosa. Bajo condiciones de formación de especies con agua líquida, se obtiene el poder calorífico inferior LHV como se muestra en las ecuaciones 2.2 y 2.3

2.2 $$HHV = \Delta h_r = h_{productos} - h_{reactivos}$$

2.3 $$LHV = HHV - h_{H_2O,fg}$$

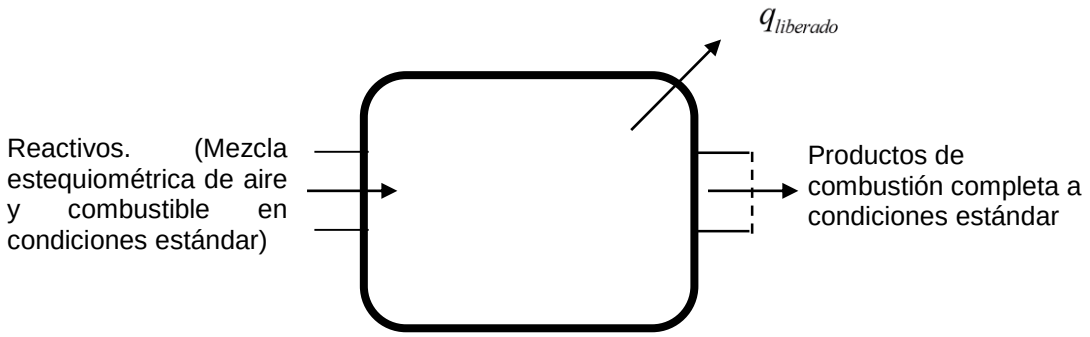


Figura 2.1 Reactor de flujo estacionario usado para determinar el calor de reacción (Anon n.d.)

2.1.2 **Temperatura de llama adiabática.**

Si una mezcla de oxidante y combustible quema a presión constante y adiabáticamente, la entalpía de los productos es igual a la entalpía de los reactivos. Bajo esas condiciones se define la temperatura de llama adiabática que representa la máxima temperatura que se puede obtener de la combustión sin pérdida de calor. El cálculo de la temperatura de llama adiabática, fue realizado usando el modelo de equilibrio para las reacciones de oxidación de hidrógeno y monóxido de carbono especificadas en la *Tabla 2 Sub mecanismo de oxidación de CO/H2*.

2.4 $$h_{reac}(T_i, P) = h_{prod}(T_{ad}, P)$$

Para estudiar las diferencias entre combustión, oxicombustión y oxicombustión enriquecida, se evaluó el sistema a diferentes condiciones de pre mezcla con factor de equivalencia que varían entre 0.5 hasta 2.0 y que están definidas por la siguiente expresión:

2.5 $$\phi = \frac{\text{Relacion combustible/aire}}{(\text{Relacion combustible/aire})_{st}} = \frac{m_{fuel}/m_{ox}}{(m_{fuel}/m_{ox})_{st}} = \frac{n_{fuel}/n_{ox}}{(n_{fuel}/n_{ox})_{st}}$$

La proporción de diluyente en el oxidante, ya sea este CO_2 o N_2, dependiendo del tipo de proceso a estudiar, está definida por la ecuación 2.6 y 2.7

2.6 $$R_{a.CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{n_{O_2}}$$

2.7 $$R_{a.\mathrm{N}_2} = \frac{n_{N_2}}{n_{O_2}}$$

2.2 Modelo para el tiempo de retardo a la ignición

El tiempo de retardo a la ignición es estimado usando el modelo del reactor Zero dimensional, adiabático y de volumen constante definido por el aporte tanto másico como energético de las corrientes de entrada y salida, así como la generación de especies y de calor, sin considerar los efectos difusivos debido a que la escala de tiempo del retardo a la ignición es inferior a la escala de tiempo característica de los fenómenos de difusión.

El modelo general de cálculo se presenta en las ecuaciones (2.8) y (2.9). El termino Q corresponde a una entrada de calor, el término $\dot{m}_{wall}$ corresponde al término de gasto de especies a través de la pared, en este caso, ambos términos se consideran despreciables bajo la suposición de reactor adiabático de volumen constante.

2.8 $$m\frac{dY_k}{dt} = \sum_{in}\dot{m}_{in}(Y_{k,in} - Y_k) + \dot{m}_{k,gen} - Y_k\dot{m}_{wall}$$

2.9 $$mc_p\frac{dT}{dt} = -\dot{Q} - \sum_k h_k\dot{m}_{k,gen} + \sum_{in}\dot{m}_{in}\left(h_{in} - \sum_k h_k Y_{k,in}\right)$$

2.10 $$\dot{m}_{k,gen} = V\dot{\omega}_k W_k$$

Donde $\dot{m}_{k,gen}$ representa el flujo másico de especies generadas (N) y es función de la cinética global compuesta por un mecanismo cinético multi-paso (L reacciones), v_{ki}^P, v_{ki}^R representan los coeficientes estequiométricos de productos y reactivos en cada reacción correspondientemente, y k_{Fi}, k_{Ri} son los coeficientes cinéticos directo e inverso de cada

reacción que puede ser evaluada con base en una cinética tipo Arrhenius o Troe-Fall-Off según sea el caso de la reacción y se representan con el factor pre-exponencial (A), dependencia con la temperatura (b) y energía de activación (Ea).

2.11 $$\dot{\omega}_k = \sum_{i=1}^{L} \nu_{ki} \left(k_{Fi} \prod_{k}^{N} [\mathrm{Y}_k]^{\nu_{ki}^R} - k_{Ri} \prod_{k}^{N} [\mathrm{Y}_k]^{\nu_{ki}^P} \right)$$

2.12 $$\nu_{ki} = \nu_{ki}^P - \nu_{ki}^R$$

2.13 $$k_{Fi} = AT^b \exp\left(Ea / RT\right)$$

El tiempo de retardo a la ignición, corresponde al tiempo que tarda un combustible en alcanzar la máxima velocidad de reacción, cuando es ingresado a una cámara de combustión que tiene una temperatura superior a la temperatura a la cual se da la ignición. Experimental y numéricamente el tiempo de retardo a la ignición, se estima como el tiempo en el cual aparece el máximo de producción del radical OH ó como el punto en el cual se da la mayor liberación de calor.

Este tiempo de deflagración, está afectado por la temperatura de ingreso del combustible, a medida que esta temperatura es mayor que la temperatura de ignición, el tiempo de retardo a la ignición disminuye de manera exponencial, debido a que la carga energética necesaria para vencer la barrera de energía de reacción, se alcanza gracias al calor sensible entregado por la corriente.

2.3 Modelo para el análisis de sensibilidad

Las diferencias entre la cinética de combustión y oxicombustión, pueden explicarse realizando un análisis de sensibilidad sobre la variación de la concentración de especies de interés, respecto al comportamiento dinámico de cada reacción y delimitar así el camino por el cual se lleva a cabo el proceso de oxidación. Para esto, se propone que la dinámica de cada reacción depende únicamente de la cinética, como se muestra en la ecuación 2.8 y puede expresarse como la ecuación 2.14

2.14 $$\frac{dY_i}{dt} = F_i\left(Y_1,...,Y_s,\mathrm{k}_1,...,\mathrm{k}_s\right)$$

Donde Y_k y k_i son la fracción másica de la especie k y la constante cinética de la reacción i definida por la ecuación 2.13. Ahora, se desea conocer cómo cambia la dinámica de la composición de una especie respecto a una variación en la constante cinética de una reacción en particular con lo que se tiene la expresión (2.15)

2.15 $$\frac{\partial}{\partial k_r}\left(\frac{dY_i}{dt}\right)=\frac{\partial}{\partial k_r}F_i\left(Y_1,...,Y_s,\mathrm{k}_1,...,\mathrm{k}_s\right)$$

Aplicando regla de cadena y reordenando términos se llega a la siguiente expresión 2.16, en la cual se obtiene el cambio en el tiempo de la elasticidad de la composición de la especie i respecto a la constante cinética de la especie r.

2.16 $$\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial Y_i}{\partial k_r}\right)=\left(\frac{\partial F_i}{\partial k_r}\right)_{Y_i,k_{i\neq r}}=\sum_{n=1}^{s}\left\{\left(\frac{\partial F_i}{\partial Y_n}\right)_{y_i,k_{i\neq r}}\left(\frac{\partial Y_n}{\partial k_r}\right)_{k_{i\neq n}}\right\}$$

El sistema de ecuaciones representado por la ecuación 2.16 permite identificar cómo el comportamiento en la producción de una especie en particular se ve afectado por las reacciones que forman el mecanismo cinético global. Este factor $\left(\partial Y_i/\partial k_r\right)$ puede tomar valores positivos o negativos y representa que la fracción mol de la especie analizada incrementa o disminuye debido a la reacción que se escoja para analizar, sin que sea necesario que la especie participe directamente en esa reacción

2.4 Ecuaciones de conservación para llamas pre mezcladas

El modelo generalizado unidimensional para una llama plana de combustión pre mezclada de gas de síntesis, está caracterizado por las ecuaciones de continuidad, conservación de especies y balance de energía, expresado en función de la temperatura. Esta formulación, busca evaluar los cambios de concentración y temperatura a lo largo del perfil de la llama y con esto es posible conocer la dinámica del sistema. La descripción matemática de una llama laminar pre mezclada, esquematizada en la Figura 2.2 en la cual el combustible y el oxidante ingresan siempre premezclados, a una temperatura por debajo de la temperatura de ignición, se representa usando las ecuaciones de Navier Stokes en una dimensión bajo las siguientes consideraciones:

- Se consideran las especies presentes como un gas ideal.
- No existen fuerzas externas.
- Es una llama ambiental, por ende no hay cambios en la presión.
- El régimen hidrodinámico de la llama es laminar.
- No se consideran ondas de choque por lo que la energía cinética del flujo de gas es despreciable.
- Las alturas son muy bajas como para tomar en cuenta la energía potencial.
- El fenómeno reciproco a la difusión térmica (efecto duffort) es despreciado

Conservación de masa:

2.17 $$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho u}{\partial z} = 0$$

Conservación de especies:

2.18 $$\frac{\partial \rho Y_i}{\partial t} + \frac{\partial \rho u Y_i}{\partial z} = \omega_i - \frac{\partial J_i}{\partial z}$$

Conservación de energía:

2.19 $$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \left(\rho u C_p + \sum_i J_i C_{pi} \right) \frac{\partial T}{\partial z} = -\sum_i h_i \omega_i + \frac{\partial}{\partial z}\left(k \frac{\partial T}{\partial z} \right)$$

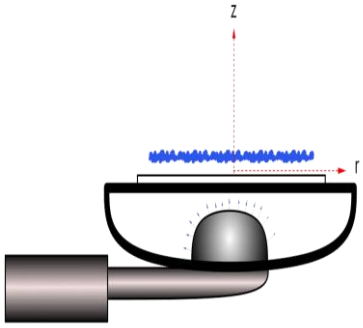


Figura 2.2. Esquema de una llama plana premezclada

Donde ρC_p corresponde al producto entre la densidad y la capacidad calorífica de la mezcla, los subíndices i simbolizan una especie en particular, en la ecuación 2.18 y 2.19 el término J_i representa el aporte de difusión de especies. Y el término k de la ecuación 2.19 corresponde a la conductividad térmica. La ecuación de momento, para este caso en

específico, no es preciso resolverla debido a que se admite que los cambios de presión generados en el perfil y los términos viscosos son despreciables (Poinsot & Veynante 2005).

2.20 $$\rho u = constante = \rho_1 s_L$$

Las Condiciones de frontera en z=0 del modelo de llama plana premezclada son:

2.21 $$\rho u Y_i + \left(\rho D_i \frac{\partial Y_i}{\partial z} \right) = 0$$

2.22 $$T = T_{z=0}$$

Y en Z=L los gradientes de composición y temperatura se admite que son iguales a cero.

2.23 $$\frac{\partial Y_i}{\partial z} = 0$$

2.24 $$\frac{\partial T}{\partial z} = 0$$

2.4.1 **Algoritmo para el cálculo de los límites de extinción**

Para calcular los límites de extinción y flamabilidad, se usó un algoritmo basado en la solución de estado estacionario de las ecuaciones que describen el comportamiento de la combustión pre mezclada. En este caso el modelo se alimenta del flujo másico de la pre mezcla, la temperatura inicial, el factor de equivalencia y la relación de inerte en el oxidante, con estos parámetros se calcula la solución de estado estacionario y esta simulación se convierte en el valor semilla para la siguiente simulación, de manera que en cada ciclo la simulación anterior sirve como condición inicial para encontrar la solución con el incremento del valor del parámetro.

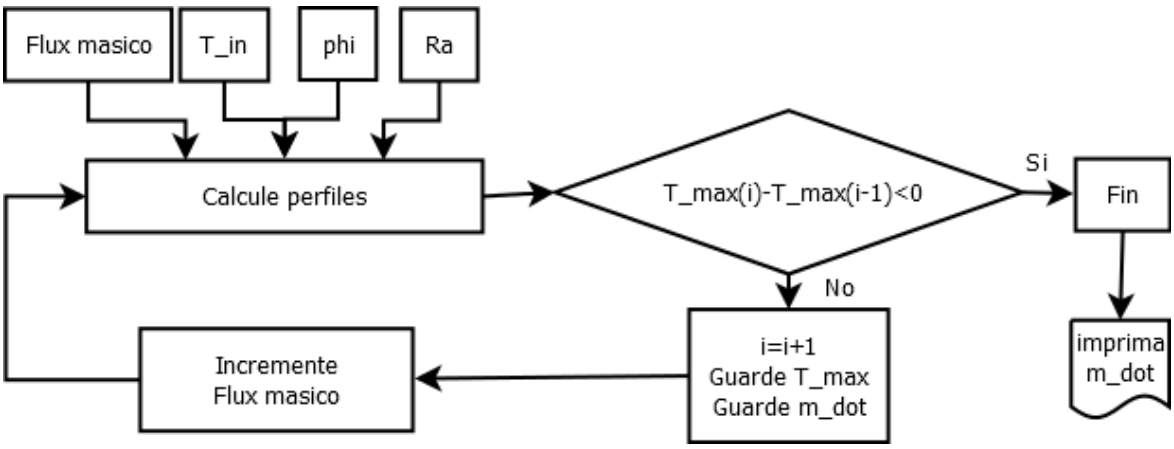


Figura 2.3 Representación del algoritmo para el cálculo de límites de extinción

La simulación se realizó en tanto la diferencia entre la temperatura máxima entre la simulación en curso y a simulación anterior, sea mayor que cero como se esquematiza en la Figura 2.3. Para estudiar el efecto en la variación de los parámetros de entrada como relación H2/CO, factor de equivalencia y relación de inerte en el oxidante, se usa este algoritmo como base de solución y se mapea para las diferentes variaciones del parámetro a estudiar, cabe resaltar que los parámetros son independientes entre sí en este caso de estudio.

2.4.2 **Solución en estado estacionario.**

Despreciando el término temporal del modelo antes planteado, es posible obtener soluciones analíticas, cuasi analíticas y numéricas en función del número de especies y reacciones químicas que se propongan.

Conservación de masa:

2.25 $$\frac{\partial \rho u}{\partial z} = 0$$

Conservación de especies:

2.26 $$\frac{\partial \rho u Y_i}{\partial z} = \omega_i - \frac{\partial J_i}{\partial z}$$

Conservación de energía:

2.27 $$\left(\rho u C_p + \sum_i J_i C_{pi}\right)\frac{\partial T}{\partial z} = -\sum_i h_i \omega_i + \frac{\partial}{\partial z}\left(k\frac{\partial T}{\partial z}\right)$$

Cuando se trabaja con un mecanismo cinético extendido, no es posible obtener una solución analítica sin entrar en simplificaciones de parámetros constantes entre otros, por lo tanto se recurre a una solución numérica del sistema de ecuaciones, usando métodos numéricos basados en diferencias finitas con refinamiento del enmallado. Sin embargo, encontrar soluciones numéricas que concuerden con una solución coherente físicamente hablando, depende en gran medida a la condición inicial con la que se comienza la simulación, pero cuando se tiene una gran cantidad de especies, inicializar correctamente cada una de ellas, se convierte en una tarea difícil, debido a que la baja linealidad y acoplamiento del sistema puede conducir a soluciones que no representan un estado físico real.

La solución de estas ecuaciones, se realizó usando la herramienta numérica desarrollada por (Goodwin et al. 2015) denominada Cantera 2.0. Este software resuelve el modelo antes mostrado en estado estacionario, partiendo de la solución en equilibrio químico como condición inicial para encontrar la solución, dicho software es de código abierto y permite ser usado como complemento para lenguajes de programación como C**,Python ,Fortran o Matlab.

2.4.3 **Velocidad de generación de calor.**

La generación de calor asociada a la condición exotérmica de las reacciones de oxidación de gas de síntesis, se puede estudiar usando el concepto de velocidad de generación de calor total, definido como el total de los aportes de la velocidad de la reacción i multiplicado por la entalpía de reacción evaluada a las condiciones de temperatura, presión y composición en un punto de análisis. A la medida de la velocidad de generación de calor, se le conoce como HRR por sus siglas en inglés (Heat Reléase Rate) expresada como la ecuación 2.28.

2.28 $$HRR[W/m^3] = \sum_{i=1}^{L} r_i \Delta H_{(rxn,i)} = \sum_{i=1}^{L}\left(k_{Fi}\prod_k^N [\mathrm{Y}_k]^{\nu_{ki}^R} - k_{Ri}\prod_k^N [\mathrm{Y}_k]^{\nu_{ki}^P}\right)\Delta H_{(rxn,i)}$$

Donde r_i es la velocidad neta de reacción expresada como la diferencia entre la cinética directa y la inversa en una reacción que se asume reversible, el término $\Delta H_{(rxn,i)}$ está

definido como la diferencia de la entalpía de productos menos la entalpía de reactivos evaluada a la temperatura de análisis. La velocidad de calor volumétrica está definida con base en el volumen total, esta totalización de la velocidad volumétrica de producción de calor, puede calcularse para cada una de las reacciones a lo largo del perfil de llama, este cálculo permite identificar aportes individuales de calor producido a lo largo de las zonas de reacción.

El modelo de tiempo de retardo a la ignición, permite el cálculo de HRR, tiempo a tiempo (total y para cada reacción, debido a que se conocen la temperatura y composiciones de todas las especies), obteniendo un perfil de avance en la velocidad volumétrica de generación de calor, este puede totalizarse como la integral en el tiempo de HRR obteniendo la energía liberada por volumen total y así es posible determinar el aporte de cada reacción.

2.29 $$THR_k\left[J/m^3\right] = \int r_k(t)\,\Delta H_k(t)\,dt$$

2.30 $$THR\left[J/m^3\right] = \sum_{k=1}^{n}\int r_k(t)\,\Delta H_k(t)\,dt$$

Para el caso del análisis de calor liberado por cada reacción en una llama plana premezclada en la distancia z, se obtiene el valor de HRR para cada reacción con la expresión 2.29. El calor total liberado a lo largo de la distancia puede expresarse como la integral de HRR lo largo de la distancia con lo que se obtiene la expresión 2.31

2.31 $$THR_{k,DISTANCIA}\left[Wm_{distancia}/m^3{}_{gas}\right] = \int r_k(z)\,\Delta H_k(z)\,dz$$

2.32 $$THR_{,DISTANCIA}\left[Wm_{distancia}/m^3{}_{gas}\right] = \sum_{k=1}^{n}\int r_k(z)\,\Delta H_k(z)\,dz$$

La suma del calor total liberado (Total Heat Release) Genera una expresión que cuantifica la velocidad volumétrica de producción de energía acumulada a lo largo de la distancia en estado estacionario por cada reacción y su aporte al total (ecuación 2.32).

3. Cinética química, mecanismo de reacción y sub mecanismo de estudio

3.1 Modelos cinéticos

En 1991 Yetter et al (YETTER et al. 1991b) realizó experimentos de oxidación de mezclas de H2/CO/H2O en un rango de temperatura entre 852 y 1138 K a una atmósfera de presión, con el objetivo de identificar la temperatura límite de explosividad para mezclas cercanas a la estequiometria además querían mostrar la relación entre la concentración de agua y la cinética de oxidación de monóxido de carbono. Con los datos reportados en su trabajo nació la necesidad de corroborar los trabajos existentes en cinética, puesto que no representaban correctamente sus mediciones, para esto propusieron un mecanismo para la oxidación de mezclas H2/CO/H2O que ha sido objeto de estudios en los siguientes años.

Los experimentos de combustión con gas de síntesis y el mecanismo cinético propuesto por Yetter(YETTER et al. 1991a) basado en reacciones elementales irreversibles y de equilibrio, presentes en la oxidación de CO e H2, fue corroborado y optimizado por Davis (Davis et al. 2005) usando una metodología de minimización de energía de gibbs, dando como resultado un esquema de reacción optimizado con 20 reacciones reversibles para la combustión de hidrógeno y 12 reacciones como un sub mecanismo para la combustión de monóxido de carbono.

En trabajos recientes sobre combustión de gas de síntesis en mezclas con gas natural para su uso industrial, es común ver el uso del mecanismo extendido GRI 3.0 (353 reacciones y 56 especies). Este ha mostrado una buena reproducibilidad de resultados experimentales (Zhang et al. 2014)(Burbano et al. 2011)(CARDONA et al. 2013), el mecanismo de oxidación de H_2 y CO del GRI 3.0 fue ajustado a los datos de oxidación CO-H_2-aire (20.8%-20.8%-58.4%), phi= 1.69, P = 1 atm, T(0) = 300 K tomados del trabajo de Mclean et al. (McLean et al. 1994). Sin embargo este mecanismo ha sido probado a

diferentes composiciones y presiones de operación ofreciendo confiabilidad en los resultados.

3.1.1 **Mecanismo de oxidación de H2-CO a partir del mecanismo GRI 3.0**

El mecanismo cinético para la oxidación de gases combustibles GRI 3.0 tiene 56 especies; sin embargo, para el problema específico en el cual se quiere analizar la estabilidad de la oxicombustión de mezclas de gas de síntesis es posible extraer del mecanismo GRI 3.0 el sub mecanismo de oxidación de hidrógeno y monóxido de carbono haciendo un filtrado por especies y reacciones involucradas en el proceso. Para lograrlo, fue necesario realizar una simulación de la combustión a contra flujo de gas con las concentraciones típicas usando el método de solución dado por Kee (Kee n.d.) e implementado en el software Cantera (Goodwin et al. 2015) en lenguaje de programación Python 2.7. Posteriormente este mecanismo fue filtrado con un algoritmo de búsqueda de especies de interés, esto permitió obtener un mecanismo reducido de 37 reacciones y 13 especies (H2, 'H', O, O2, OH, H2O, HO2, H2O2, C, CO, CH, CO_2, N2) con una reproducibilidad adecuada del problema.

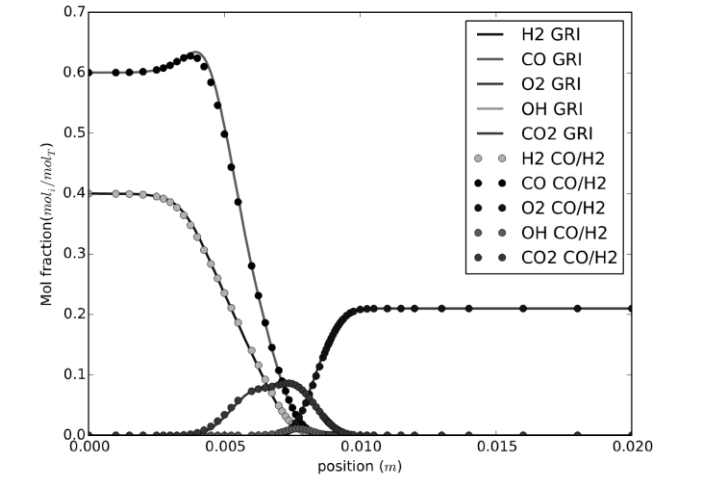


Figura 3.1 Comparación entre el mecanismo GRI 3.0 y el sub mecanismo CO/H2 del Perfil de composiciones para una llama en contraflujo no-premezclada

Figura 3.1 yFigura 3.2 se puede observar el perfil de composiciones de las especies representativas y la temperatura para la combustión de hidrógeno y monóxido de carbono 50/50. La línea continua fue calculada usando el mecanismo GRI. 3.0 (Gregory P. Smith, David M. Golden, Michael Frenklach, Nigel W. Moriarty, Boris Eiteneer, Mikhail

Goldenberg, C. Thomas Bowman, Ronald K. Hanson, Soonho Song, William C. Gardiner, Jr., Vitali V. Lissianski n.d.)y los puntos fueron calculados usando el sub mecanismo para la oxidación de H2/CO, de esta manera es posible ver que el comportamiento del mecanismo simplificado (37 reacciones y 13 especies) representa una solución numérica de la ecuación de masa y energía similar a la solución con el mecanismo de reacción extendido. Con esta extracción del sub mecanismo CO/H2 se logó disminuir el tiempo de cómputo sin perder representatividad en el proceso.

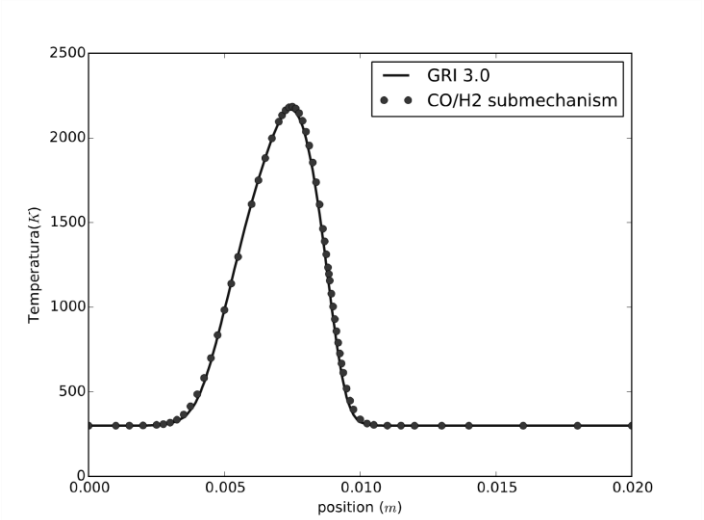


Figura 3.2: Comparación entre el mecanismo GRI 3.0 y el sub mecanismo CO/H2 del Perfil de temperatura para una llama en contraflujo premezclada

El sub mecanismo CO/H2 se presenta en la *Tabla 2*, en ésta se resumen las constantes cinéticas para las reacciones seleccionadas, estas reacciones pueden estar modeladas con el modelo de Arrhenius o Troe-fall-of propuesto por Troe (Troe 1998) que en esencia modifica la eficiencia de la reacción en función de la composición y presión del medio circulante.

Tabla 2 Sub mecanismo de oxidación de CO/H2

No	Reacción	Tipo	A	b	E
R1	2 O + M <=> O_2 + M	ThreeBody	1,20E+11	1	0
R2	H + O + M <=> OH + M	ThreeBody	5,00E+11	-1	0
R3	H_2 + O <=> H + OH	Elemental	3,87E+01	2,7	63

R4	$HO_2 + O <=> O_2 + OH$	Elemental	2,00E+10	0	0
R5	$H_2O_2 + O <=> HO_2 + OH$	Elemental	9,63E+03	2	4000
R6	$CO + O (+M) <=> CO_2 (+M)$	FallOff			
R7	$CO + O_2 <=> CO_2 + O$	Elemental	2,50E+09	0	47800
R8	$H + O_2 + M <=> HO_2 + M$	ThreeBody	2,80E+12	-0,86	0
R9	$H + 2\ O_2 <=> HO_2 + O_2$	Elemental	2,08E+13	-1,24	0
R10	$H + H_2O + O_2 <=> H_2O + HO_2$	Elemental	1,13E+13	-0,76	0
R11	$H + N_2 + O_2 <=> HO_2 + N_2$	Elemental	2,60E+13	-1,24	0
R12	**$H + O_2 <=> O + OH$**	Elemental	2,65E+13	-0,6707	17041
R13	$2\ H + M <=> H_2 + M$	ThreeBody	1,00E+12	-1,00	0
R14	$2\ H + H_2 <=> 2\ H_2$	Elemental	9,00E+10	-0,6	0
R15	$2\ H + H_2O <=> H_2 + H2O$	Elemental	6,00E+13	-1,25	0
R16	$CO_2 + 2\ H <=> CO_2 + H2$	Elemental	5,50E+14	-2	0
R17	$H + OH + M <=> H_2O + M$	ThreeBody	2,00E+16	-2	0
R18	$H + HO_2 <=> H_2O + O$	Elemental	3,97E+09	0	671
R19	$H + HO_2 <=> H_2 + O2$	Elemental	4,48E+10	0	1068
R20	$H + HO_2 <=> 2\ OH$	Elemental	8,40E+10	0	635
R21	$H + H_2O_2 <=> H_2 + HO_2$	Elemental	1,21E+04	2	5200
R22	$H + H_2O_2 <=> H_2O + OH$	Elemental	1,00E+10	0	3600
R23	$H2 + OH <=> H + H_2O$	Elemental	2,16E+05	1,51	3430
R24	$2\ OH (+M) <=> H_2O_2 (+M)$	FallOff			
R25	$2\ OH <=> H_2O + O$	Elemental	3,57E+01	2,4	-2110
R26	$HO_2 + OH <=> H_2O + O_2$	Elemental	1,45E+10	0	-500
R27	$H_2O_2 + OH <=> H_2O + HO_2$	Elemental	2,00E+09	0	427
R28	$H_2O_2 + OH <=> H_2O + HO_2$	Elemental	1,70E+15	0	29410
R29	$C + OH <=> CO + H$	Elemental	5,00E+10	0	0
R30	$CO + OH <=> CO_2 + H$	Elemental	4,76E+04	1,228	70
R31	$2\ HO_2 <=> H_2O_2 + O_2$	Elemental	1,30E+08	0	-1630
R32	$2\ HO_2 <=> H_2O_2 + O2$	Elemental	4,20E+11	0	12000
R33	$CO + HO_2 <=> CO_2 + OH$	Elemental	1,50E+11	0	23600
R34	$C + O_2 <=> CO + O$	Elemental	5,80E+10	0	576
R35	$HO_2 + OH <=> H_2O + O2$	Elemental	5,00E+12	0	17330

Mecanismos cinéticos similares han sido propuestos y validados en trabajos anteriores (Cuoci et al. 2007) (Kéromnès et al. 2013) usando la velocidad de combustión laminar como parámetro experimental, estas validaciones conllevan a que el mecanismo estudiado

puede separarse en el mecanismo de oxidación de hidrógeno y de monóxido de carbono, cada uno de estos complementado por el otro.

En la oxidación de hidrógeno es muy importante la relación que existe entre las reacciones **R11 [H + N_2 + O_2 ⇔ HO_2 + N_2]** y **R12 [H + O_2 ⇔ O + OH]**, la primera de ellas es una reacción endotérmica y la segunda es exotérmica, pero ambas compiten por el consumo de hidrógeno radical y oxígeno molecular(Davidson et al. 1996) para llevar a la producción de intermediarios de rompimiento de cadena o a intermediarios de terminación de cadena, según sea el caso.

En la oxidación de hidrógeno es muy importante la reacción de iniciación **R12**, en la cual se produce un radical OH responsable por la oxidación de CO a través de la reacción **R30 [CO + OH <=> CO_2 + H]**. Cuando la temperatura es inferior a 1000 K la reacción **R12 [H + O_2 <=> O + OH]** compite con la reacción de propagación **R11**, esta reduce el número de radicales que forma, reduciendo la posibilidad de formación de especies intermedias y la terminación de cadena. por otro lado, provee otra ruta para la oxidación del monóxido de carbono a través de la reacción **R33 [CO + HO2 <=> CO2 + OH]** (Sun et al. 2007)(Troe 1998).

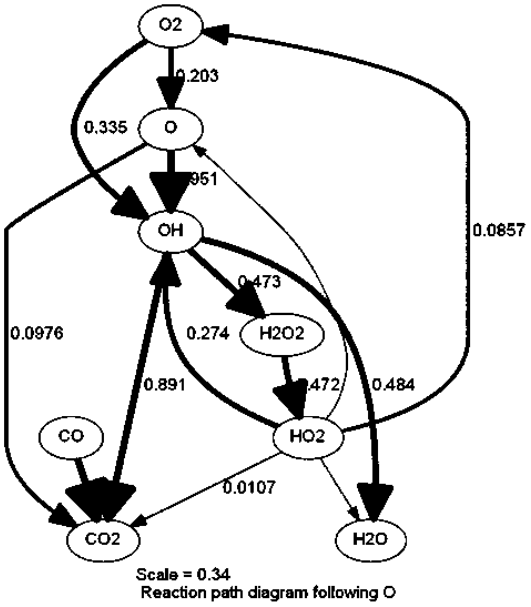


Figura 3.3 Diagrama de reacción siguiendo O

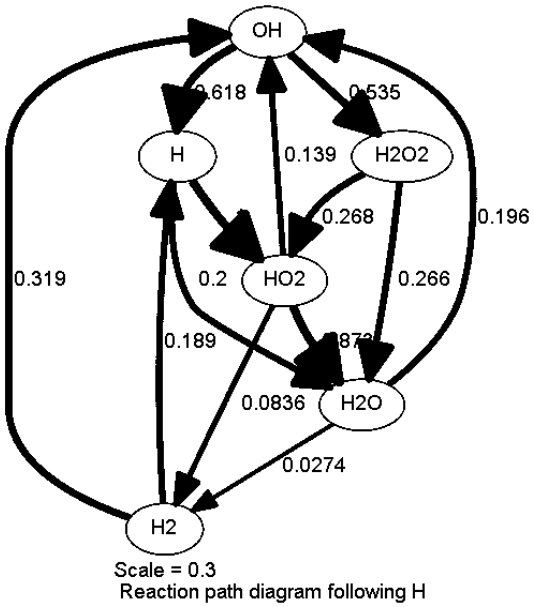


Figura 3.4 Diagrama de reacción siguiendo H

En atmósferas ricas en nitrógeno, la energía liberada no es absorbida por el nitrógeno presente como energía de vibraciones o de enlace, sino que se traduce en energía cinética de las moléculas, lo que se ve reflejado en un incremento de la temperatura del medio. Cuando se remplaza nitrógeno por CO2 la energía absorbida en forma de vibraciones moleculares genera una disminución en la energía cinética del gas y por ende de la temperatura del medio, este fenómeno permite la competencia entre las reacciones R11 y R12 generando cambios en la cinética del proceso.

Si se revisa un diagrama de reacción siguiendo las líneas de flujo en la transformación de oxígeno e hidrógeno (Figura 3.3 y Figura 3.4) identificada por la velocidad neta de producción, podemos ver que la oxidación de hidrógeno gaseoso es fuertemente influenciada por la formación del grupo hidroxilo pues este permite la formación de productos finales de reacción CO_2 y H_2O, así mismo el comportamiento de radicales de rápida formación y consumo como O propenden una rápida formación de radicales hidroxilo y consigo una oxidación completa del hidrógeno gaseoso.

3.1.2 Validación del modelo cinético usando la velocidad de combustión laminar

El modelo cinético fue validado usando datos de velocidad de deflagración laminar obtenidos de diferentes autores, quienes reportan la combustión de H_2/CO 50/50 en aire, a presión atmosférica y temperatura de entrada de 298.15 K bajo variaciones del factor de equivalencia. Los resultados de la velocidad de combustión laminar calculados se muestran en una línea continua en la Figura 3.5 en los cuales se comparan con los obtenidos por otros autores (Bouvet et al. 2011; Burbano et al. 2011; Dong et al. 2009; Kéromnès et al. 2013; Singh et al. 2012; Sun et al. 2007).

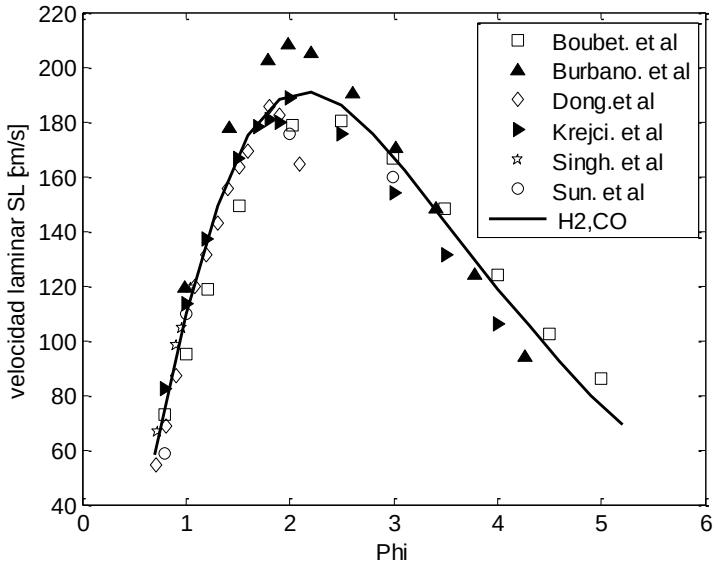


Figura 3.5 Velocidad de combustión laminar en función del factor de equivalencia, datos experimentales y resultados del modelo obtenido

En la figura 3.5 el eje x corresponde al factor de equivalencia definida por la ecuación 2.5 , esta expresión está directamente relacionada con la cantidad de aire existente para realizar la oxidación, así si este valor es inferior a uno entonces la oxidación se da un ambiente rico en oxígeno y si es mayor que uno se dá en un ambiente pobre en oxidante.

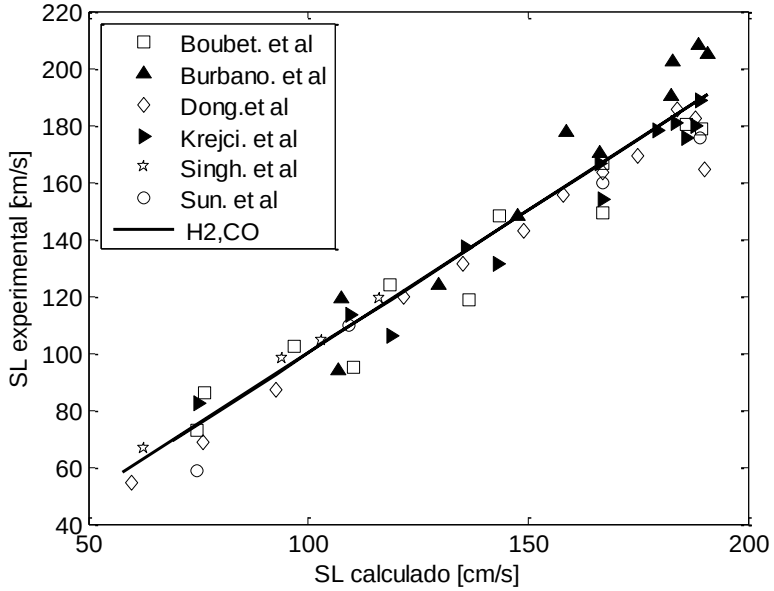


Figura 3.6 Correlación de datos experimentales con los resultados del modelo obtenido

Se puede apreciar que el modelo tiene un buen ajuste a bajas relaciones estequiométricas, a medida que el factor de equivalencia incrementa la dispersión de los datos es mayor. A

medida que se da un incremento en el factor de equivalencia la temperatura máxima obtenida se incrementa y esto genera desviaciones en el modelo cinético usado. En la

Figura 3.6 se puede observar la dispersión de los datos teóricos con respecto a los datos experimentales en esta se puede calcular un coeficiente de dispersión R^2 =0.943, lo cual se demuestra un ajuste aceptable de los datos experimentales con el modelo teórico.

3.2 Retardo a la ignición

El tiempo de retardo a la ignición definido en la sección 2.2, es una medida directa de la reactividad de una mezcla combustible oxidante, este parámetro está influenciado tanto por parámetros físicos como por parámetros propios a la química del proceso de oxidación y en general dependerá de la composición del combustible, el tipo de oxidante y el factor de equivalencia con la que se realice la pre mezcla.

El gas de síntesis tiene un grado de dilución que varía entre un 40% a un 60% en función del tipo de agente gasificante que se use en su producción, esta fracción del combustible compuesta por N_2, CO_2, y vapor de agua representa la fracción del combustible que no reacciona y que solo genera un gasto térmico. Si la fracción de diluyente en un combustible incrementa, ocurrirá un incremento en el retardo a la ignición, debido a que la energía producida es usada para calentar el diluyente y no para vencer la barrera energética de la reacción desencadenante.

En esta sección se comparan los tiempos de retardo a la ignición de gas de síntesis SY1 (ver composición en *Tabla 3*) en atmósferas de aire (AIR, 21%O_2/79%N_2) oxicombustión (OXI, 21%O_2/79%CO_2) y oxicombustión enriquecida (OXI30, 30%O_2/70%CO_2) además se estudió el efecto que tiene el contenido de CO_2, el factor de equivalencia y la relación H2/CO sobre el retardo a la ignición,

Tabla 3 composiciones molares de Gas de sintesis

Nombre	***$T_{Gasificación\ (K)}$***	***%CO***	***%CO_2***	***%H_2***	***%H_2O***	***%N_2***	***R $_{(H2/CO)}$***
SY1	1003	18,15	8,13	14,25	4,52	54,95	0,78

Las composiciones del gas de síntesis que se muestran en la *Tabla 3* fueron calculadas con el modelo de equilibrio de Baratieri (Baratieri et al. 2008). Para la gasificación de

carbón a diferentes temperaturas y corresponde con valores típicos de gasificación cuando estos no son reportados en base libre de nitrógeno.

3.2.1 Efecto del contenido de CO_2 en la corriente oxidante sobre el retardo a la ignición

El contenido de CO_2 en la corriente oxidante fue evaluado usando dos mezclas de oxidante, el primero OXI (21%O_2, 79%CO_2) y el segundo OXI-30 (30% O_2, 70%CO_2) y fueron comparadas con la combustión en aire AIR (21%O_2 79% N_2), para este estudio la pre mezcla fue calculada con un factor de equivalencia phi=1.2 a una temperatura de pre mezcla de 1000 K.

En la Figura 3.7 y Figura 3.8 se presenta el perfil Temperatura y de fracción mol de radicales OH, estos fueron calculados usando el modelo de reactor cero dimensional, adiabático de volumen constante presentado en la sección 2.2. En estas figuras se puede observar que el tiempo de retardo a la ignición incrementa con el contenido de CO_2 en el agente oxidante, esto se puede ver como el desplazamiento de los picos de producción de radicales OH o como el desplazamiento en el perfil de temperatura.

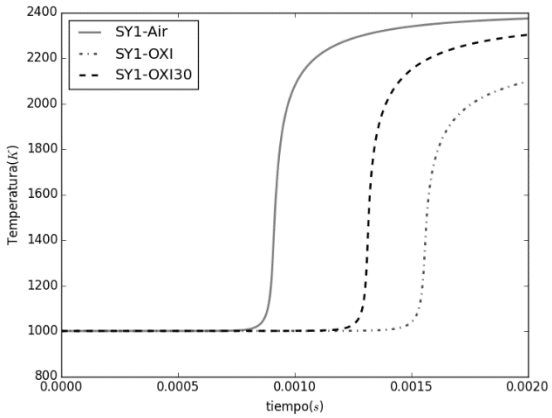


Figura 3.7. Perfiles de Temperatura para combustión AIR, Oxicombustión enriquecida OXI30 y Oxicombustión OXI

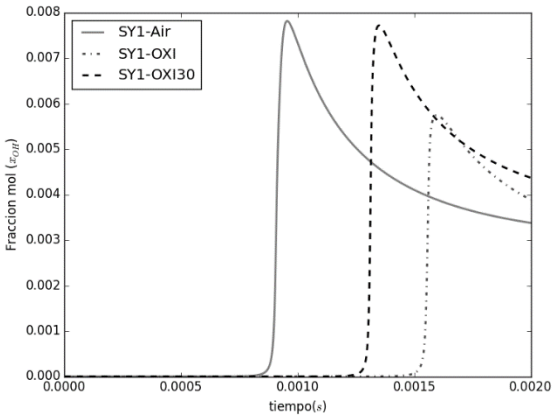


Figura 3.8 Perfil de fracción mol OH para combustión AIR, Oxicombustión enriquecida OXI30 y Oxicombustión OXI

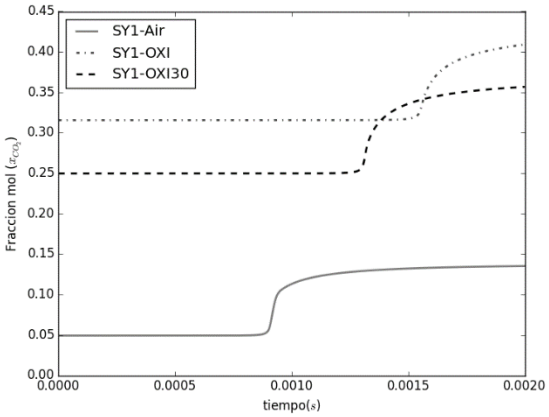


Figura 3.9. Perfil de fracción mol CO_2 para combustión AIR, Oxicombustión enriquecida OXI30 y Oxicombustión OXI

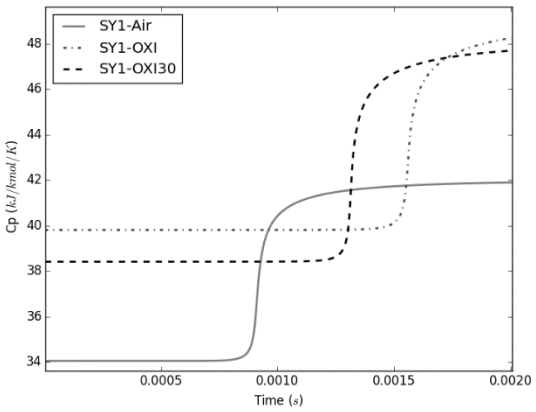


Figura 3.10. Variación de Cp de la mezcla para SY1-AIR, SY1-OXI y SY1-OXI30

En los perfiles de temperatura calculados se puede observar una disminución de la temperatura máxima alcanzada a medida que se incrementa el contenido de CO_2, esta disminución de temperatura responde al incremento de la capacidad calorífica de la mezcla como se puede apreciar en la Figura 3.9.

Cuando el proceso es llevado en ausencia de nitrógeno o este es reemplazado parcialmente por dióxido de carbono, la capacidad calorífica de la mezcla se incrementa, esto significa que el proceso comienza con una etapa de calentamiento que se extiende a medida que se incrementa la fracción de dióxido de carbono en la mezcla inicial. Una vez se alcance la energía necesaria para calentar los gases comienza la etapa de reacción, en esta etapa existen diferencias significativas por la masiva presencia del dióxido de carbono, estas pueden deberse principalmente a que reacciones como la R34 [$CO + HO_2 <=> CO_2 + OH$] se vea inhibida por el incremento en la composición de CO_2.

Para evaluar las diferencias termo cinéticas en función del contenido del CO_2 en cada una de la reacciones, se definió el Índice de Aporte Térmico (IAT) de cada reacción dado por la ecuación 3.1, con este es posible determinar el orden de importancia en el aporte calórico de cada reacción. En la Tabla 4 se resume el índice de aporte térmico para las principales reacciones que aportan energía en los casos de ignición de SY1 analizados.

3.1
$$IAT = -\frac{\int_{t_0}^{t} r_{net,i}\Delta h_i dt}{\sum_{i=1}^{ns}\int_{t_0}^{t} r_{net,i}\Delta h_i dt} = \frac{THR_k}{THR}$$

Tabla 4 Índice de aporte térmico para los tres casos estudiados.

SY1-AIR		**SY1-OXI**		**SY1-OXI30**	
Reacción	IAT	Reacción	IAT	Reacción	IAT
'H + OH + M <=> H_2O + M'	19%	'CO + OH <=> CO_2 + H'	14%	'CO + OH <=> CO_2 + H'	14%
'CO + OH <=> CO_2 + H'	16%	'H + H_2O + O2 <=> H_2O + HO_2'	14%	'H + H_2O + O2 <=> H_2O + HO_2'	14%
'H + H_2O + O_2 <=> H_2O + HO_2'	13%	'H + OH + M <=> H_2O + M'	12%	'H + O_2 + M <=> HO_2 + M'	13%
'H + HO_2 <=> 2 OH'	10%	'H + HO_2 <=> 2 OH'	11%	'H + HO_2 <=> 2 OH'	12%
'H_2 + OH <=> H + H_2O'	9%	'H_2 + OH <=> H + H2O'	11%	'H_2 + OH <=> H + H_2O'	12%
'H + N_2 + O2 <=> HO_2 + N_2'	8%	'H + O_2 + M <=> HO_2 + M'	11%	'H + OH + M <=> H_2O + M'	11%
'H + HO_2 <=> H_2 + O_2'	7%				
-494467.459 Joule/m^3	100%	-472918.110 Joule/m^3	100%	-544719.318 Joule/m^3	100%

La energía liberada en las reacciones involucradas disminuye cuando se remplaza el nitrógeno del oxidante por dióxido de carbono, debido a que la presencia de nitrógeno en la mezcla favorece la formación de agua a partir de radicales OH y H con la reacción R17, esta reacción en la combustión en aire es la responsable del 19% de la energía liberada Por otra parte la formación final de dióxido de carbono es la responsable del 16% de la energía liberada a partir de la reacción R31.

Cuando en la atmósfera oxidante el N_2 es reemplazado por CO_2 la reacciones **R31 [CO + OH <=> CO_2 + H]**, **R10 [H + H_2O + O_2 <=> H_2O + HO_2]** y **R17 [H + OH + M <=> H_2O + M]** generan la mayor cantidad de energía, a diferencia de la combustión en aire, la producción de dióxido de carbono se ve favorecida por encima de la producción de agua, incluso el mecanismo de generación de calor a través de la producción de agua no se da través de la reacción de tres cuerpos R17 sino a través de la reacción **R10 ['H + H_2O + O_2 <=> H_2O + HO_2']**

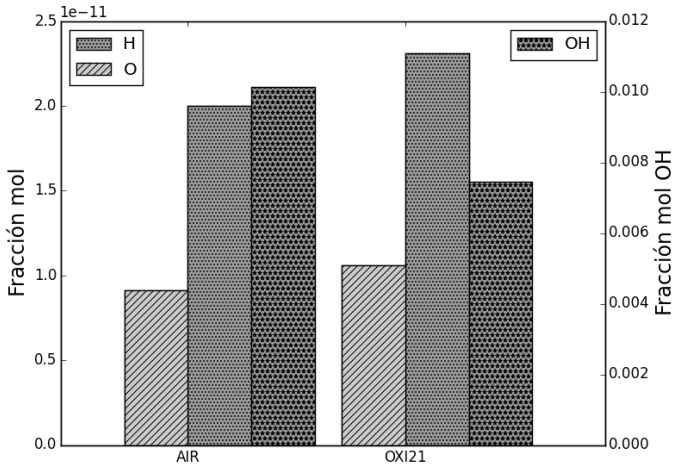


Figura 3.11 Comparación de la generación de radicales en condiciones de combustión tradicional y oxicombustión

Para el caso en oxicombustión en el que el contenido de oxígeno se incrementa el aporte calórico de las reacciones es mucho mayor. Esto se da por la disminución de la interferencia en las reacciones R10 y R17 y también por la disminución de radicales OH formados en el tiempo de retardo a la ignición si se compara con la combustión tradicional, como se puede apreciar en la Figura 3.11, lo que implica que la formación de radicales O y H se incrementen debido a que la reactividad química es menor, la distribución de productos en el tiempo de deflagración esta favorecida hacia productos intermedios y no hacia productos finales H_2O y CO_2

3.2.2 Efecto del factor de equivalencia sobre el retardo a la ignición.

Este análisis se llevó a cabo usando el modelo descrito de reactor cero dimensional, de volumen constante y adiabático, descrito anteriormente, las composiciones en pre mezcla se calcularon como funciones dependientes del factor de equivalencia con las siguientes expresiones

3.2 $$n_{H2} = X_{H2,SY1} Phi$$

3.3 $$n_{CO} = X_{CO,SY1} Phi$$

3.4 $$n_{O2} = 0.5\left(X_{H2,SY1} + X_{CO,SY1} \right)$$

3.5 $$n_{CO2} = X_{CO2,SY1} Phi + Ra_{CO2} n_{O2}$$

3.6 $$n_{N2} = X_{N2,SY1} Phi + Ra_{N2} n_{O2}$$

Realizando una variación del factor de equivalencia desde 0.6 hasta 2.1, se obtuvieron los perfiles correspondientes al tiempo de retardo a la ignición, para las condiciones de combustión de gas de síntesis en aire (AIR), en oxicombustión (OXI) y oxicombustión enriquecida (OXI30). En la Figura 3.12 se presentan los resultados de estas simulaciones.

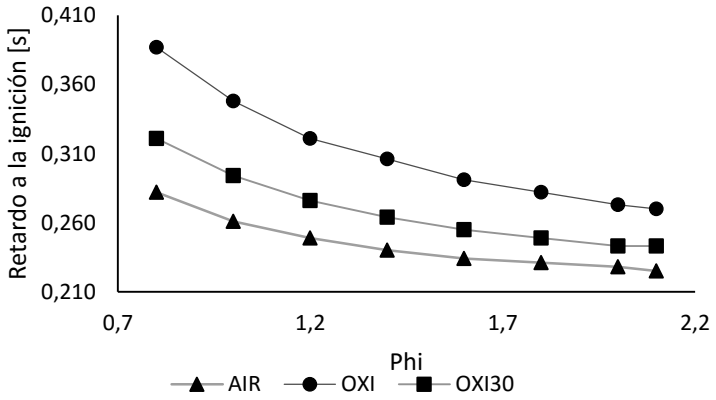


Figura 3.12 Retraso a la ignición en función del factor de equivalencia, para SY!-AIR, SY1-OXI y SY1OXI30

El tiempo de retardo a la ignición es definido como el tiempo que tarda una mezcla combustible/oxidante en reaccionar cuando entra a una cámara de combustión a una temperatura por encima de la temperatura de ignición, este retardo depende principalmente de la temperatura de pre mezcla, la presión y composición del gas, y es medido como el tiempo en el que la producción de radicales OH es máxima.

En la Figura 3.12 se puede observar que al pasar de una combustión pobre en combustible a una combustión rica en combustible, el retardo a la ignición disminuye debido a que el calor liberado por la reacción es aprovechado para calentar una menor cantidad de gases inertes en menor tiempo esto facilita que la energía necesaria para comenzar las reacciones de propagación se den en menor tiempo acelerando así el proceso de combustión.

3.2.3 **Efecto de la relación H_2/CO sobre el retardo a la ignición.**

Para cuantificar el efecto de la relación H_2/CO se realizaron variaciones sobre la composición del gas SY1 conservando el mismo grado de dilución en todas las muestras. Las variaciones en la composición fueron calculadas usando las ecuaciones (3.7 y 3.8)

3.7 $$n_{H_2} = \alpha\left(n_{H_2SY1} + n_{CO,SY1}\right)$$

3.8 $$n_{CO} = \left(1-\alpha\right)\left(n_{H_2SY1} + n_{CO,SY1}\right)$$

En las expresiones anteriores (ecuaciones 3.7 y 3.8), alfa es un valor entre cero y uno que permite realizar la variación de la composición de hidrógeno y monóxido de carbono sin modificar el grado de dilución, de esta manera las variaciones en el tiempo de retardo a la ignición calculado serán causadas por la proporción H_2/CO que se dé.

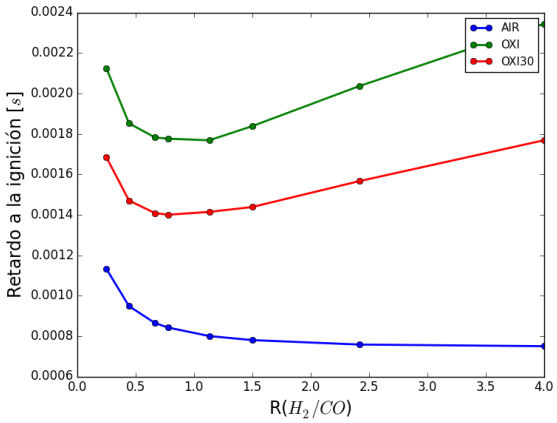


Figura 3.13 Efecto de la relación H2/CO sobre el retardo a la ignición

En la Figura 3.13, se puede observar el tiempo de retardo a la ignición calculado como función de la relación H_2/CO, y se aprecia que la combustión de gas de síntesis en aire tiene una evidente disminución en el tiempo de retardo a la ignición, producto del incremento en la reactividad y en el poder calorífico del gas. Sin embargo, cuando el nitrógeno del oxidante se sustituye con CO_2 se presenta un comportamiento atípico, existe un mínimo en el tiempo de retardo a la ignición, este punto está caracterizado principalmente por cambios en la cinética de la oxidación del gas de síntesis.

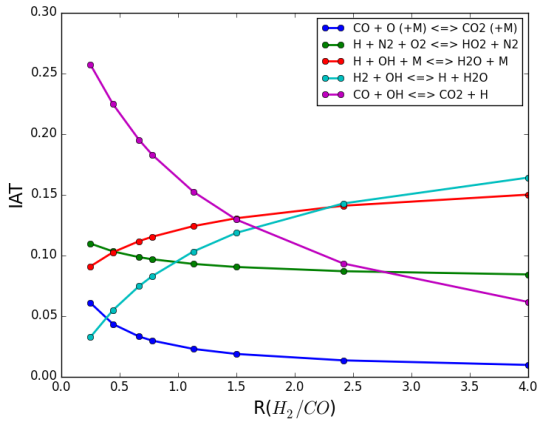


Figura 3.14 Índice de aporte térmico para SY1-AIR

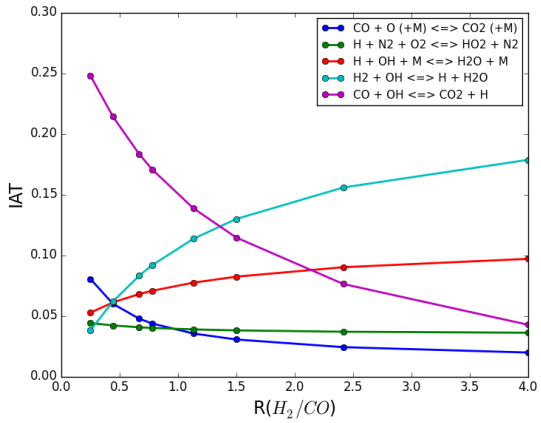


Figura 3.15 Índice de aporte térmico para SY1-OXI30

Para evaluar los cambios existentes en la cinética se graficó el índice de aporte térmico de cada reacción (IAT ecuación 3.1), para el caso de la combustión de gas de síntesis en aire (composiciones calculadas a partir de SY1) los resultados se muestran en la Figura 3.14, en esta se puede apreciar el IAT para cinco reacciones que mostraron ser sensibles a cambios en la relación H_2/CO. El aporte térmico de la reacción **[CO+OH<=> CO_2+H]** disminuye a medida que la relación H_2/CO incrementa esto se debe a la disminución en la presión parcial de monóxido.

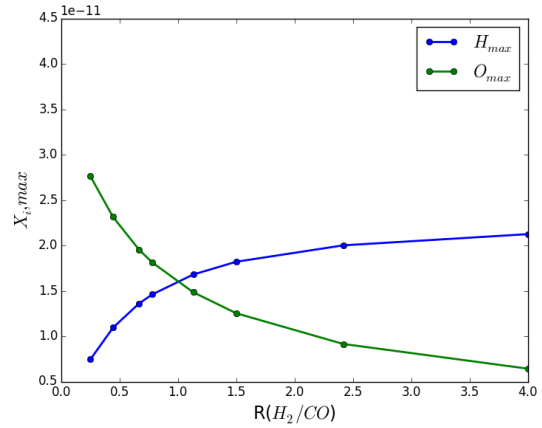


Figura 3.16 Fracción mol de radical hidrógeno y radical oxígeno vs relación H_2/CO para la combustión en aire (21%O_2,79%N_2)

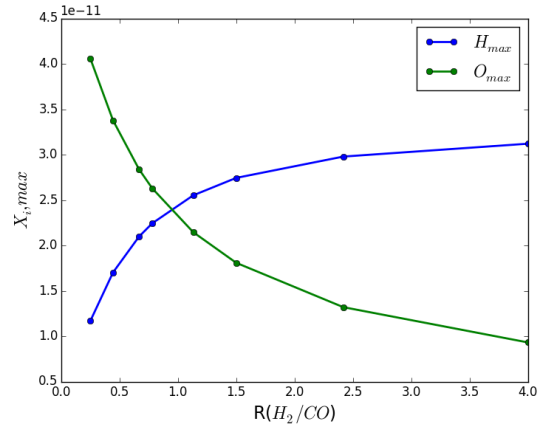


Figura 3.17 Fracción mol de radical hidrógeno y radical oxígeno vs relación H_2/CO para la oxicombustión (21%O_2,79%CO_2)

Sin embargo, la producción de radicales hidrógeno se favorece producto del incremento en la concentración de hidrógeno gaseoso y la reacción **[H2+OH<=> H+H2O],** Como se

mostró en la Figura 3.11 la cantidad de radicales OH es mayor cuando la combustión se lleva a cabo en atmósfera rica en nitrógeno, esto significa un incremento en la velocidad de formación de productos finales y no de radicales intermedios (evaluados en el tiempo de retardo a la ignición).

En la Figura 3.16 y Figura 3.17 se muestra la fracción mol de radicales H y O evaluada en el tiempo de retardo a la ignición para el caso de combustión tradicional y oxicombustión, se puede apreciar que la fracción de radicales es menor en el caso de combustión tradicional, esto se debe en principal medida a la alta formación de radicales OH que favorecen la producción de H_2O y CO_2.

Por otra parte, la reacción **[H + N_2 + O_2 <=> HO_2 + N_2]** en condiciones de oxicombustión Aporta menos del 5% de la energía liberada en la reacción en comparación con la combustión tradicional en donde es cercana al 10%. Además, en ambos casos el índice de aporte térmico de esta reacción disminuye al incrementar la relación H_2/CO, esto puede atribuirse al incremento en el poder calorífico de la mezcla, que se ve reflejado en altas temperaturas que favorecen la producción de radicales OH producto de la reacción endotérmica competitiva [**H + O_2 <=> OH + O**].

3.2.4 Análisis de sensibilidad en condiciones de combustión y oxicombustión

El análisis de sensibilidad se realizó evaluando la respuesta de una especie específica frente al comportamiento de la cinética de cada reacción para determinar si esa reacción favorece o perjudica la formación del compuesto, esta sensibilidad fue calculada usando el modelo descrito en el capítulo anterior. Llevando a cabo el análisis a diferentes condiciones es posible encontrar el efecto de la variable de interés sobre la reactividad del proceso. Para este caso en específico se evaluó la sensibilidad a cuatro especies OH, H2O2, CO y H2 cambiando el tipo de atmósfera oxidante para determinar el efecto que tiene el incremento de dióxido de carbono en la composición del oxidante.

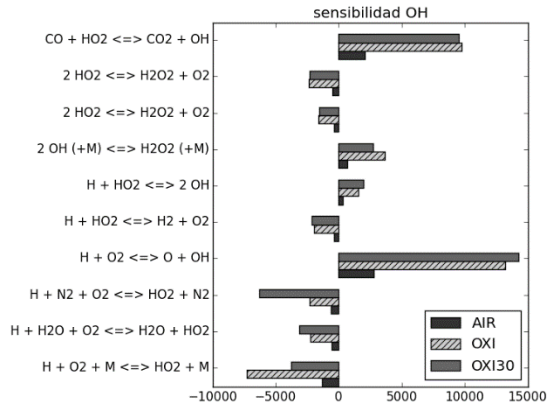


Figura 3.18 Análisis de sensibilidad de radicales en combustión SY1 con 21%O2 y 79%N2 con Phi=1.2

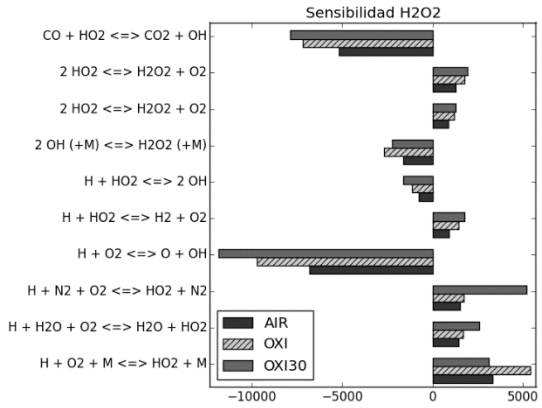


Figura 3.19: Análisis de sensibilidad de radicales en combustión SY1con 21%O2 y 79%N2 con Phi=1.2

En la Figura 3.18 y Figura 3.19 se muestra el comportamiento del análisis de sensibilidad a dos especies de interés en combustión, el radical OH y el radical H2O2. Su producción se ve afectada principalmente por la reacción R.34 [CO+H2O⇔CO_2 +OH] y por R.12 [H+O2⇔O+OH] en estas figuras podemos ver que para ambos radicales la sensibilidad se incrementa notablemente cuando se retira el N2 del oxidante y se cambia por CO_2,

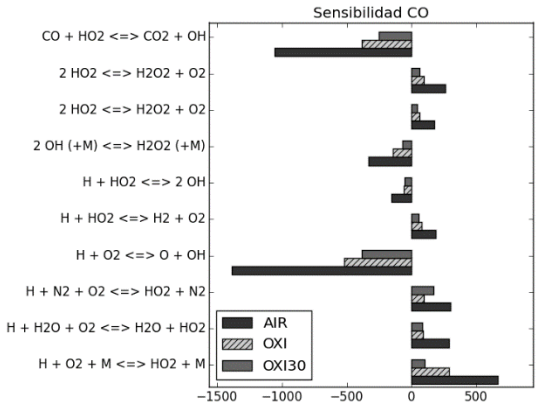


Figura 3.20: Análisis de sensibilidad de CO en combustión SY1 con 21%O2 y 79%N2 con Phi=1.2

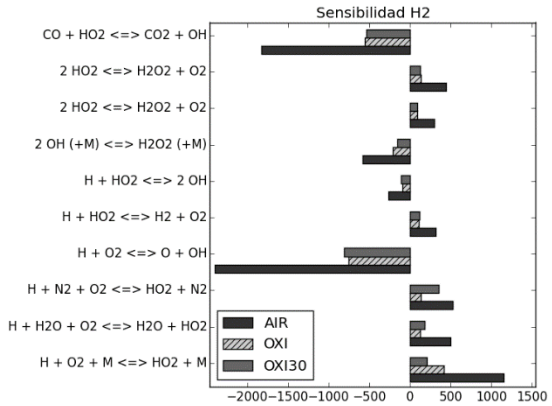


Figura 3.21 Análisis de sensibilidad de H2 en combustión SY1 con 21%O2 y 79%N2 con Phi=1.2

Por otro lado en las Figura 3.20 y Figura 3.21 correspondientes al análisis de sensibilidad de hidrógeno y monóxido de carbono se puede observar que al incrementar el contenido de dióxido de carbono en la atmósfera se obtiene una disminución de la sensibilidad esto significa que las reacciones R.34 y R.12 en presencia de CO_2 retrasan el consumo de los

reactivos. Basados principalmente en el desplazamiento del equilibrio químico de la reacción R.34

Otra reacción de interés en el análisis es R.11 [$H+N_2+O_2 \Leftrightarrow HO_2+N_2$], la cual fue previamente estudiada por Kéromnès en 2013 (Kéromnès et al. 2013) debido que disminuye la reactividad en condiciones pobres por una competencia entre la generación de H_2O y OH a partir de HO_2, se encontró que la presencia de CO_2 en la atmósfera retarda el consumo tanto de hidrógeno y monóxido de carbono además de la disminución en la producción de OH. Esta reacción de propagación de cadena controla la etapa de formación de HO_2 que tiene reacciones competitivas que consumen o producen OH.

4. Características de la oxicombustión de gas de síntesis

En este capítulo, se presentan las características de la oxicombustión de gas de síntesis, tomando como referente el proceso tradicional de oxidación en atmósferas ricas en nitrógeno. El análisis desarrollado, pretende ilustrar sobre el concepto de aporte calórico de cada reacción, esto permite estudiar tanto la cinética como los proceso de transporte involucrados en el fenómeno de extinción de llama.

4.1 Perfil unidimensional de llamas premezcladas de gas de síntesis

El modelo de llama plana unidimensional descrito por las ecuaciones (2.16) a (2.23), con solución en estado estacionario, es presentado en esta sección a fin de realizar un análisis de las principales características de la llama y su reactividad, utilizando el índice de aporte térmico como comparación entre la combustión en aire y las atmósferas enriquecidas en dióxido de carbono.

4.1.1 Caracterización del perfil de llama: temperaturas, composiciones y aportes energéticos por reacción

La solución del modelo en estado estacionario, describe el comportamiento estacionario de una llama unidimensional, en la cual pueden distinguirse tres zonas (zona de precalentamiento, zona reactiva y zona de disipación de calor). Cada una de estas zonas tiene características especiales definidas tanto por la cinética como por la transferencia de calor (J. Warnatz, Ulrich Maas 2010).

En la zona de precalentamiento predomina la generación de reacciones de iniciación, estas comprenden la producción de radicales y reacciones de desintegración molecular. En la zona de reacción, la influencia de cinética y transferencia de masa son muy importantes y

se caracteriza por el consumo de los radicales elementales y el rompimiento secundario de especies reactivas asociadas a la formación de productos como dióxido de carbono y agua. La última zona, corresponde a una zona de disipación de calor y de especies, predominada por la transferencia de masa.

Para identificar estas zonas, se hace necesario encontrar el calor disipado por unidad de volumen, HRR por sus siglas en inglés (Heat Release Rate), con este es posible identificar las zonas antes mencionadas. En la zona de precalentamiento la cantidad de calor producida es muy poca y está dominada por el aporte de energía del medio al gas combustible. En la zona de reacción las reacciones exotérmicas son responsables del incremento de la temperatura.

En la Figura 4.1 se puede ver el perfil de temperatura y de calor generado por unidad de volumen para la combustión de gas de síntesis SY1 en aire, con temperatura de entrada de 300 K y un factor de equivalencia de 0.8. En esta figura se demarcan cualitativamente las zonas existentes.

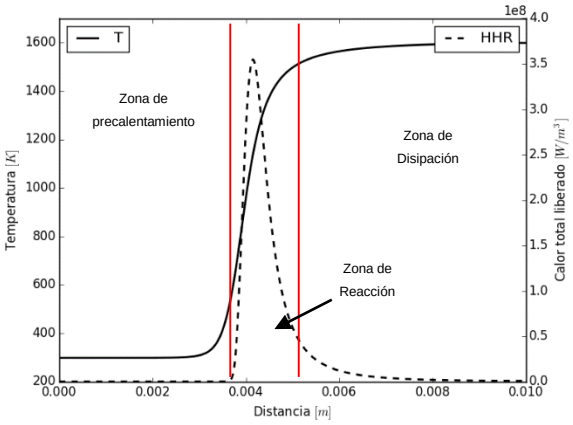


Figura 4.1. Perfil de temperatura y velocidad de liberación de calor para la combustión de singas SY1-AIR Phi=0.8 T1=300K

En la Figura 4.2 y Figura 4.3, se observan los perfiles de las composiciones de las especies de reactivos, productos y radicales de interés. En estas figuras todo el hidrógeno y el monóxido de carbono son consumidos, debido a que existe un exceso de oxidante; sin embargo, el hidrógeno es consumido en su totalidad a una menor distancia desde la entrada de los gases, esto se debe a que posee una mayor reactividad frente al monóxido de carbono.

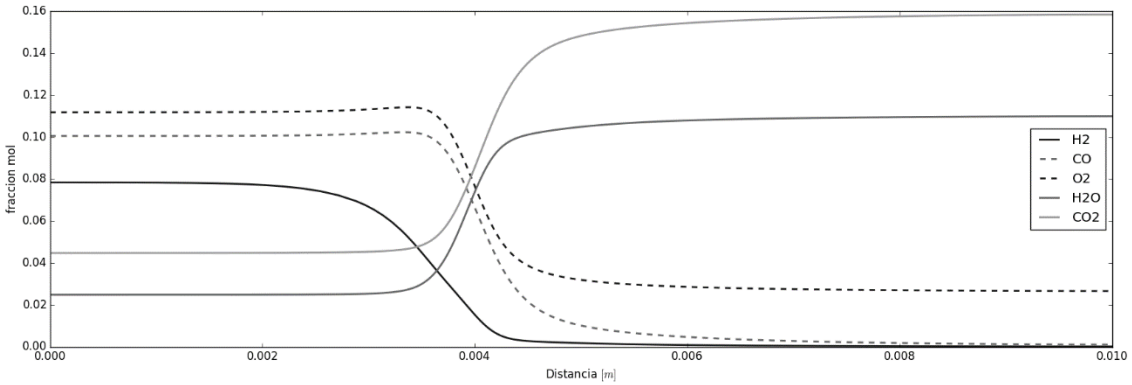


Figura 4.2: Composición de especies principales para combustión de gas de síntesis SY1-AIR PHI=0.8 T1=300

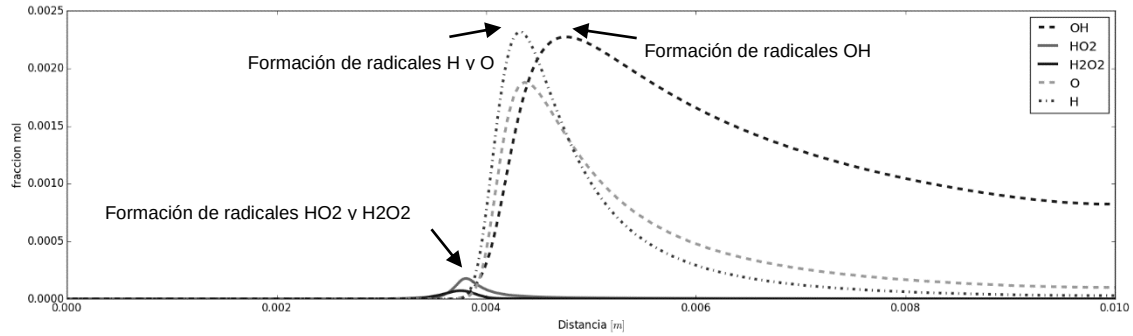


Figura 4.3: Composición de radicales para combustión de gas de síntesis SY1-AIR PHI=0.8 T1=300

En la Figura 4.3, se observa que los picos de aparición de los radicales más importantes no ocurren a la misma distancia desde la entrada del quemador, esto concuerda con la descripción de la dinámica de la reacción, en la que inicialmente se da la formación de radicales moleculares, luego las reacciones de formación de radicales moleculares dan paso a formación de radicales de terminación de cadena como lo es el radical hidroxilo (OH). El porcentaje volumétrico de estas especies en la mezcla final no supera el 0.3%, pero son radicales necesarios para permitir que la reacción de oxidación se lleve a cabo.

En la Figura 4.4, se ilustró el perfil de calor generado por cada reacción a lo largo de la distancia, a fin de investigar el comportamiento de la cinética e identificar cuáles de las reacciones aportan en mayor o menor medida a la generación de calor y propician la

oxidación de hidrógeno y monóxido de carbono. En este caso, solo se graficaron las reacciones de mayor aporte térmico.

Para cuantificar la totalidad de la velocidad de liberación de calor y la proporción del calor generado por una reacción en específico, se realizó un índice de aporte térmico espacial, expresado como la velocidad de liberación de calor por una reacción a lo largo del perfil de llama comparado con el total aportado por las reacciones involucradas.

4.1
$$IAT_z = -\frac{\int_{t_0}^{t} r_{net,i}\Delta h_i dz}{\sum_{i=1}^{ns}\int_{t_0}^{t} r_{net,i}\Delta h_i dz} = \frac{THR_{k,z}}{THR_z}$$

Usando el IATe se obtiene la Figura 4.5. En esta se puede observar que las reacciones que mayor cantidad de energía aporta al total de la energía generada, son las reacciones de terminación de cadena **[CO+OH⇔ CO_2+H]** y **[H+H_2O+O_2⇔H_2O+HO_2].** La presencia de nitrógeno, tanto en el gas combustible como en el oxidante, favorecen la reacción de tres cuerpos que produce el radical HO_2 **[H+N_2+O_2⇔HO_2+N_2]** y por medio de la formación de este radical, se logra tener una mayor conversión de hidrógeno y monóxido de carbono.

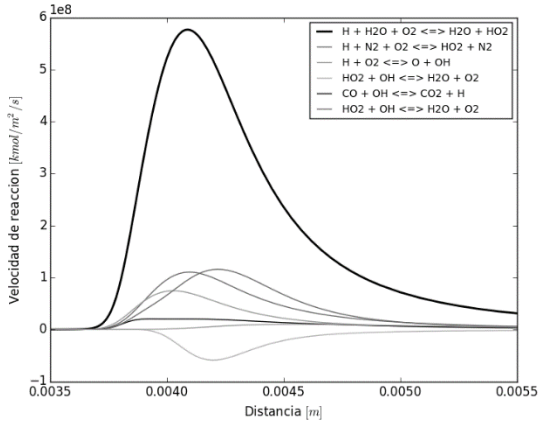


Figura 4.4 Velocidad de reaccion de las principales reacciones a lo largo de la distancia para el caso de SY1 en aire.

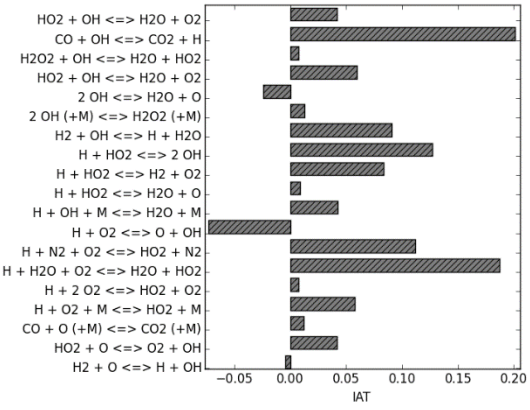


Figura 4.5 Indice de aporte termico de SY1 en aire

Las reacciones de producción de OH son endotérmicas y representan un consumo aproximado del 7% de la energía generada, al igual que la producción de agua a partir de los radicales OH y son competitivas en la formación de especies radicales, por otra parte las reacciones de oxidación de monóxido de carbono usando oxigeno radical tienen un

aporte de energía menor al que se obtiene de la oxidación usando radicales OH, por ende si la velocidad de producción de radicales OH se ve afectada por la presencia de un factor externo, entonces ocurrirá un retardo en la velocidad de combustión.

4.1.2 Efecto de la relación H_2/CO sobre la energía liberada en atmósferas oxidantes ricas en CO_2

Uno de los parámetros de interés para el control de la gasificación y por ende para la combustión de gas de síntesis, es la relación H_2/CO. En condiciones de gasificación atmosférica, sin procesos previos de enriquecimiento, la relación H_2/CO oscila entre 0.25 hasta 2.33 y en casos con tecnología a alta presión o combinado con equipos para WGS la relación puede llegar a ser del orden de cuatro. En la Figura 4.6, se ilustra el calor generado por unidad de volumen a lo largo del perfil de llama, y se observa que la cantidad de calor generado incrementa con el contenido de hidrógeno presente en la muestra de gas.

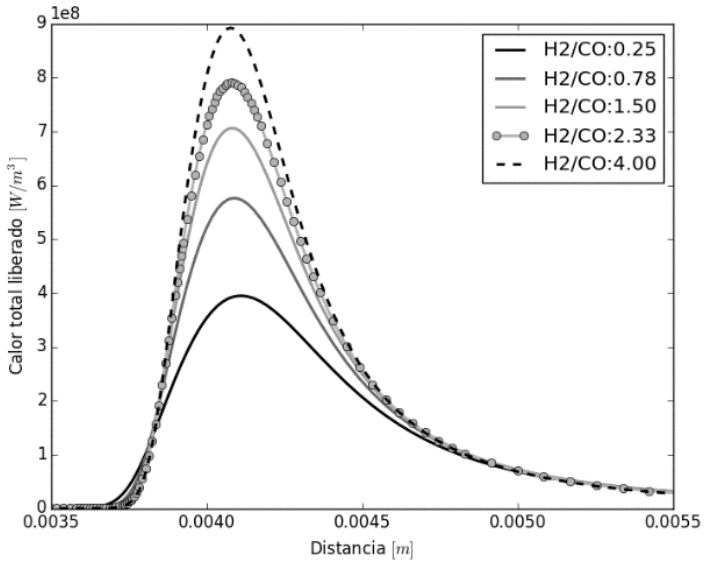
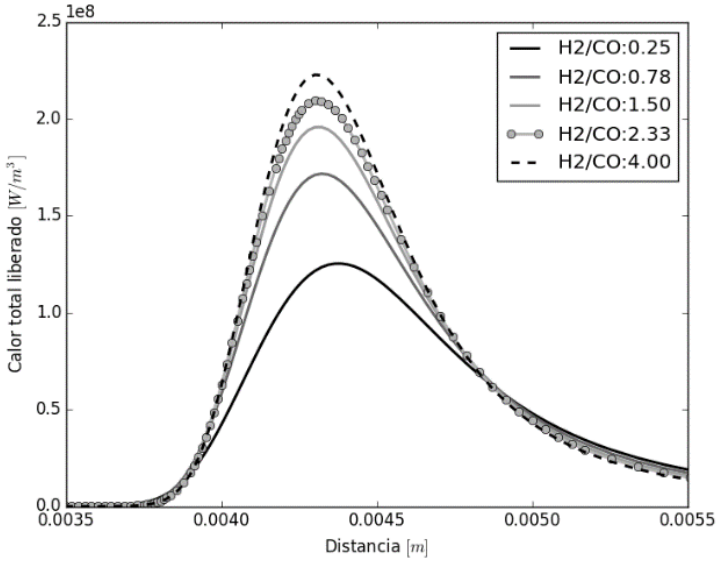


Figura 4.6 Velocidad de generacion de calor para variaciones en la relación H2/CO, manteniendo el grado de dilucion SY1-OXI

Por otra parte, cuando se sustituye el nitrógeno del oxidante y se cambia por CO_2 en la misma proporción, la tendencia se mantiene pero la cantidad de calor generada es relativamente menor (Figura 4.6), esto es debido al incremento de la capacidad calorífica de la mezcla y la inhibición de la cinética antes descrita. De esta manera si se incrementa

el contenido de oxígeno en la mezcla oxidante y se reduce el contenido de CO_2, la cinética de las reacciones exotérmicas se incrementa y la capacidad calorífica de la pre mezcla disminuye, por ende, se logra liberar una mayor cantidad de energía. Esto se puede observar en la Figura 4.7.



.

Figura 4.7 Velocidad de generacion de calor para variaciones en la relación H_2/CO, manteniendo el grado de dilucion SY1-OXI

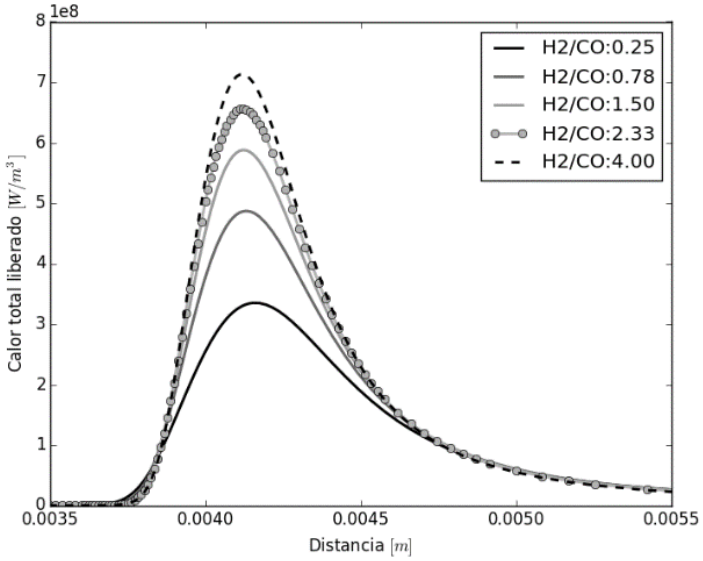


Figura 4.8 Velocidad de generacion de calor para variaciones en la relación H_2/CO, manteniendo el grado de dilucion SY1-OXI30

Por otra parte, al aumentar el oxígeno en el oxidante (un 9%) la cantidad de calor liberada se incrementa notablemente, en este caso el oxígeno favorece la producción de radicales

OH en la etapa de calentamiento, lo que permite la formación de productos y liberación de calor por cuenta de las reacciones exotérmicas.

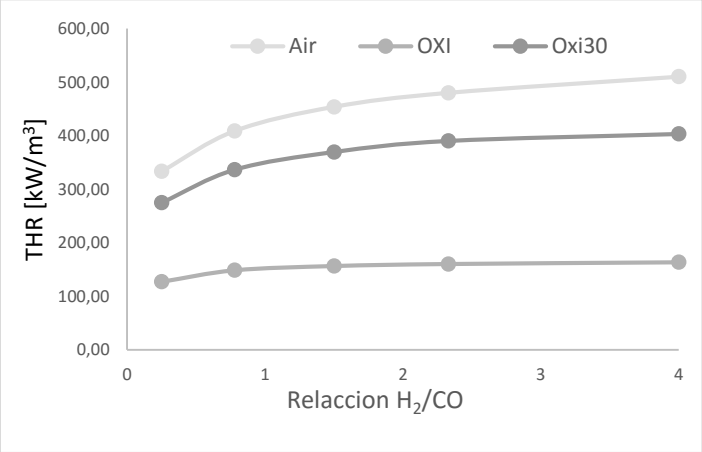


Figura 4.9 Calor generado kW/m^3 a diferentes condiciones de combustion y variando la relacion H_2/CO

A fin de comparar el efecto de la relación de H_2/CO sobre el calor generado, se calculó la velocidad total de liberación de calor (THRz definido por la ecuación 2.32). En la Figura 4.9, se muestra el resultado de este análisis y puede observarse que el incremento de la relación H_2/CO favorece en todos los casos la generación de calor debido a que la reactividad de hidrógeno es superior a la de monóxido de carbono. Sin embargo un cambio equimolar de nitrógeno por dióxido de carbono genera una disminución en el calor que se produce

4.1.3 **Efecto del %CO_2 en oxidante sobre calor total liberado**

La energía generada es función de la velocidad a la cual las reacciones endotérmicas y exotérmicas ocurren en el frente de combustión, esta velocidad se ve influenciada por la cantidad de dióxido de carbono presente en la atmósfera, debido a que las reacciones reversibles implicadas en la formación de este compuesto se ven desplazadas hacia los reactivos y disminuyen la cantidad de energía generada. Esta energía generada, es cuantificada como la entalpía de cada reacción a las condiciones dadas en una posición específica (Temperatura y composición) a lo largo del perfil de llama, multiplicada por la velocidad de la reacción i (expresada con una ley de velocidad elemental). Para este caso

se tienen 37 reacciones, algunas de ellas endotérmicas y otras exotérmicas que aportan en conjunto a la generación total de calor.

En la Figura 4.10 y Figura 4.11 en donde se muestran los perfiles de temperatura y calor generado para el caso de oxicombustión (21%O_2 y 79%CO_2) y oxicombustión enriquecida (30%O_2 y 70%CO_2) de gas de síntesis SY1, se puede ver que la máxima cantidad de calor generado en el caso de alto contenido de CO_2 OXI es menor que en el caso OXI30 y el espesor de la zona del perfil de llama se incrementa debido al retardo en la cinetica que ocurre por la presencia de este compuesto.

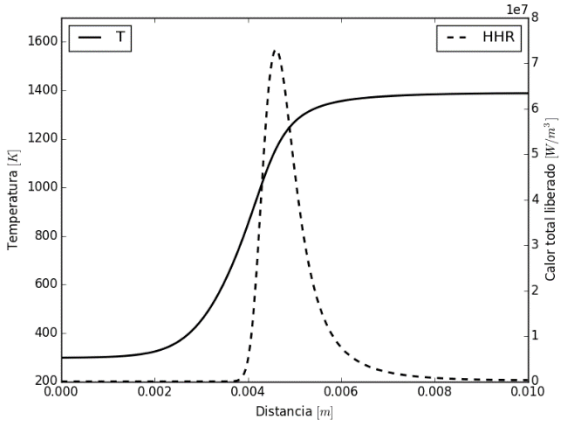


Figura 4.10 perfil de temperatura y calor generado SY1-OXI T1=300 Phi=0.8

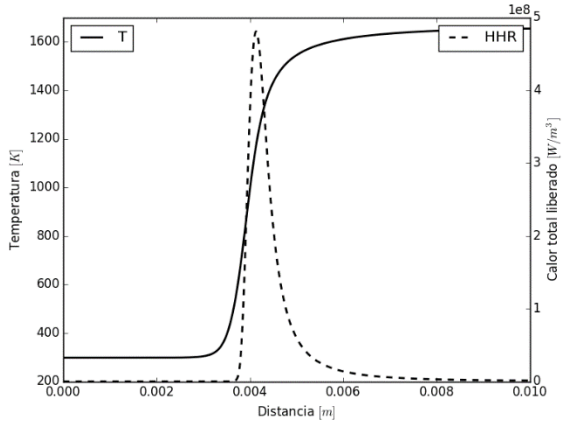


Figura 4.11 perfil de temperatura y calor generado SY1-OXI30 T1=300 Phi=0.8

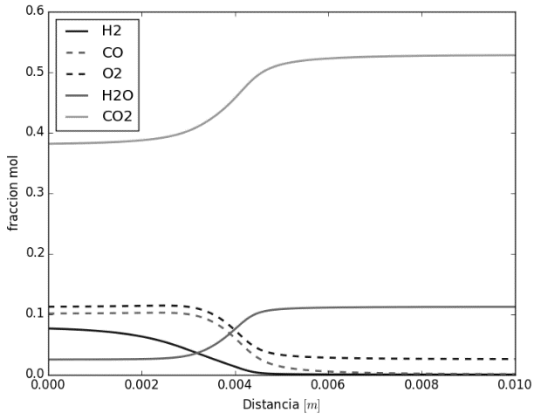


Figura 4.12 Perfil de fracción mol de especies principales SY1-**OXI** T1=300 Phi=0.8

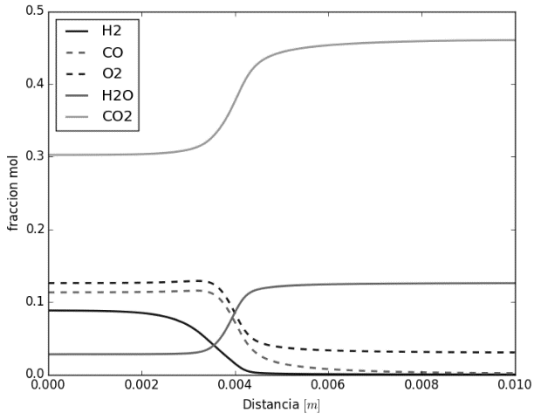


Figura 4.13 Perfil de fracción mol de especies principales SY1-**OXI30** T1=300 Phi=0.8

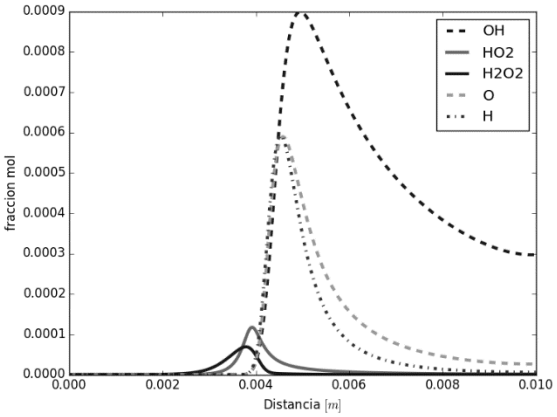


Figura 4.14 Perfil de fracción mol de especies radicales SY1-**OXI** T1=300 Phi=0.8

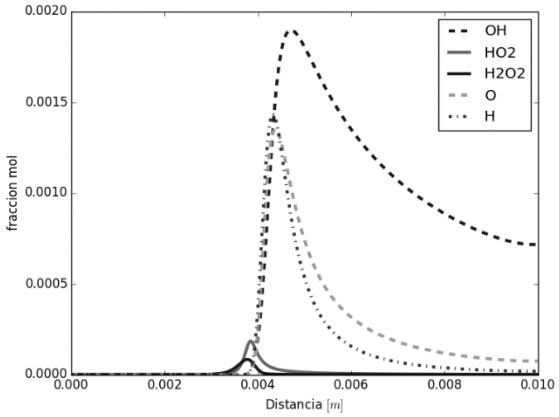


Figura 4.15 Perfil de fracción mol de especies radicales SY1-**OXI30** T1=300 Phi=0.8

En general, el incremento en el contenido de dióxido de carbono en el oxidante, disminuye la cantidad de calor generado, ocurre lo mismo con la velocidad de combustión laminar y la temperatura máxima alcanzada, todo esto producto del incremento en la capacidad calorífica del agente oxidante y en la modificación en la cinética de oxidación.

La Figura 4.16 y Figura 4.17 presentan el calor generado y la velocidad de combustión laminar, en función del contenido de dióxido de carbono (OXI) o de nitrógeno (AIR) según sea el caso en el rango (50%vv ,79%vv). A colación se trajo la comparación de combustión enriquecida en oxígeno pero sin recirculación de CO2, para este caso el calor generado será siempre mayor, en comparación al generado en el caso OXI usando la misma proporción de CO2/O2, así el equivalente térmico de la combustión de SY1 en aire, usando

oxicombustión, se logra cuando el porcentaje de CO2 en el oxidante corresponde a un 68% y un 32% de oxígeno.

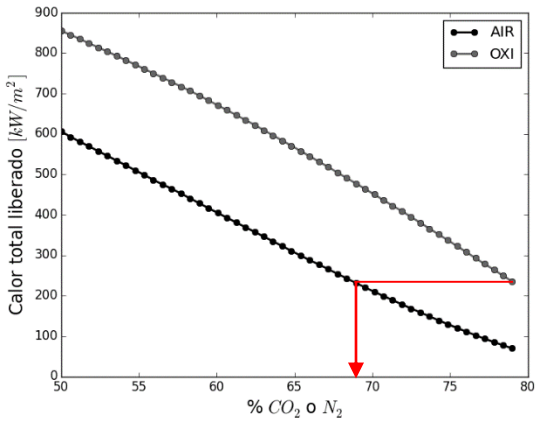


Figura 4.16 Calor total liberado vs % de CO2 O N2 en el oxidante

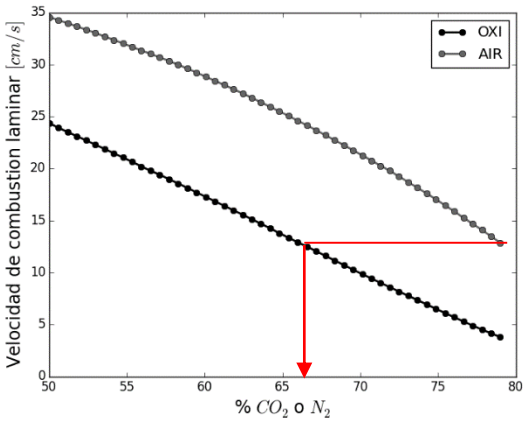


Figura 4.17 Velocidad de combustion laminar vs % de CO2 ó N2 en oxidante.

Como se mencionó, el mecanismo por el cual se realiza la oxidación de hidrógeno y el monóxido de carbono, tienen variaciones debidas a la presencia de dióxido de carbono. En las Figura 4.18 y Figura 4.19, se presenta el índice de aporte térmico para las reacciones que tienen cambios significativos al incrementar la concentración de dióxido de carbono para el caso de oxicombustión y de nitrógeno para el caso de combustión enriquecida con aire.

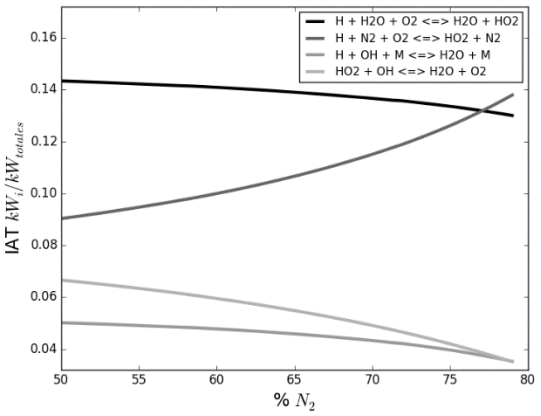


Figura 4.18 IAT para la combustión de SY1-AIR

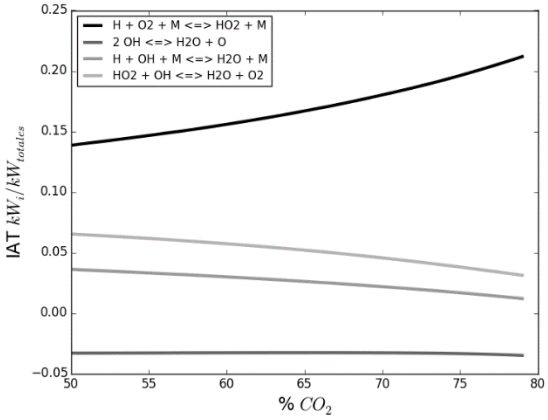


Figura 4.19 IAT para la oxicombustión de SY1-OXI

De estas figuras (Figura 4.18 y Figura 4.19) se puede decir que en oxicombustión, las principales reacciones que se ven afectadas con el incremento de dióxido de carbono, son principalmente las reacciones de formación y consumo de OH y la formación de radicales

HO_2. Para las demás reacciones, los cambios en el índice de aporte térmico no son significativos, esto daría justificación al incremento en la composición de radicales OH producidos en OXI30. Sin embargo para el caso de combustión enriquecida, el índice de aporte térmico si cambia significativamente. En combustión con aire sin enriquecer, la mayor cantidad de calor lo genera la reacción de formación de agua a partir de la reacción de tres cuerpos **[$H+O_2+N_2 \Leftrightarrow HO_2+N_2$],** no obstante cuando se enriquece el aire (pasa del 21%O_2 al 35% O_2), la mayor cantidad de calor generado es producto de la reacción **[$H+H_2O+O_2 \Leftrightarrow H_2O+HO_2$]**,

4.1.4 Efecto de las variaciones de Phi sobre la generación de calor en oxicombustión.

el factor de equivalencia compromete el contenido de oxígeno presente para realizar la oxidación de hidrógeno y monóxido de carbono, esta relación tiene efecto tanto en la cantidad de calor, la velocidad de combustión laminar y las principales variables que caracterizan la oxicombustión.

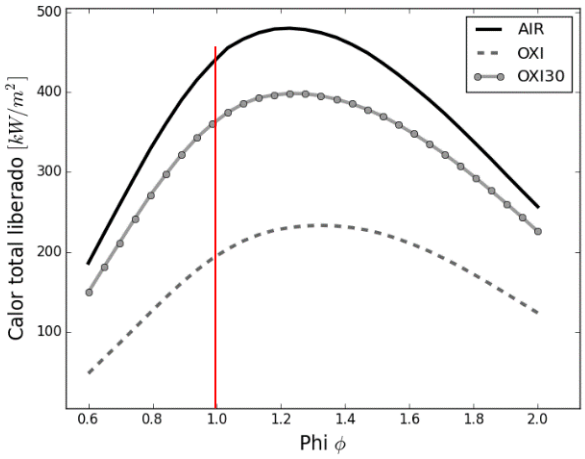


Figura 4.20 Variaciones en el factor de equivalencia para la combustión de gas de síntesis SY1 a diferentes condiciones

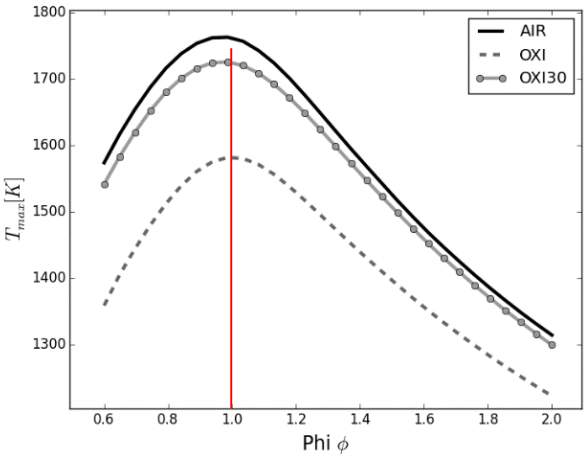


Figura 4.21 Perfiles de Temperatura máxima con variaciones en el factor de equivalencia para SY1 en diferentes atmósferas

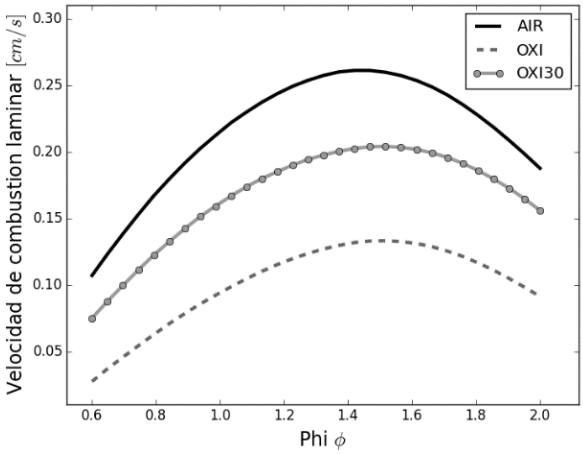


Figura 4.22 Velocidad de combustión laminar vs Factor de equivalencia para SY1 a diferentes composiciones

Para un gas de composición conocida SY1, con variaciones en el factor de equivalencia, se cuantificó la cantidad de calor liberado, la velocidad de combustión laminar y la temperatura máxima alcanzada. Junto a este análisis, se incluyó un análisis de índice de aporte térmico para las reacciones significativas, a fin de aproximar el comportamiento del mecanismo termo cinético en diferentes condiciones de análisis.

Se encontró que en condiciones pobres (poca cantidad de combustible, Phi<1), el calor liberado incrementa al aumentar la cantidad de combustible (Figura 4.20), y junto a este hay un incremento en la temperatura. En condiciones de combustión enriquecida, el calor liberado presenta un máximo seguido de una disminución producto de la baja cantidad de oxígeno presente para realizar la oxidación total de las especies, en estas condiciones se tiene en los gases de combustión, trazas de monóxido de carbono debido a la diferencia entre la reactividad de este compuesto y el hidrógeno.

En la Figura 4.21 se presenta que la temperatura máxima se da en la condición de combustión estequiométrica, debido a que el modelo no considera transferencia de calor desde la llama hacia el exterior, la temperatura luego decae producto del incremento en la composición de gases inertes, esto incrementa la capacidad calorífica evitando que la energía producida se refleje en altas temperaturas.

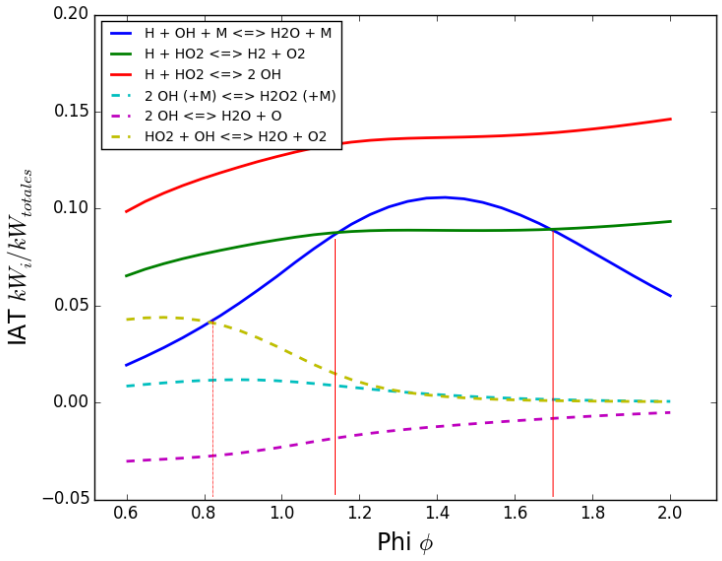


Figura 4.23 IAT por reacciones para la combustión de SY1-AIR

El índice de aporte térmico indica que para el caso de combustión en aire, las variaciones en el factor de equivalencia modifican directamente el mecanismo de reacción, en orden de importancia de aporte térmico, en este caso podemos identificar tres zonas demarcadas en la Figura 4.23 en el cual la reacción de propagación **[$_2$OH⇔H_2O+O]** tiene un aporte térmico superior al que tiene la reacción **[H+OH+M⇔ H_2O+ M]**, este comportamiento se da en la zona pobre en combustible. No obstante en la zona rica en combustible la reacción **[$_2$OH⇔H_2O+O]** pierde importancia y el mecanismo de generación de energía está dirigido por la competencia entre la reacción de tres cuerpos de formación de agua **[H+OH+M⇔ H_2O+ M]** y la reacción de consumo de H_2 y O_2 **[H+HO_2 ⇔ H_2+ O_2].**

Cuando la composición del oxidante no contiene nitrógeno y este es remplazado por dióxido de carbono, se encontró que las reacciones de mayor aporte térmico siguen el mismo patrón de aporte en condiciones pobres (Figura 4.24 y Figura 4.25). En condiciones ricas, el índice de aporte térmico se mantiene sin cambios y la reacción **[H+HO_2⇔ 2OH]** aporta la mayor cantidad de calor, seguida de **[H+HO_2 ⇔ H_2+ O_2]** y **[H+OH+M⇔ H_2O+ M],** se puede inferir que la formación de radicales OH es la reacción de mayor aporte energético en condiciones ricas, a diferencia de lo que ocurre en combustión con aire. En el cual el mecanismo cambia significativamente en función del factor de equivalencia.

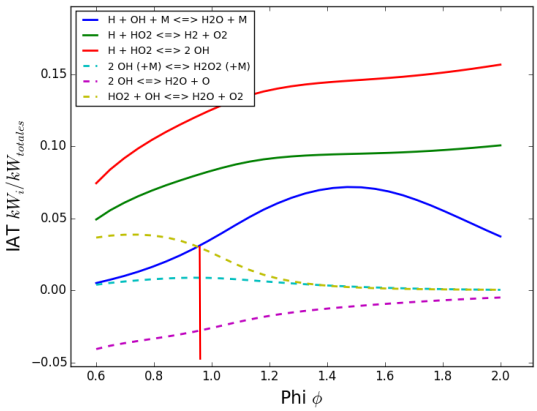


Figura 4.24 IAT para las reacciones en la oxicombustión SY1-OXI

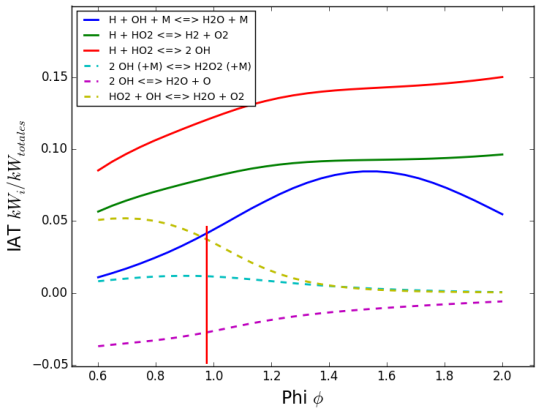


Figura 4.25 IAT para las reacciones en la oxicombustión enriquecida SY1-OXI30

La distribución de productos de combustión está asociada directamente al factor de equivalencia en la pre mezcla y a los cambios en el mecanismo cinético. En la Figura 4.26 se muestra la distribución de productos en fracción mol con las variaciones de Phi para la combustión de SY1 en aire. Se puede notar que existe un incremento en la producción de CO_2 en la condición estequiométrica que luego al seguir incrementando el factor de equivalencia se ve reflejada como un incremento en la cantidad de dióxido de carbono que no se consume junto a cantidades muy pequeñas de radicales OH que no son aprovechados en la zona de reacción generando una disminución en la cantidad de energía liberada

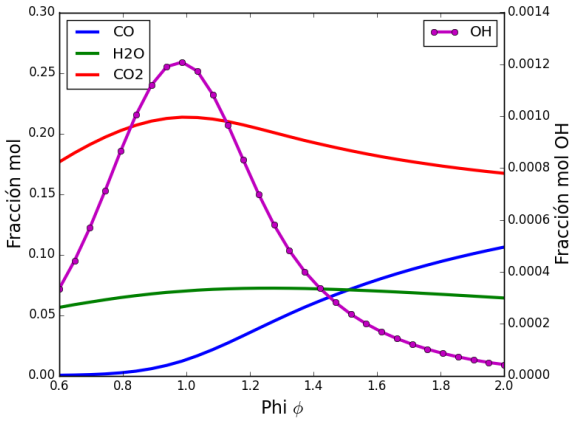


Figura 4.26 distribución de productos de combustión SY1-AIR, T1=300 K, Flux másico=0.4 kg/m2/s

Por otro lado, la distribución de productos en condiciones de oxicombustión tiene cambios significativos respecto a la cantidad de dióxido de carbono presente en los productos de

combustión. (Es este incremento el que su aplicación final y una ventaja que tiene la oxicombustión), la distribución de los demás productos de combustión en función del contenido de dióxido de carbono en el oxidante no se ve fuertemente afectada como se puede observar en la Figura 4.27 y Figura 4.28.

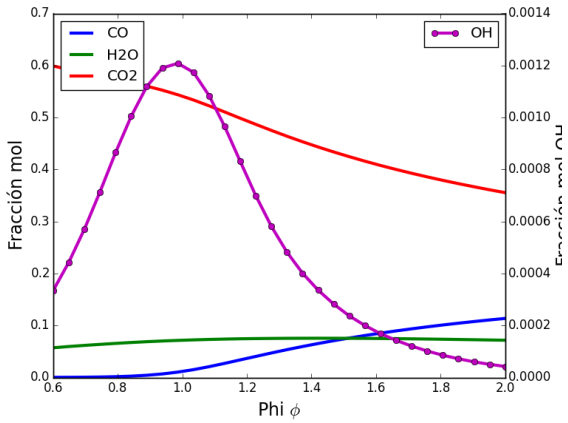


Figura 4.27 Distribución de productos de combustión SY1-OXI, T1=300 K, Flux másico=0.4 kg/m2/s

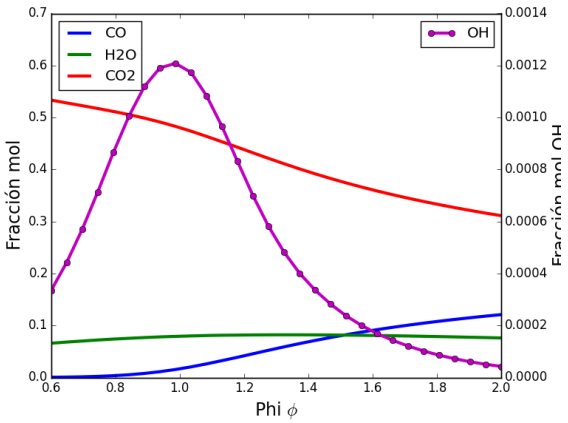


Figura 4.28 Distribución de productos de combustión SY1-OXI30, T1=300 K, Flux másico=0.4 kg/m2/s

4.2 **Límites de estabilidad (extinción)**

En términos prácticos se considera como límite de estabilidad de llamas al punto en el cual la llama pre-mezclada se separa de la boquilla del quemador y posteriormente se extingue, este fenómeno está caracterizado porque la velocidad de flujo es muy alta como para permitir que la trasferencia de calor se lleve a cabo y la reacción se dé.

En el presente trabajo este fenómeno fue estudiado usando el modelo descrito en la sección 2.4.1 Algoritmo para el cálculo de los límites de extinción, para esto se realizó un mapeo punto a punto en la región de interés hasta encontrar el punto que satisface la condición de terminación del algoritmo. También se realizaron pruebas variando el factor de equivalencia y el contenido de dióxido presente en la atmósfera oxidante

El punto de terminación de búsqueda se determina con la temperatura como criterio de búsqueda, si la temperatura máxima de la llama está por debajo de la temperatura de ignición se considera que la reacción no se llevó a cabo y se termina la búsqueda, un ejemplo de este comportamiento se ve en la Figura 4.29 en la cual cada punto se determina como la temperatura máxima obtenida a un flux másico, como puede observarse en a

figura cuando el flux másico alcanza un valor cercano a 0.7 kg/M^{2}s la llama se extingue y la temperatura alcanzada se reduce a la misma temperatura de ingreso de los gases.

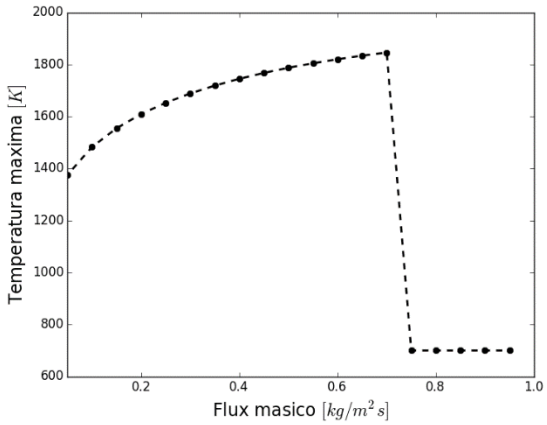


Figura 4.29 límites de extinción SY1-AIR T1=700 Phi=0.7

El comportamiento obtenido al incrementar el flujo másico del combustible es coherente con lo encontrado anteriormente, las composiciones se mantienen constantes y el desprendimiento es solo es función del flujo hasta que se llega a un flux demasiado alto en el que el desprendimiento de llama es inherente debido a que el tiempo de reacción es mucho mayor que el tiempo de flujo.

4.2.1 **Efecto de la relación H_2/CO sobre los límites de estabilidad**

Las simulaciones fueron realizadas variando la composición de hidrógeno en el gas con composición SY1, los resultados de las concentraciones calculadas se presentan en la Tabla 5, estas variaciones fueron realizadas variando la relación H_2/CO desde 0.25 hasta 4.0.

Tabla 5. Fracción mol para cada componente. Composiciones derivadas del incremento del contenido de hidrógeno manteniendo la misma proporción de dilución

Nombre	CO	CO_2	H_2	H_2O	N_2	H_2/CO
SY1-1	0,2592	0,0813	0,0648	0,0452	0,5495	0,25
SY1	0,1815	0,0813	0,1425	0,0452	0,5495	0,78
SY1-2	0,1296	0,0813	0,1944	0,0452	0,5495	1,50
SY1-3	0,0972	0,0813	0,2268	0,0452	0,5495	2,33
SY1-4	0,0648	0,0813	0,2592	0,0452	0,5495	4,00

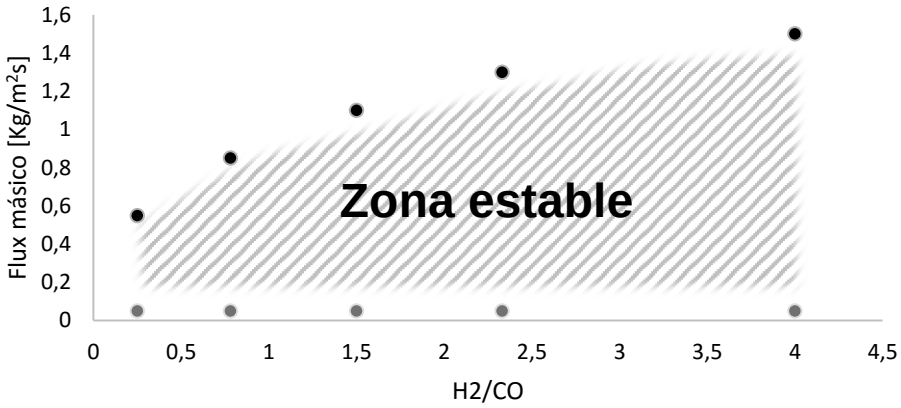


Figura 4.30 Límites de estabilidad para gas de síntesis vs relación H2/CO

Los resultados de las simulaciones arrojan que el incremento de la relación H_2/CO genera un incremento en la zona de estabilidad (Figura 4.30), esto se debe a que aumenta la reactividad de la mezcla, como se vio anteriormente la cantidad radicales OH incrementa al incrementar la relación H2/CO y al hacerlo la velocidad de deflagración incrementa. El fenómeno de estabilidad de llama, depende de la competencia entre el tiempo de generación de calor y el de disipación del mismo, si la disipación se da en un tiempo menor que el tiempo de combustión ocurrirá la extinción de la llama, debido a que no logra sostenerse el calor necesario para que se den las reacciones endotérmicas, principalmente la formación de radicales hidroxilos importantes en la formación de productos finales de la combustión.

En las proximidades del límite superior de estabilidad la temperatura cae debido a la ocurrencia del desprendimiento, enfriamiento y apagado de la llama. La operación estable de la oxicombustión debe realizarse por debajo de la zona demarcada y por sobre el valor mínimo de flux másico de pre mezcla.

4.2.2 **Efecto del % CO_2 sobre los límites de estabilidad**

Tanto las propiedades térmicas como las características cinéticas de la mezcla de gases, se ven modificadas con la presencia de dióxido de carbono, y estos cambios modifican directamente los límites de estabilidad de las llamas de gas de síntesis. Para estudiar los límites de extinción bajo la influencia del porcentaje de CO_2 en la atmósfera oxidante, se

usó un algoritmo de mapeo paso a paso, basado en la solución del modelo para una llama plana, variando la composición de CO_2 en la atmósfera oxidante. En la Figura 4.31 se presenta un diagrama de límites de estabilidad, en el eje de las abscisas se tiene el porcentaje de CO_2 presente en la corriente oxidante y en el eje de las ordenadas se tiene el límite inferior y superior dentro de los cuales existe llama.

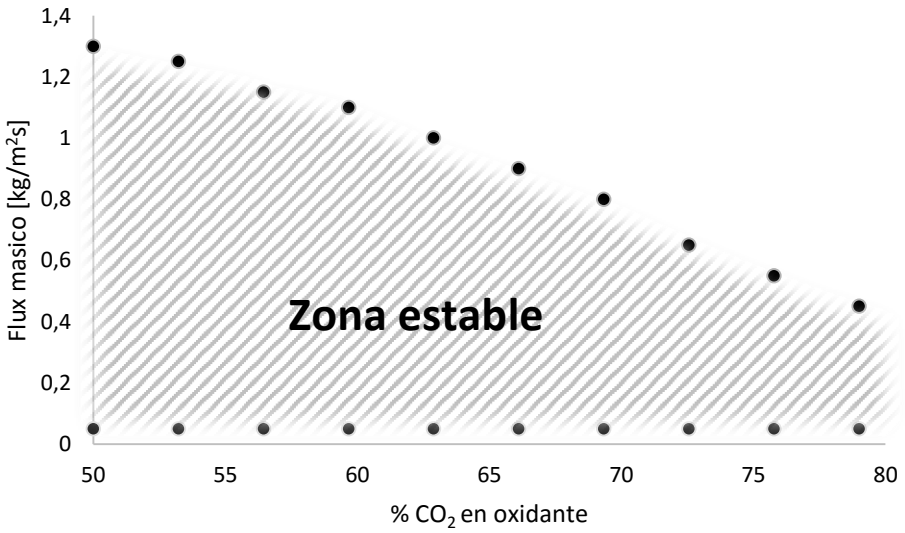


Figura 4.31 Límites de estabilidad para gas de síntesis vs % CO_2 en el oxidante

Puede notarse que el rango de operación del flux másico dentro del cual se puede obtener una temperatura superior a la temperatura de alimentación, disminuye respecto al incremento del contenido de CO_2 presente en la atmósfera oxidante; esto se debe al incremento en la capacidad calorífica de la mezcla y a la inhibición de la cinética antes explicada.

4.2.3 Efectos del factor de equivalencia sobre los límites de estabilidad

El análisis del efecto que tiene el factor de equivalencia sobre los límites de estabilidad, fue realizado usando el algoritmo descrito a diferentes valores de dicha relación. En cada uno de estos valores, se determinó el flujo másico en el cual ocurre la extinción de llama y con esta información se construyó la Figura 4.32, Figura 4.33 y Figura 4.34 , en las cuales se muestran los límites de estabilidad que son demarcados en la región debajo de la curva.

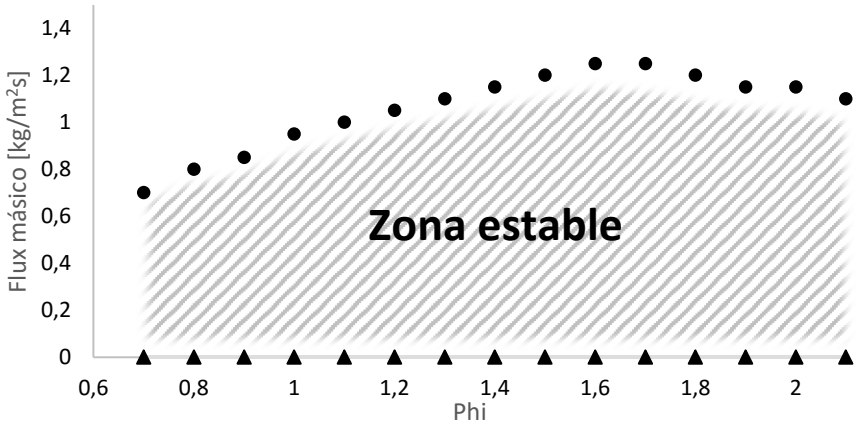


Figura 4.32 Límites de estabilidad para SY1-AIR vs factor de equivalencia

La zona de estabilidad calculada para gas de síntesis SY1 en aire muestra que tienen un rango máximo de estabilidad cercano a 1.2 kg/m2s el cual se da en las inmediaciones del factor de equivalencia de 1.6. Bajo estas condiciones de poco oxígeno la llama es más estable, aunque eso signifique que el porcentaje de monóxido que no se convierte sea mayor.

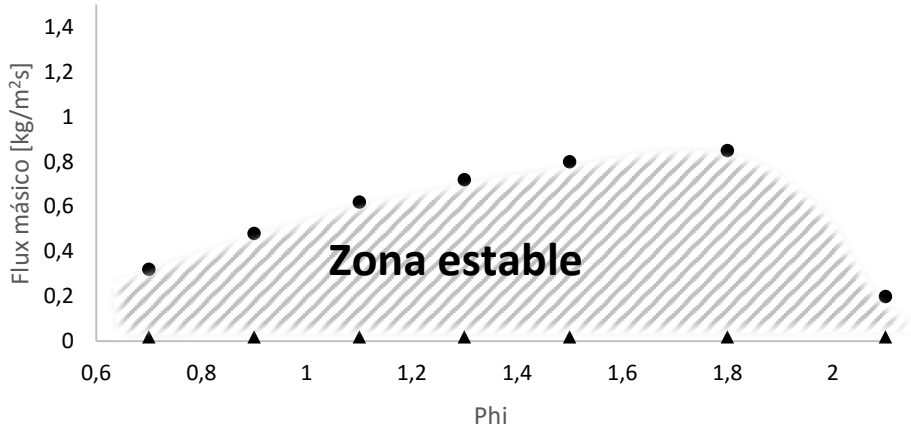


Figura 4.33 Límites de estabilidad para SY1-OXI vs factor de equivalencia

En el caso del cambio equimolar del nitrógeno por dióxido de carbono se ve que la zona de estabilidad disminuyó significativamente, esto se debe principalmente por la variación

de la composición de la atmósfera y la inhibición de la reactividad producto de la baja formación de radicales hidroxilo.

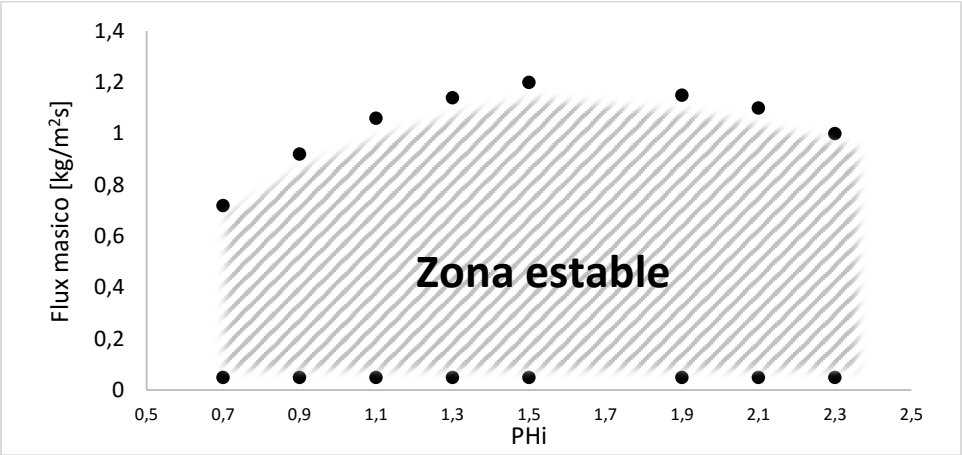


Figura 4.34 Límites de estabilidad para SY1-OXI30 vs factor de equivalencia

En condiciones ricas en combustible los límites de extinción se aproximan mucho esto debido a que las reacciones ni las reacciones trimoleculares de formación de OH se lleva a cabo ni tampoco la formación de oxígeno molecular a partir de OH, al incrementar el contenido de oxígeno presente en la mezcla los efectos de inhibición cinética disminuyen y la generación de calor es similar a la generación de calor en el caso de combustión con aire, esto debido a que se da

La reactividad en presencia de oxígeno gaseoso por encima de los niveles tradicionales (21% O2) se incrementa, los proceso oxidativos y las reacciones de formación de radicales OH se ven afectadas de manera exponencial, como se ha mostrado la velocidad de combustión laminar que se da en dirección opuesta a la velocidad de flujo incrementa a medida que la reactividad incrementa, esto implica que el rango de flux en el cual se puede mantener la combustión es mucho mayor a medida que la reactividad incremente.

5. Conclusiones y recomendaciones

En este trabajo se presentó un análisis de estabilidad de la oxicombustión de gas de síntesis, enfocado en encontrar los límites de existencia de llama laminar premezclada, basado en el análisis de las principales variables de proceso como: composición de gas, porcentaje de dióxido de carbono en el oxidante y a la relación de premezclado, Usando un mecanismo cinético extendido que permitió analizar el comportamiento de especies intermedias de interés.

5.1 Conclusiones

- Un modelo para la combustión de gas de síntesis en una llama plana premezclada que tienen en cuenta un mecanismo cinético obtenido de la reducción del mecanismo GRI 3.0, mostró una buena correlación de los datos de varios autores, el ajuste de los datos es mucho mayor en condiciones ricas en oxidante y se pierde representatividad a medida que se incrementa el factor de equivalencia.
- En la medida en que incrementa la relación H_2/CO en la composición del gas de síntesis, la combustión puede realizarse en quemadores que operen en un rango de flujo mucho más amplio, garantizando que la combustión no presentará fenómenos de separación y extinción de llama.
- En combustión de gas de síntesis, las atmósferas ricas en dióxido de carbono disminuyen la producción de radicales hidroxilo, que son los responsables de desencadenar las reacciones de terminación. Esto se ve reflejado en la disminución de la velocidad de combustión, por lo que el rango de flujo en el que un quemador opera sin que se presenten fenómenos de extinción es menor en comparación a la combustión en atmósferas con nitrógeno
- Para el caso específico de combustión directa de gas de síntesis en quemadores industriales en los cuales se use oxicombustión, es posible concluir que el gas de síntesis obtenido por gasificación con nitrógeno o aire como agente gasificante,

tienen en perspectiva una mayor velocidad de deflagración, producto del aporte térmico de la reacción de tres cuerpos [$H+O_2+N_2<=> HO_2+N_2$], que compite con la formación de radicales hidroxilo a bajas temperaturas. Es decir que el rango de flujo que puede ser operado en el quemador se ve incrementado.

5.2 Recomendaciones

En estudios futuros sería aportante aclarar la reacción de formación de radicales HO_2 en presencia de nitrógeno [$H+O_2+N_2<=> HO_2+N_2$], esta reacción mostró ser la responsable de la generación de entre un 8 a un 10% de la energía liberada en la reacción, este aporte calórico lleva el sistema a una rápida producción de radicales hidroxilo que hacen que la cinética de oxidación de gas de síntesis sea muy rápida y propensa a inestabilidades,

El análisis de calor generado por cada una de las reacciones puede estudiarse desde la perspectiva de la segunda ley de la termodinámica, y así encontrar dentro del mecanismo cinético planteado, en los límites de extinción que fueron determinados en esta tesis, como se comportan las irreversibilidades asociadas a la producción de calor en oxicombustión.

En estudios futuros seria aportante investigar las inestabilidades de llamas turbulentas de gas de síntesis en condiciones de oxicombustión, y determinar si bajo esas condiciones existen fenómenos de separación de especies localizados que favorezcan la formación de fenómenos de extinción.

Bibliografía

Alimuddin, Z. et al., 2010. Gasification of lignocellulosic biomass in fluidized beds for renewable energy development : A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(9), pp.2852–2862. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2010.07.026.

Anon, Stephen R. Turns An Introduction to Combustion_ Concepts and Applications 2000.pdf.

Becher, V. et al., 2011. A combustion concept for oxyfuel processes with low recirculation rate - Experimental validation. *Combustion and Flame*, 158(8), pp.1542–1552. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.combustflame.2010.12.029.

Bouvet, N. et al., 2011. Experimental studies of the fundamental flame speeds of syngas (H2/CO)/air mixtures. *Proceedings of the Combustion Institute*, 33(1), pp.913–920. Available at: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1540748910002075.

Buhre, B.J.P. et al., 2005. Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation. *Progress in Energy and Combustion Science*, 31(4), pp.283–307.

Bunkute, B., 2008. *Burning Velocities of Coal-derived Syngas Mixtures*. Cranfield University School.

Bunkute, B. & Moss, J.B., 2007. Laminar Burning Velocities of Carbon Monoxide / Hydrogen – Air Mixtures at High Temperatures and Pressures. , pp.4–9.

Burbano, H.J., Pareja, J. & Amell, A. a., 2011. Laminar burning velocities and flame stability analysis of syngas mixtures at sub-atmospheric pressures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(4), pp.3243–3252. Available at: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319910023438 [Accessed October 26, 2014].

CARDONA, C., AMELL, A. & BURBANO, H., 2013. LAMINAR BURNING VELOCITY OF NATURAL GAS/SYNGAS-AIR MIXTURE. *DYNA*, 80(180), pp.136–143. Available at: http://www.revistas.unal.edu.co/index.php/dyna/article/view/26418/45558 [Accessed June 28, 2015].

Chen, L., Yong, S.Z. & Ghoniem, A.F., 2012. Oxy-fuel combustion of pulverized coal: Characterization, fundamentals, stabilization and CFD modeling. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38(2), pp.156–214.

Cuoci, a. et al., 2007. The ignition, combustion and flame structure of carbon monoxide/hydrogen mixtures. Note 2: Fluid dynamics and kinetic aspects of syngas combustion. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(15), pp.3486–3500. Available at: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319907001255 [Accessed July 17, 2014].

Dam, B., Love, N. & Choudhuri, A., 2011. Flashback propensity of syngas fuels. *Fuel*, 90(2), pp.618–625. Available at: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236110005612.

Dam, B.K., Love, N.D. & Choudhuri, A.R., 2013. Flame Stability of Methane and Syngas Oxy-fuel Steam Flames. *Energy & Fuels*, 27(1), pp.523–529. Available at: http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84872777744&partnerID=tZOtx3y1 [Accessed July 18, 2014].

Daniele, S. et al., 2011. Turbulent flame speed for syngas at gas turbine relevant conditions. *Proceedings of the Combustion Institute*, 33(2), pp.2937–2944. Available at: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1540748910001331.

Davidson, D.F. et al., 1996. Measurement of the rate coefficient of H+O2+M→HO2+M for M=Ar and N2 at high pressures. *Symposium (International) on Combustion*, 26(1), pp.481–488.

Davis, S.G. et al., 2005. An optimized kinetic model of H2/CO combustion. *Proceedings of the Combustion Institute*, 30(1), pp.1283–1292. Available at: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0082078404003054 [Accessed July 15, 2014].

Dong, C. et al., 2009. Experimental study on the laminar flame speed of hydrogen/carbon monoxide/air mixtures. *Fuel*, 88(10), pp.1858–1863. Available at: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236109001914.

Duan, L. et al., 2014. Coal combustion characteristics on an oxy-fuel circulating fluidized bed combustor with warm flue gas recycle. *Fuel*, 127, pp.47–51.

Eichler, C., 2011. Flame Flashback in Wall Boundary Layers of Premixed Combustion Systems. *Dissertation: TUM*.

Von Elbe, G. & Mentser, M., 1945a. Further Studies of the Structure and Stability of Burner Flames. *The Journal of Chemical Physics*, 13(2), p.89. Available at: http://link.aip.org/link/JCPSA6/v13/i2/p89/s1&Agg=doi.

Von Elbe, G. & Mentser, M., 1945b. Further Studies of the Structure and Stability of Burner Flames. *The Journal of Chemical Physics*, 13(2), p.89.

Fantozzi, F. et al., 2009. CFD Simulation of a Microturbine Annular Combustion Chamber Fuelled With Methane and Biomass Pyrolysis Syngas: Preliminary Results. In *Volume 2: Combustion, Fuels and Emissions*. ASME, pp. 811–822. Available at: http://www.researchgate.net/publication/267647157_CFD_Simulation_of_a_Microtur

bine_Annular_Combustion_Chamber_Fuelled_With_Methane_and_Biomass_Pyrolysis_Syngas_Preliminary_Results [Accessed October 29, 2015].

González, C.A.D., Arrieta, A.A. & Cardona, L.F., 2008. Estudio Experimental de la estabilidad de llama de biogás en un sistema de premezcla. *Revista Energética Número 39*, 1(ISSN 01209833).

Goodwin, D.G., Moffat, H.K. & Speth, R.L., 2015. Cantera: An Object-oriented Software Toolkit for Chemical Kinetics, Thermodynamics, and Transport Processes.

Gregory P. Smith, David M. Golden, Michael Frenklach, Nigel W. Moriarty, Boris Eiteneer, Mikhail Goldenberg, C. Thomas Bowman, Ronald K. Hanson, Soonho Song, William C. Gardiner, Jr., Vitali V. Lissianski, and Z.Q., GRI MECH 3.0. Available at: http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/.

Hong, J., Kirchen, P. & Ghoniem, A.F., 2013. Laminar oxy-fuel diffusion flame supported by an oxygen-permeable-ion-transport membrane. *Combustion and Flame*, 160(3), pp.704–717. Available at: http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84872877200&partnerID=tZOtx3y1 [Accessed July 18, 2014].

J. Warnatz, Ulrich Maas, R.W., 2010. *Combustion: Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant*,

Jarnekrans, D., 2007. Combustion Characteristics of MCV / LCV Fuels - A Numerical Chemical Kinetic Study at Gas Turbine Conditions.

Kee, R.J., *REACTING FLOW CHEMICALLY Theory and Practice*, WILEY INTERSCIENCE.

Kéromnès, A. et al., 2013. An experimental and detailed chemical kinetic modeling study of hydrogen and syngas mixture oxidation at elevated pressures. *Combustion and Flame*, 160(6), pp.995–1011. Available at: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010218013000023 [Accessed July 17, 2014].

Kobayashi, H. et al., 2007. Effects of CO2 dilution on turbulent premixed flames at high pressure and high temperature. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31(1), pp.1451–1458. Available at: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1540748906001672 [Accessed July 17, 2014].

Law, C.K., 2006. *Combustion physics* 2nd ed., New York: Cambridge University Press.

Lieuwen, T. et al., 2008. Burner Development and Operability Issues Associated with Steady Flowing Syngas Fired Combustors. *Combustion Science and Technology*, 180(6), pp.1169–1192.

Liu, F. et al., 2001. The chemical effects of carbon dioxide as an additive in an ethylene diffusion flame: Implications for soot and NOx formation. *Combustion and Flame*, 125(1-2), pp.778–787.

Liu, F., Guo, H. & Smallwood, G.J., 2003. The chemical effect of CO2 replacement of N2 in air on the burning velocity of CH4 and H2 premixed flames. *Combustion and Flame*, 133(4), pp.495–497.

McLean, I.C., Smith, D.B. & Taylor, S.C., 1994. The use of carbon monoxide/hydrogen burning velocities to examine the rate of the CO + OH reaction. *Symposium (International) on Combustion*, 25(1), pp.749–757.

Poinsot, T. & Veynante, D., 2005. *Theoretical and Numerical Combustion (2nd Edition)*,

Singh, D. et al., 2012. An experimental and kinetic study of syngas/air combustion at elevated temperatures and the effect of water addition. *Fuel*, 94, pp.448–456. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2011.11.058.

Sun, H. et al., 2007. High-pressure laminar flame speeds and kinetic modeling of carbon monoxide/hydrogen combustion. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31(1), pp.439–446. Available at: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1540748906002045 [Accessed July 17, 2014].

Tan, Y. et al., 2006. Combustion characteristics of coal in a mixture of oxygen and recycled flue gas. *Fuel*, 85(4), pp.507–512.

Toftegaard, M.B. et al., 2010. Oxy-fuel combustion of solid fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36(5), pp.581–625. Available at: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360128510000201.

Troe, J., 1998. Modeling the temperature and pressure dependence of the reaction HO+CO ixHOCO ixH+CO2. *Symposium (International) on Combustion*, 27(1), pp.167–175.

Wang, J. et al., 2013. Flame front characteristics of turbulent premixed flames diluted with CO2 and H2O at high pressure and high temperature. *Proceedings of the Combustion Institute*, 34(1), pp.1429–1436. Available at: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1540748912002623 [Accessed August 4, 2014].

Wang, Z.H. et al., 2015. Effect of H2/CO ratio and N2/CO2 dilution rate on laminar burning velocity of syngas investigated by direct measurement and simulation. *Fuel*, 141, pp.285–292. Available at: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236114010357 [Accessed June 28, 2015].

White, C.M., Steeper, R.R. & Lutz, a. E., 2006. The hydrogen-fueled internal combustion engine: a technical review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(10), pp.1292–1305.

YETTER, R.A., DRYER, F.L. & RABITZ, H., 1991a. A Comprehensive Reaction Mechanism For Carbon Monoxide/Hydrogen/Oxygen Kinetics. *Combustion Science and Technology*, 79(1-3), pp.97–128. Available at: http://dx.doi.org/10.1080/00102209108951759 [Accessed July 28, 2014].

YETTER, R.A., DRYER, F.L. & RABITZ, H., 1991b. Flow Reactor Studies of Carbon Monoxide/Hydrogen/ Oxygen Kinetics. *Combustion Science and Technology*, 79(1-3), pp.129–140. Available at: http://dx.doi.org/10.1080/00102209108951760 [Accessed July 21, 2014].

Yossefi, D. et al., 1995. Combustion of methane and ethane CO2 replacing N2 as a diluent. *Fuel*, 74(7), pp.1061–1071.

Zhang, M. et al., 2014. Flame front structure of turbulent premixed flames of syngas oxyfuel mixtures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(10), pp.5176–5185. Available at: http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84897918914&partnerID=tZOtx3y1 [Accessed July 18, 2014].

Zhang, Y. et al., 2015. Effects of inert dilution on the propagation and extinction of lean premixed syngas/air flames. *Fuel*, 157, pp.115–121. Available at: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236115004986.