

MODELO DE REACTOR DE FLUJO PARA EL ESTUDIO DEL MECANISMO DE OXIDACIÓN DE MEZCLAS CO/H₂

J.C. Parra Álvarez & Alejandro Molina Ochoa
Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Medellín
amolinao@unal.edu.co

Recibido para evaluación: 10 de Septiembre de 2007

Aceptación: 6 de Noviembre de 2007

Entrega de versión final: 13 de Noviembre de 2007

Resumen

Para mejorar la estabilidad de llama durante la combustión de mezclas CO/H₂, características del gas de síntesis, es necesario entender los mecanismos cinéticos de la oxidación de estas mezclas. Las múltiples reacciones químicas existentes en estos mecanismos dificultan su manipulación y la comparación de las predicciones con base en estos mecanismos con resultados experimentales. Este artículo presenta un modelo de reactor de flujo pistón desarrollado con base en el software de dominio público Cantera con el que se pueden realizar estudios de cinéticas de reacción con mecanismos complejos. El modelo desarrollado se validó mediante comparación con un software comercial y se utilizó para simular experimentos con mezclas de CO/CO₂/H₂O. La comparación de dos mecanismos de reacción de uso extendido en la literatura se utilizó para ilustrar las capacidades del modelo desarrollado.

Palabras Clave: mecanismos cinéticos, combustion gas de síntesis.

Abstract

A better understanding of the kinetics associated with the oxidation of CO/H₂ is required to improve the stability of syngas flames. The multiple chemical reactions present in the mechanisms required to model these flames make it difficult to process the data obtained from computed simulation and the comparison of these data with experimental values. This paper presents a model for a plug flow reactor that uses the open-source software Cantera. This model allows the use of multiple chemical reactions. The model was validated against a commercial program and was used to simulate experiments with CO/CO₂/H₂O mixtures. The comparison between two mechanisms of extended use in the combustion literature for CO/H₂ flames illustrated the model capabilities.

Keywords: kinetic mechanisms, syngas combustion.

1. INTRODUCCIÓN

La disminución progresiva en recursos energéticos ha causado que el gas de síntesis, producido mediante gasificación de carbón o biomasa, haya tomado fuerza como alternativa en la producción de energía por su bajo costo comparado con el gas natural. Una forma de producción de gas de síntesis es mediante el proceso de gasificación, el cual consiste en la oxidación controlada de carbón o materia orgánica con aire, en presencia de agua o dióxido de carbono. El aire que se inyecta para la oxidación siempre estará en una proporción menor que la necesaria para la combustión completa. Los productos principales de la gasificación son monóxido de carbono, hidrógeno, dióxido de carbono y agua.

A pesar de las ventajas económicas del uso de gas de síntesis, estudios recientes han encontrado que la variable composición del gas de síntesis obtenido de la gasificación de carbón o biomasa afecta la estabilidad de la llama en la combustión¹. Problemas como el retroceso de la llama (flashback) son característicos de llamas de premezcla dadas las altas velocidades de llama cuando se tienen altas concentraciones de hidrógeno. Para mejorar el diseño de sistemas de combustión para gas de síntesis es conveniente entender su cinética de oxidación. En general, los mecanismos que describen la oxidación del gas de síntesis constan de múltiples reacciones elementales. La manipulación de estos mecanismos demanda el desarrollo de software especializado. Quizá el software más utilizado en este tipo de estudios es CHEMKIN² que permite manipular complejos mecanismos de reacción de tal forma que se puedan utilizar en la simulación de diversos sistemas reactivos.

Diferentes autores³⁻⁴⁻⁵⁻⁶ han comparado mediciones experimentales con las predicciones de CHEMKIN para validar mecanismos de combustión, tanto completos como reducidos. Desarrollando comparaciones entre diferentes mecanismos de reacción para simular la oxidación del mezclas CO/H₂, nos dimos cuenta de la importancia de tener un programa de computación que permita trabajar con mecanismos de múltiples reacciones y analizar la importancia de cada una de ellas en el resultado final. Con este fin realizamos un programa de computación con base en el software de dominio público Cantera⁷ que permite manipular mecanismos con múltiples reacciones

químicas. Este artículo tiene como objetivos validar el programa desarrollado y mostrar su uso tomando como ejemplo el mecanismo de reacción para la combustión de mezclas CO/H₂.

2. METODOLOGÍA COMPUTACIONAL

2.1. Programa computacional

El modelo se desarrolló con base en el software Cantera⁷, diseñado en el California Institute of Technology. Cantera es de acceso libre a la comunidad científica y fue diseñado para realizar simulaciones con mecanismos cinéticos de múltiples reacciones.

Si bien el código fuente de Cantera se elaboró en C++, Cantera cuenta con interfaces simples para el usuario disponibles en Matlab y Python. El programa que se utilizó en este artículo se elaboró en Matlab. Aún cuando Cantera posee subrutinas que permiten evaluar distintos tipos de reactores, en esta investigación se optó por crear una subrutina original para simular un reactor de flujo pistón que utilizara las herramientas de solución para ecuaciones diferenciales presentes en MATLAB. El programa desarrollado resuelve la ecuación de balance de masa y energía en una dimensión y utiliza Cantera para evaluar las propiedades termodinámicas y las velocidades de reacción.

2.2. Mecanismo de reacción y base de datos termodinámica

Se evaluaron dos mecanismos de reacción, aquel propuesto para la oxidación de metano y conocido como GRI-Mech 3.0¹ y un mecanismo reducido para la oxidación de CO e H₂ propuesto por Davis et al.⁴. GRI-Mech 3.0 consiste de 325 reacciones y 125 especies y el mecanismo reducido propuesto por Davis consta de 30 reacciones y 14 especies. Por limitaciones de espacio no se muestran estos mecanismos en este artículo, pero los mismos están en la literatura referenciada. Para todos los cálculos se utilizaron las bases de datos termodinámicas reportadas en GRI-Mech 3.0⁸.

2.3. Datos experimentales

Los resultados del modelo se compararon con los datos experimentales reportados por Yetter y Dryer² para la oxidación de mezclas de CO/H₂O/CO₂ en un reactor de flujo pistón. Si bien en las mezclas originales no se

encuentra hidrógeno, la presencia de H₂O en los gases activa el mecanismo de oxidación del hidrógeno y por lo tanto se considera que los datos de Yetter y Dryer⁹ permiten realizar una primera aproximación para el estudio de los mecanismos de oxidación de mezclas CO/H₂.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Validación del programa de cómputo

Las predicciones obtenidas con el programa desarrollado con base en Cantera se compararon con predicciones realizadas utilizando el programa Senkin³ del paquete CHEMKIN² y disponibles en la literatura¹. El caso escogido para la comparación de ambos programas fueron los clásicos experimentos realizados por Yetter y Dryer⁹ y cuyas condiciones iniciales están descritas en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones iniciales utilizadas en la comparación de los modelos de reacción

Composición molar				T	P
O ₂	H ₂ O	CO	N ₂	(K)	(Pa)
0.00550	0.00565	0.00980	0.97905	1033	101325

La Figura 1 compara las predicciones obtenidas con CHEMKIN2 con los valores obtenidos utilizando el programa de computación desarrollado en esta investigación. La Figura 1 presenta los resultados para los compuestos de mayor concentración (CO y CO₂) así como el perfil de concentración para OH y la temperatura. Una predicción correcta de la temperatura y de la concentración de radicales como el OH es fundamental para garantizar una correcta predicción de la oxidación del monóxido de carbono. Es importante recalcar que en las simulaciones se resolvió la ecuación de energía con el fin de evaluar tanto las ecuaciones de balance de masa como las de conservación de energía. Como se muestra en la Figura 1 la concordancia entre ambas predicciones es prácticamente perfecta. En estas simulaciones se utilizó el mecanismo GRI-3.0.

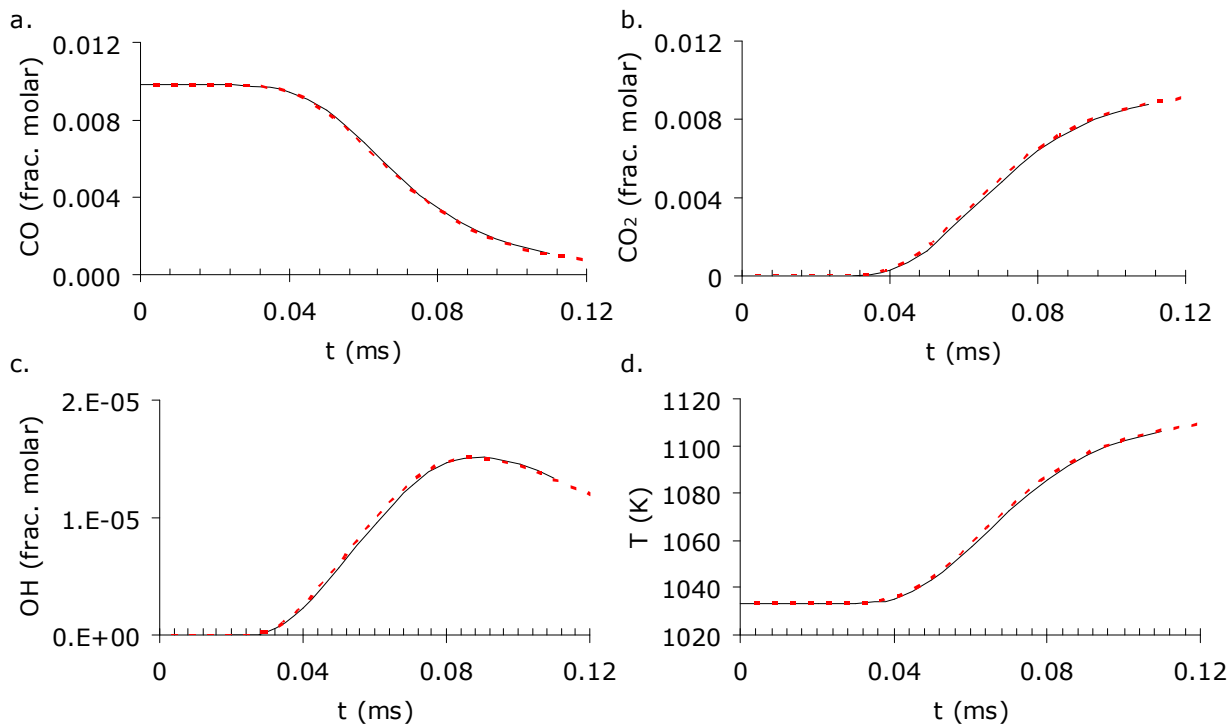


Figura 1. Comparación entre predicciones realizadas utilizando CHEMKIN² (línea continua) y el programa utilizado en esta investigación (línea punteada) para a. CO, b. CO₂, c. OH y d. temperatura

3.2. Comparación de mecanismos para la oxidación de mezclas CO/H₂

La Figura 2 compara los resultados experimentales (símbolos) de Yetter y Dryer⁹ para la oxidación de mezclas de CO/H₂O/CO₂ en un reactor de flujo pistón a 1033 K con predicciones obtenidas con el modelo desarrollado en este artículo mediante los mecanismos GRI 3.0⁹ (línea continua) y el de Davis et al.⁴ (línea punteada). En la simulación se utilizaron las

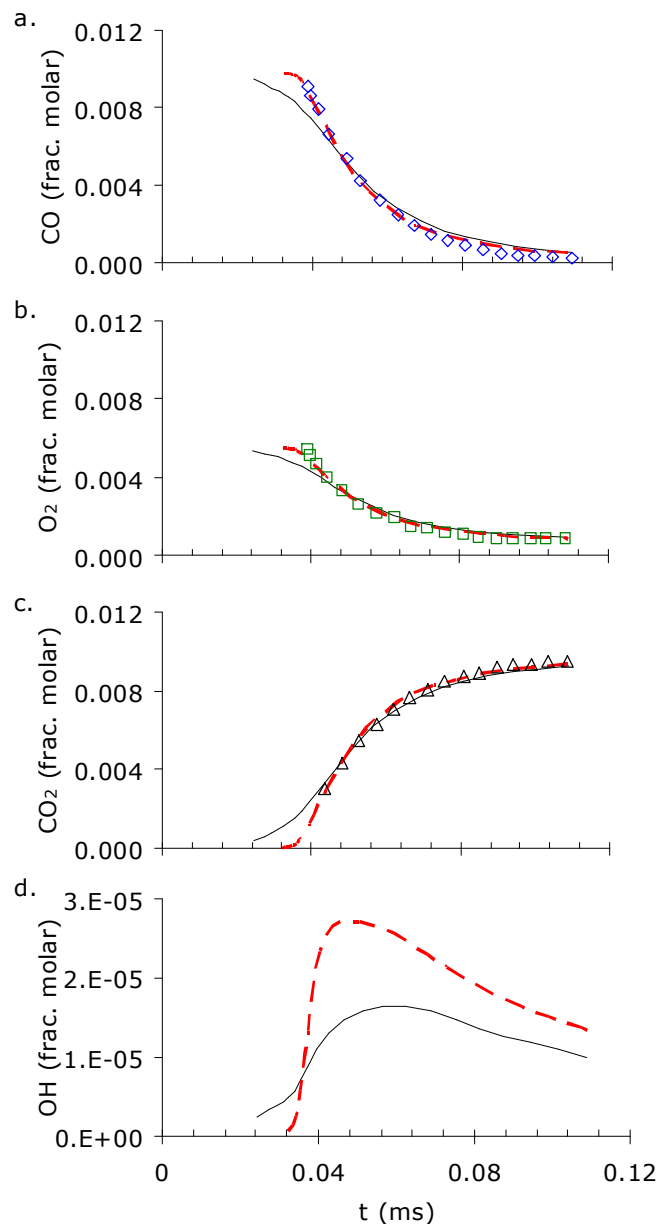


Figura 2. Comparación entre predicciones realizadas utilizando el programa desarrollado para esta investigación y resultados experimentales por Yetter y Dryer⁹ (línea punteada) para a. CO, b. O₂ y c. CO₂.

temperaturas medidas por Yetter y Dryer⁹ y no se resolvió el balance de energía con el fin de facilitar la comparación entre resultados experimentales y los otorgados por el modelo. Si bien Yetter y Dryer⁹ describen el reactor en el cual realizaron los experimentos como adiabático, pérdidas de calor a las paredes, aún si son menor magnitud, pueden tener un gran efecto en la simulación de un proceso de ignición como el reportado por Yetter y Dryer⁹.

El panel d. muestra la concentración de OH. En las simulaciones se utilizó el mecanismo GRI 3.0⁸ (línea continua) y el mecanismo reducido desarrollado por Davis et al.⁴ (línea discontinua). Las simulaciones son para una mezcla inicial: CO = 0.98%, O₂ = 0.55%, y H₂O = 0.565% con N₂ completando el balance.

Las figuras 2a., b. y c. muestran que ambos mecanismos simulan en forma aceptable la oxidación de CO y el respectivo consumo de oxígeno y producción de CO₂. Una observación apresurada de las figuras 2.a, b. y c. sugeriría que los resultados obtenidos mediante ambos mecanismos son muy similares. Sin embargo, un análisis más detallado muestra que los tiempos a los cuales comienza la oxidación tienden a ser menores cuando se utiliza el mecanismo GRI 3.0. Una gráfica del radical OH, fundamental en el proceso de oxidación de CO en ambiente húmedo¹, muestra una gran diferencia en el perfil de concentración de este compuesto en el reactor según lo predicho por ambos mecanismos de reacción. Según el mecanismo GRI 3.0, la producción de OH comenzaría con anterioridad a lo predicho con el mecanismo de Davis et al. Adicionalmente, la producción de OH predicha utilizando el mecanismo de Davis et al. es mucho mayor que la predicha utilizando GRI 3.0.

La Figura 3 presenta una comparación del valor promedio de velocidad de reacción para las reacciones con mayor incidencia en los cálculos presentados en la Figura 2. Como era de esperarse, la velocidad de reacción para R 1, considerado el paso crítico en la oxidación del CO¹¹, es la de mayor valor. Ambos mecanismos otorgan un valor similar para esta reacción. Esto explica porque los perfiles de CO, O₂ y CO₂ en la Figura 2 son tan similares. Por el contrario, la reacción del radical hidrógeno con oxígeno para formar los radicales O y OH (R 3) es mucho mayor cuando se utiliza el mecanismo de Davis et al. que con el mecanismo GRI 3.0, lo que justifica el alto pico de formación de OH que se muestra en la Figura 2d para el mecanismo de Davis et al.

CO + OH \rightleftharpoons CO ₂ + H	R 1
H + O ₂ (+M) \rightleftharpoons HO ₂ (+M)	R 2
H + O ₂ \rightleftharpoons O + OH	R 3
HO ₂ + H \rightleftharpoons OH + OH	R 4
HO ₂ + O \rightleftharpoons OH + O ₂	R 5
OH + OH \rightleftharpoons O + H ₂ O	R 6

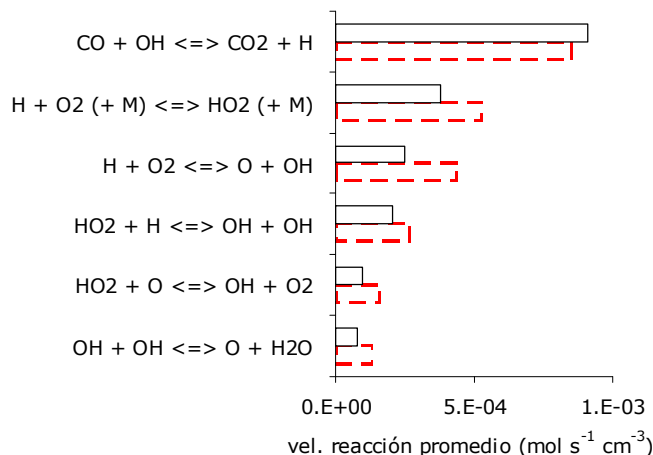


Figura 3. Comparación entre las velocidades de reacción promedio en el reactor calculadas para el mecanismo GRI 3.0⁸ (línea continua) y el mecanismo reducido desarrollado por Davis et al.⁴ (línea discontinua).

Las reacciones R 2, R 4 y R 5 involucran principalmente el radical hidropéroxido, HO₂, son características del sistema de reacción H₂-O₂ y son fundamentales en la generación de los radicales responsables por la oxidación del monóxido de carbono. Las velocidades de reacción para las reacciones que involucran el radical hidropéroxido tienden a ser mayores cuando se utiliza el mecanismo de Davis et al. Esto sucede en gran parte por la mayor cantidad de OH que predice el mecanismo de Davis et al. y que aumenta la concentración de especies radicalarias en el sistema, aumentando la formación de HO₂.

La discusión anterior muestra el tipo de entendimiento que se puede alcanzar cuando se combinan datos experimentales con una herramienta como el modelo de reacción desarrollado en este artículo. Figuras como las 2 y la 3, las cuales son de difícil realización cuando

se tienen mecanismos de múltiples reacciones químicas, se pueden realizar fácilmente con el programa desarrollado en esta investigación.

4. CONCLUSIONES

El programa de computación que se desarrolló en esta investigación entrega resultados comparables con los que se obtienen con un Software comercial cuando se utilizan mecanismos de reacción con múltiples reacciones químicas. Cuando el programa se utiliza para comparar dos mecanismos reportados en la literatura para la oxidación de mezclas CO/H₂ se puede establecer que el mecanismo GRI-3.0 tiende a predecir que la ignición del monóxido de carbono ocurre antes de los resultados obtenidos experimentalmente. Análisis de las velocidades de reacción sugieren que una mejor predicción de la química de formación del radical hidropéroxido es responsable porque el mecanismo de Davis et al. entregue predicciones más acorde con los resultados experimentales.

REFERENCIAS

- [1] Frassoldati, A.; Faravelli T. y Ranzi, E. 2007. Int. J. Hydrogen Energy. Aceptado para publicación.
- [2] Kee, R.J.; Rupley F.M. y Chemkin J.A. 1989. A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics; SAND-89-8009; Sandia National Laboratories, Livermore CA (E.U.).
- [3] Walton, S.W.; He, X.; Zigler, B.T. y Wooldridge, M.S. 2007). Proc. Comb. Inst. 31. pp 3147–3154.
- [4] Davis, S.G.; Joshi, A.V.; Wang, H. y Egolfopoulos, F. 2005. Proc. Comb. Inst. 30. pp 1283–1292.
- [5] Sivaramakrishnan, R.; et al. 2007. Proc. Comb. Inst. 31. pp 429–437.
- [6] Natarajan, J.; Nandula, S.; Lieuwen, T. y Seitzman, J. 2005. Laminar flame speeds of synthetic gas fuel mixtures. GT2005-68917. Proceedings of GT2005 ASME Turbo Expo 2005: Power for Land, Sea and Air, Reno-Tahoe, Nevada, USA.
- [7] Goodwin, D.G. y Cantera, D. G. Object-oriented Software for Reacting Flows. <http://www.cantera.org> (Consultado en Mayo 2007)
- [8] Smith, G.P., et al. GRI-MECH 3.0. http://www.me.bekeley.edu/gri_mech (consultado en Mayo 2007).

- [9] Yetter, R. A. y Dryer, F.L. 1991. Comb. Sci. Tech. 79. pp 129-140.
- [10] Kee, R.J.; Miller, J.A.; Smoke, M.D. y Grcar, J.F. 1985. FORTRAN program for modeling steady laminar one-dimensional premixed flames. SAND-85-8240; DE86004485, Sandia National Laboratories, Livermore CA (E.U.). 114 P.
- [11] Turns, S.R. 1996. An introduction to Combustion, Concepts and Applications, 1st Ed. Mc. Graw Hill, Inc. 565 P.