



UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

**DIVISIÓN DE CIENCIAS
NATURALES Y EXACTAS**

*“Gasificación de Biomasa: Modelado, Simulación y
Análisis Experimental”*

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**DOCTOR EN CIENCIAS EN INGENIERÍA
QUÍMICA**

PRESENTA:

DAVID AARÓN RODRÍGUEZ ALEJANDRO

DIRECTOR:

DR. ALBERTO F. AGUILERA ALVARADO

CO-DIRECTOR:

DR. ALEJANDRO ZALETA AGUILAR

GUANAJUATO, GTO.

MAYO 2017

*A mi amada familia,
Mi esposa: **Miriam**,
Mis hijos: **Aarón y Emilia**.
De ustedes, por ustedes y para ustedes.*

Agradecimientos

A Dios...Gracias por las bendiciones que me has brindado y por darme la oportunidad de descubrir cada día un poco más de tu infinito conocimiento.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el soporte económico durante estos cuatro años de estudio, permitiéndome dedicar mi tiempo y esfuerzos a mi investigación.

A la Universidad de Guanajuato... por ser mi casa, mi alma mater y la institución más honorífica de la cual me siento muy orgulloso de ser parte. Gracias a todos los que la conforman y hacen posible su operación día con día.

A mi familia... por su sacrificio, entendimiento, comprensión y sobre todo por inyectarme entusiasmo cuando más lo necesitaba.

A mis padres y hermanos... por su apoyo incondicional para superar situaciones adversas.

A mi asesor... el Dr. Alberto F. Aguilera Alvarado, quien se ha desempeñado excelentemente como guía, instructor, maestro y compañero desde que nos conocimos. Agradezco la confianza depositada en mí, así como su ayuda constante para convertir a la realidad mi sueño, ser un investigador.

A mi asesor... el Dr. Alejandro Zaleta Aguilar, del cual podría hacer todo un libro tratando de demostrarle mi gratitud por cada una de sus enseñanzas: ya sean en el ámbito humano, espiritual, empresarial, ingenieril o científico. Solamente quiero manifestar mi admiración y respeto por usted.

A la Texas A&M University... por permitirme utilizar sus instalaciones y equipos de laboratorio, especialmente agradezco al grupo de análisis y pruebas en bioenergía (BETA Lab), encabezado por el Dr. Sergio Capareda, y a mis ahora colegas, el Dr. Hyungseouk Nam y el Dr. Amado Maglinao Jr.

A mis Sinodales... por dedicarme un poco de su tiempo para la revisión y evaluación de este trabajo, les agradezco sus aportaciones y comentarios para la mejora del mismo.

A los profesores del departamento de ingeniería química...por compartir su conocimiento de manera muy clara y siempre atendiendo mis dudas e inquietudes, agradezco su apoyo a mi formación académica, pero sobre todo, la humildad en su forma de enseñanza.

A mis compañeros... la cantidad es grande y por supuesto serían muchas las páginas si los mencionara a todos, pero saben de antemano que les agradezco muy honesta y eufóricamente su amistad, son parte importante de mi aprendizaje, fortaleza para mi superación y sin duda alguna grandes amigos en la vida diaria.

A mi hermano Carlos... por su incondicional apoyo en todo momento, espero podamos continuar trabajando y cumplir todas nuestras metas.

A todos los que de una forma u otra han figurado de manera importante en cualquier etapa de mi vida esperando seguir contando con su apoyo y cariño.

Índice

Agradecimientos	i
Índice	iii
Lista de Figuras	vi
Lita de Tablas.....	xi
Summary.....	1
Resumen.....	3
1. Introducción.....	6
1.1. Contexto y motivación.....	6
1.2. Alcances y esquema de la tesis	8
1.3. Justificación	10
1.4. Hipótesis	12
1.5. Objetivo	13
1.5.1. Objetivo general.....	13
1.5.2. Objetivos específicos.....	13
1.6. Limitaciones.....	13
1.7. Abstract gráfico.....	14
1.8. Contribuciones Originales.....	15
2. Fundamentos de la Gasificación.....	17
2.1. Antecedentes históricos.....	17
2.2. Principios de gasificación.....	24
2.3. Biomasa y sus características	26
2.3.1. Estructura de la biomasa (Madera).....	27
2.4. Clasificación general de los combustibles	29
2.5. Propiedades de la biomasa para conversión térmica	31
2.6. Propiedades Termodinámicas.....	34
2.7. Análisis proximal	36
2.8. Propiedades químicas.....	40
2.9. Técnicas de análisis térmicos.....	43
2.10. Alquitranes.....	49
3. Modelo de Equilibrio Modificado.....	52

3.1. Introducción	52
3.2. Modelo de Equilibrio Termodinámico	54
3.3. Modelos en Cuasi-Equilibrio	57
3.4. Formulación del Modelo Modificado	61
3.4.1 Metodología experimental	61
4. Simulación Euler-Lagrange	68
4.1. Introducción	68
4.2. Metodología	69
4.3. Ecuaciones de Gobierno	73
4.4. Modelo de Fase Discreta aplicado a combustión, gasificación y pirólisis	76
4.4.1. Combustión	76
4.4.2. Gasificación	78
4.4.3. Pirólisis	80
5. Diseño de Experimentos	82
5.1. Método de Superficie de Respuesta	83
5.2. Método Multifactorial 3³	85
6. Modelo Riguroso de Reactores de Conversión Termoquímica	91
6.1. Introducción	92
6.2. Modelo matemático de la partícula	95
6.3. Metodología de solución	107
7. Resultados	115
7.1. Resultados del modelado termodinámico	115
7.1.1. Caracterización y preparación de la muestras	115
7.1.2. Procedimiento experimental	116
7.1.3. Validación del modelo	121
7.1.4. Estudios paramétricos	127
7.1.5. Condiciones óptimas de la planta de gasificación de biomasa	132
7.2. Resultados de la simulación con el método de fase discreta	134
7.2.1. Metodología de validación	134
7.2.2. Modelo computacional	137
7.2.3. Gasificación	139
7.2.4. Combustión	142

7.2.5.	Pirólisis	144
7.3.	Resultados del Método de Superficie de Respuesta: (Gasificación en reactor de lecho fluidizado)	147
7.3.1.	Análisis del modelo estadístico	148
7.3.2.	Efectos de las condiciones de operación	151
7.3.2.1.	Efectos de condiciones de operación para producción de H ₂	151
7.3.2.2.	Efectos de las condiciones de operación para producción de CO y CO ₂	153
7.3.2.3.	Efectos de condiciones de operación para producción de PCI	155
7.3.3.	Eficiencia de gas frío y conversión de carbón	157
7.3.4.	Aplicación de las ecuaciones empíricas del prototipo de laboratorio al sistema de gasificación escala industrial	158
7.4.	Resultados del Método Multifactorial (Estudio de la cinética física de la pirólisis lenta de madera)	160
7.5.	Resultados del modelo acoplado de simulación	173
7.5.1.	Solución del combustor	174
7.5.2.	Solución del combustor con una partícula homogénea	175
7.5.3.	Solución del combustor con partículas de interfase heterogénea	176
7.5.4.	Perfiles de temperatura	178
7.6.	Estrategias de la metodología de análisis de gasificadores	184
8.	Conclusiones de la Tesis	191
	Referencias	194
A.	APÉNDICE A (Artículos Publicados)	204
A.1.	Artículos en Revistas Indizadas	204
A.2.	Memorias de Congreso	207
A.3.	Otros distintivos logrados	208
B.	APÉNDICE B (Proyecto de sistema de Gasificación de Biomasa de 30 kW)	209
C.	APÉNDICE C (Código EES)	211

Lista de Figuras

Figura 1.1. Esquema general de la tesis.	9
Figura 1.2. Abstract gráfico de la tesis.	15
Figura 2.1. Desarrollo de la gasificación (Fuente, [2]).	17
Figura 2.2. Uso de gasificadores de madera en camiones (Fuente, [3]).	19
Figura 2.3. Prototipo gek v4.0 power pallet 20 kW (Fuente, [4]).	20
Figura 2.4. Estructura molecular de la celulosa	28
Figura 2.5. Estructura molecular de una hemicelulosa típica, xilano	28
Figura 2.6. Estructura típica de algunas unidades de la lignina	29
Figura 2.7. Clasificación de combustibles sólidos por las relaciones hidrógeno/carbono y oxígeno/carbono (Fuente [28]).	30
Figura 2.8. Picnómetro usado para medir la densidad de las partículas de biomasa.	31
Figura 2.9. Equipo tamizador usado para establecer grupos de partículas en diferentes tamaños.	32
Figura 2.10. Horno de secado de biomasa por convección forzada	37
Figura 2.11. Horno usado para medir el contenido de materia volátil en el combustible	38
Figura 2.12. Horno mufla para análisis de ceniza de biomasa.	39
Figura 2.13. Analizador Perkin Elmer 2400 CHNS	40
Figura 2.14. Micro-balanza para medir el peso con alta precisión.	40
Figura 2.15. Analizador Termogravimétrico TGA/SDTA 851 Mettler Toledo.	43
Figura 2.16. Bomba calorimétrica isotérmica Parr 6100.	45
Figura 2.17. Formación de escoria dentro de una caldera de biomasa (Fuente [29]).	47
Figura 3.1. Procedimiento de solución para modelo de equilibrio	57
Figura 3.2. Diagrama de flujo para la obtención de los factores de no equilibrio FK_1 y FK_2 .	64
Figura. 3.3. Gasificador de lecho fluidizado (escala laboratorio) de la Universidad de Texas A&M [81]	65

Figura 3.4. Sistema de gasificación piloto en la Universidad de Texas A&M [82].	66
Figura 4.1. Reacciones de gasificación en un reactor de lecho fijo [85].	70
Figura 4.2. Diferentes modos de operación del reactor de conversión termoquímica: a) pirolizador b) gasificador and c) incinerador	72
Figura 4.3. Modelo del prototipo del reactor: a) vista seccional y definición del volumen de control, b) localización de las condiciones de frontera y c) geometría discretizada por zonas.	73
Figura 5.1. Secuencia de la Metodología de Superficie de Respuesta	83
Figura 5.2. Diagrama esquemático de los modelos estadísticos combinados del diseño central compuesto y el diseño Box-Behnken para el caso de estudio [100].	84
Figura 5.3. Descomposición típica del proceso de pirólisis	86
Figura 5.4. Esquema general del equipo de experimentación	87
Figura 5.5: Forma de la biomasa utilizada en el pirolizador: a) Astillas de madera no uniforme, b) Briquetas de 2.5cm de diámetro y 3cm de altura y c) biomasa pulverizada.	89
Figura 6.1. Mecanismo de secado de la partícula de biomasa	96
Figura 6.2. Modelo de pirólisis de madera de dos etapas.	97
Figura 6.3. Mallado al exterior y al interior de la partícula de biomasa.	108
Figura 6.4. Esquema de solución del modelo de reacciones químicas de conversión termoquímica	110
Figura 6.5. Procedimiento basado en presión para la solución en Fluent con UDFs.	111
Figura 6.6. Arquitectura de solución en Fluent: en serie (izquierda) y en paralelo (derecha).	112
Figura 7.1. Producción de alquitrán a través del simulador termodinámico para gasificación de madera.	120
Figura 7.2. Interfaz interactiva del simulador de gasificación de biomasa basado en el modelo de equilibrio químico modificado.	122
Figura 7.3. Comparación de los resultados experimentales vs el presente modelo para gasificación de sorgo: (a) porcentaje volumétrico de los elementos en el gas de síntesis y (b) poder calorífico inferior.	123
Figura 7.4. Comparación del comportamiento de la razón de equivalencia adiabática y experimental.	123

Figura 7.5. Comparación de los resultados experimentales vs el modelo de equilibrio modificado para astillas de madera: (a) porcentaje volumétrico del gas de síntesis y (b) PCI del gas de síntesis.	124
Figura 7.6. Análisis de razón de equivalencia vs temperatura de los datos experimentales con el modelo modificado para astillas de madera.	125
Figura 7.7. Comparación de los resultados experimentales vs residuos de granja: (a) porcentajes volumétrico de los elementos del gas de síntesis y (b) PCI del gas de síntesis	126
Figura 7.8. Comparación de la razón de equivalencia entre un proceso adiabático y el proceso real de gasificación de residuos de granja.	126
Figura 7.9. Composición volumétrica del gas de síntesis de la gasificación de sorgo: (a) CH ₄ , (b) CO, (c) H ₂ y (d) CO ₂ .	128
Figura 7.10. Obtención del PCI del gas de síntesis de la gasificación de sorgo en función de la razón de equivalencia y temperatura de gasificación.	128
Figura 7.11. Composición volumétrica del gas de síntesis de la gasificación de astillas de madera: (a) CH ₄ , (b) CO, (c) H ₂ y (d) CO ₂ .	130
Figura 7.12. Gráfica de PCI del gas de síntesis de la gasificación de astillas de madera	130
Figura 7.13. Composición volumétrica del gas de síntesis de la gasificación de astillas de madera: (a) CH ₄ , (b) CO, (c) H ₂ y (d) CO ₂ .	131
Figura 7.14. Influencia de la temperatura de reacción y la razón de equivalencia sobre la calidad del PCI del gas de síntesis de la gasificación de residuos de granja.	131
Figura 7.15. Biomasa usada en los experimentos: a) astillas de madera, b) biomasa molida, c) cenizas gasificadas	134
Figura 7.16. Localización de los termopares en el reactor	135
Figura 7.17. Equipos utilizados en el laboratorio de la Universidad de Guanajuato	136
Figura 7.18. Resultados de las mediciones de temperatura	137
Figura 7.19. Resultados de la simulación Euleriana-Lagrangiana para gasificación de madera	140
Figura 7.20. Comparación de los perfiles de temperatura entre la simulación y los resultados experimentales.	141
Figura 7.21. Resultados de la simulación de combustión de madera de pino.	142
Figura 7.22. Temperatura de combustión en el eje central del reactor a lo largo del reactor.	143

Figura 7.23. Resultados de la simulación de pirólisis por el método de fase discreta	145
Figura 7.24. Superficie de respuesta y los efectos de las condiciones de operación sobre la producción de H ₂ : (a) 21% oxígeno (b) 30% oxígeno, (c) 40% oxígeno, y (d) gráfica de predicción vs experimental.	152
Figura 7.25. La superficie de respuesta y los efectos de las condiciones de operación sobre la producción de CO (a) 21% oxígeno (b) 30% oxígeno, (c) 40% oxígeno, y (d) gráfica de CO experimental vs calculada.	154
Figura 7.26. La superficie de respuesta y los efectos de las condiciones de operación sobre la producción de CO ₂ (a) 21% oxígeno (b) 30% oxígeno, (c) 40% oxígeno, y (d) gráfica de CO ₂ experimental vs calculada.	155
Figura 7.27. Gráficas de superficie de respuesta y los efectos de la razón de equivalencia sobre el PCI: (a) RE=0.1, (b) RE=0.25, (c) RE=0.4, y (d) resultados experimentales vs resultados calculados.	156
Figura 7.28. Gasificación con aire del prototipo de escala industrial en diferentes condiciones de operación. Comparación de la composición de gas calculada vs mediciones experimentales: (a) T=635°C y RE _m = 0.18 (b) T=628°C y RE _m = 0.35.	159
Figura 7.29. Porcentaje de transformación de pelets hechos con diferente tamaño de partícula:	161
Figura 7.30. Diagrama de caja para pérdida de materia vs pelets.	162
Figura 7.31. Diagrama de caja para pérdida de peso promedio y producción de sólidos, líquidos y gases para todos los pelets.	162
Figura 7.32. Equipos de experimentación de pirólisis y fabricación de pelets	164
Figura 7.33. Residuos sólidos después de ser pirolizados: (a) astillas de madera y (b) pelets.	165
Figura 7.34. Productos de la pirólisis lenta de astillas de madera: (a) sólidos y (b) mezcla de aceite y agua.	165
Figura 7.35. Sistema de colección de muestras de gas de síntesis (a) ubicación y (b) bolsa TEDLAR de 3 litros.	166
Figura 7.36. Interacción de todos los factores con sus niveles en la producción de Bio-carbón.	168
Figura 7.37. Interacción de todos los factores con sus niveles en la producción de Bio-aceite.	168
Figura 7.38. Interacción de todos los factores con sus niveles en la producción de gas	169

de síntesis

Figura 7.39. Gráfica de residuales del modelo de regresión lineal de pérdida de masa de los pelets	170
Figura 7.40. Representación del combustor tipo tambor (1/4 del volumen).	173
Figura 7.41. Vectores de velocidad dentro de la cámara de combustión	174
Figura 7.42. Gráfica de contornos de: (a) temperatura [K] y formación de NO [%].	174
Figura 7.43. Geometría mallada del combustor con objeto sólido.	175
Figura 7.44. Pendiente de la difusividad térmica hacia el interior del sólido.	176
Figura 7.45. Partición que Fluent™ realiza para 5 nodos y su distribución.	177
Figura 7.46. Partición que Fluent™ realiza para 8 nodos y su distribución.	177
Figura 7.47. Partición que Fluent™ realiza para 19 nodos y su distribución.	178
Figura 7.48. Posición de celdas en objeto 1.	178
Figura 7.49. Perfiles de temperatura para las celdas 10, 53 y 71 del objeto 1.	179
Figura 7.50. Perfiles de temperatura para cuerpos de diferente material.	179
Figura 7.51. Perfiles de temperatura para un objeto de aluminio en diferentes tiempos.	180
Figura 7.52. Perfiles de temperatura para un objeto de aluminio en diferentes tiempos	181
Figura 7.53. Contorno de temperatura en K de cuatro objetos con propiedades metálicas después de 18.9 minutos.	182
Figura 7.54. Contorno de temperatura en K de cuatro objetos con propiedades cerámicas después de 12.13 minutos.	182
Figura 7.55. Contorno de temperatura en K de cuatro sólidos compuestos en un proceso de enfriamiento.	183
Figura 7.56. Proceso para el diseño de reactores de conversión termoquímica de biomasa.	185

Lita de Tablas

Tabla 2.1. Datos de operación más comúnmente obtenidos según su configuración.	21
Tabla 2.2. Conceptos tecnológicos de gasificación de biomasa.	22
Tabla 2.3. Composición típica de algunos residuos de Biomasa.	27
Tabla 2.4. Tabla de tamaños de tamizas estándar.	33
Tabla 2.5. Lista de normas ASTM aplicadas para el análisis próximo de biomasa para madera, combustible, carbón y coque.	36
Tabla 2.6. Análisis proximales de algunas biomásas comunes (como se recibió).	37
Tabla 2.7. Métodos estándar para el análisis composicional de biomasa.	37
Tabla 2.8. Algunos análisis elementales de biomasa común.	41
Tabla 2.9. Comparación del último análisis (base seca) de algunos combustibles de biomasa y otros combustibles fósiles.	42
Tabla 2.10. Comparación de análisis proximal de biomasa medido por dos métodos, fuente [24].	44
Tabla 2.11. Índices de formación de escoria y ensuciamiento para muestras de carbón.	48
Tabla 2.12. Composición de las cenizas de desperdicio de algodón y tallos de sorgo.	48
Tabla 2.13. Niveles típicos de alquitrán clasificados por geometría de gasificador.	50
Tabla 2.14. Compuestos orgánicos en el alquitrán.	50
Tabla 3.1. Modelos termodinámicos de gasificación de biomasa ajustados experimentalmente.	58
Tabla 3.2. Correlaciones para los factores de no equilibrio y eficiencia de conversión de carbón.	66
Tabla 4.1. Comparación de los modelos usados en estudios de conversión termoquímica resueltos por CFD.	71
Tabla 4.2. Parámetros para la expresión de Arrhenius.	79
Tabla 5.1. Lista de normas usadas para analizar la biomasa.	87
Tabla 5.2. Matriz de factores en el diseño multifactorial.	88
Tabla 6.1. Tipos de modelos para combustión de partículas	94

Tabla 6.2. Reacciones químicas, cambio de fase y expresiones de velocidad cinética	99
Tabla 6.3. Datos cinéticos y calores de reacción	99
Tabla 7.1. Características de la biomasa (en base seca; * por diferencia).	116
Tabla 7.2. Comparación de la composición de gas de síntesis del modelo termodinámico versus los resultados experimentales en mismas condiciones operativas cada una.	117
Tabla 7.3. Valores de la función error RMS obtenidas para el modelo de equilibrio y el de cuasi-equilibrio.	118
Tabla 7.4. Contenido de hidrocarburos formados durante el proceso de gasificación en lecho fluidizado a diferentes temperaturas.	119
Tabla 7.5. Análisis de alquitrán producido en la gasificación de madera y madera (a) % relativo de los grupos químicos encontrado por GC-MS y (b) % relativo de diferentes anillos aromáticos.	121
Tabla 7.6. Condición de optimización para cada biomasa	133
Tabla 7.7. Características termofísicas de la biomasa	135
Tabla 7.8. Condiciones de frontera para cada caso de estudio.	138
Tabla 7.9. Comparación de los resultados actuales de la simulación de gasificación con otros trabajos.	141
Tabla 7.10. Sumario de los resultados de la simulación de fase discreta en cada caso de estudio	146
Tabla 7.11. Características de la biomasa. (base seca)	147
Tabla 7.12. Composición de gas de síntesis del Diseño Box Behnken y el Diseño Central Compuesto.	149
Tabla 7.13. Validación del modelo para los modelos de superficie de respuesta usando ANOVA.	151
Tabla 7.14. Efectos de la condiciones de operación sobre la eficiencia de conversión de carbón y del gasificador	158
Tabla 7.15. Propiedades de la biomasa (residuos de madera)	160
Tabla 7.16. Resultados de experimentación solo con pelets	161
Tabla 7.17. Contenido energético de los productos	164
Tabla 7.18. Distribución de productos (Sólido, gas, aceite y agua)	167

Summary

The work presented in this thesis has been developed at two facilities of University of Guanajuato (Irapuato-Salamanca and Guanajuato Camps), further more during a doctoral leave of absence an experimental strategy was performed at Texas A&M University in USA. A discussion on plausible solution strategies to understand the thermodynamics of gasification was carried out with several research groups in such a way to revise all points of leading to a convergence on a single methodology to design thermochemical conversion reactors.

The aim of this work is to study the biomass gasification process throughout the fundamentals of chemical engineering: thermodynamic models based on chemical equilibrium and the minimization of Gibbs free energy; kinetic model of heterogeneous and homogeneous reactions; and transport phenomena occurring inside the reactor. Furthermore, experimental procedures to obtain gasifier performance data were explored at both facilities mentioned above. With results obtained so far, the chemical and physical aspects of the unitary operation scheme studied in this work will better be understood.

Chapter 1 defines the hypothesis and the objectives of the present investigation, as wells as the scope, justification and the structure of the work. In Chapter 2, begins the technical concepts of gasification, also are mentioned the physical properties of the biomass, its test methods and standards on which those tests are based upon.

Chapter 3 describes the state of art on thermodynamic modelling and it's included advancement on the deduction based on chemical equilibrium for a global gasification reaction. However, the model is strengthened taking into consideration empirical correlations which are based on a quasi-equilibrium model where the equilibrium constants are upgraded together to the carbon conversion efficiency and the heat loss to the environment.

Chapter 4 presents a simulation model using Computational Fluid Dynamics (CFD). This model is applied to a fixed bed reactor by means of an Eulerian-Lagrange model

called Discrete Phase Method (DPM). In this chapter can be found a set of characteristics to simulate a two dimensional geometry by three operation modes: combustion, gasification and pyrolysis. Thus, this research allows knowing the performance of the reactor for a wide range of operating parameters.

Chapter 5 is dedicated to the statistics field, implementing two experimental designs which attend to two different gasification systems. The first one is based on a Response Surface Method (RSM) applied to predicting the yield of a pilot scale fluidized bed gasifier, the second one is an analysis required to understand the thermal decomposition of the particle.

Chapter 6 presents a rigorous modelling on the gasification of a big particle located inside a fixed bed reactor simulated by means of a commercial software; Fluent of ANSYS. Several edge topics are explored and included here: Although, the commercial mentioned software is inherently strong, there is still a wide opportunity to enhance furthermore what the software does. This last point goes, to programming additional calculations specifically aimed at the border between solid particle and the gaseous fluid surrounding it. The software allows external code to be performed called User Defined Functions or UDFs, which are elaborated in the C++ language which may be accessed in interpreted or compiled mode. The latter was explored in this work in a parallelized fashion to greatly improve the execution computer time that includes an external compilation of a developed code to define mathematically the conversion of solid particle into: little particles, inert matter, volatiles and hydrocarbons. This links makes possible a more realistic solution about gasification when is studied from a microscopic perspective.

Chapter 7 and 8 shows the results of each analysis presented in chapters 2-6. The results are discussed and interpreted through the figures, graphics, and tables where were resumed the most important findings, then, the comments are related to the general methodology to design thermochemical conversion reactors. This methodology is thoroughly explained in the section 7.6.

Resumen

El presente trabajo ha sido desarrollado dentro de las instalaciones de la Universidad de Guanajuato en los diferentes campus universitarios (Irapuato-Salamanca y Guanajuato), así como en la Universidad de Texas A&M dentro del laboratorio de Análisis de Pruebas de Bio-Energía (BETA Lab). La discusión en las estrategias de análisis y metodología planteada al diseño de reactores de conversión termoquímica se llevó a cabo con diversos grupos de investigación con la finalidad de hacer converger las aportaciones de cada uno de ellos dentro de la presente disertación.

En el capítulo 1 se define la estructura del documento, la justificación de la investigación, su hipótesis planteada y los objetivos de la misma. El capítulo 2 sintetiza los fundamentos de la gasificación con la finalidad de entender desde los conceptos generales hasta los más avanzados de la tecnología de conversión termoquímica, adicionalmente se presentan correlaciones empíricas para cálculo de las propiedades físicas y termodinámicas de la biomasa utilizadas en la simulación termodinámica.

Es justamente en el capítulo 3 donde se describe a detalle las bases del modelado termodinámico, partiendo del estudio de las investigaciones científicas propuestas y desarrolladas desde el año 2001 y hasta la actualidad. En esta sección surge la estrategia de modificación de las constantes de equilibrio basada en factores empíricos obtenidos de datos en reactores de banco y de escalas industriales. Esto resulta ser una estrategia de predicción de rendimiento operativo, ya que es precisamente en este capítulo donde se propone una estrategia completamente experimental basada en el Método de Superficie de Respuesta a través de la evaluación de un prototipo a nivel laboratorio. Los resultados servirán para conocer la operación de un prototipo industrial con un nivel de certidumbre bastante alto.

El capítulo 4 describe las bases de simulación de reactores de conversión termoquímica, se propone el análisis de los reactores basado en la Dinámica Computacional de Fluidos con un método Euleriano-Lagrangiano, el cual se encuentra intrínseco en el

software comercial utilizado, bajo la activación del modelo de fase discreta (DPM) por sus siglas en inglés (Discrete Phase Method). La geometría utilizada es de un gasificador de lecho fijo (prototipo de laboratorio), en el cual se validó la simulación a través de perfiles de temperaturas a lo largo del eje axial. En este capítulo se analiza la operación del mismo bajo la tecnología de pirólisis y combustión de biomasa.

El capítulo 5 expone una estrategia de análisis experimental basada en pirólisis de astillas de madera para conocer la descomposición térmica en subproductos debido a los factores de temperatura, tiempo y forma de las muestras. Esto es el inicio de la estrategia de diseño de reactores de gasificación basado en el conocimiento fundamental del craqueo térmico de la biomasa, el caso de estudio será la madera.

El designado “*Análisis comprensivo de reactores de conversión termoquímica*” es definido en el capítulo 6. Esto es, el análisis de la gasificación de biomasa para diseño de reactores desde un punto de vista fundamental y específico, ya que para obtener su geometría, dimensiones, flujos de entrada, flujos de salida o simple selección de materiales, es necesario encontrar la solución de las ecuaciones de gobierno involucradas dentro del reactor, pero aún más, el objetivo es conocer como es el mecanismo de transferencia de calor y masa de las partículas de la biomasa con el entorno. Este mecanismo podría ser asemejarse al DPM visto en el capítulo 5, sin embargo, las limitaciones y suposiciones de éste modelo son muchas y no ayudan al diseño dimensional del mismo reactor. Es por ello, que basados otra vez en la dinámica computacional de fluidos pero aunado a la solución de las partículas sólidas mediante los modelos cinéticos clásicos de las ecuaciones de reducción (gasificación) se resuelven simultáneamente para estudiar la interacción de las partículas con los gases circundantes, en esta etapa influye la hidrodinámica, las temperaturas y los gases generados previamente. Cabe destacar la importancia del procedimiento de cálculo, porque ha sido llevado a cabo mediante códigos definidos por el usuario, estos son añadidos a la solución generada de los fenómenos de transporte del software comercial, sin embargo, el código es desarrollado bajo programación en paralelo, con la finalidad de reducir los tiempos de cómputo. Dicha táctica se suma a las tendencias actuales de solución de problemas mediante herramientas computacionales.

En el capítulo 7 se encuentra la discusión de resultados de los casos de estudio analizados en cada metodología, son compendiadas una serie de gráficas y tablas para auxiliar en la visualización de los parámetros correspondientes a cada tipo de análisis, por ejemplo, en el caso de la simulación termodinámica las gráficas son creadas dependientes de la temperatura y la razón de equivalencia, para el caso de simulación por CFD (Computational Fluid Dynamics) se muestran gráficas de contorno de velocidad, temperatura y presión, entre otras. La interpretación de los valores numéricos requieren de un exhaustivo análisis para explicar la fenomenología del proceso físico, en esta parte se hacen algunas comparaciones y se deducen una serie de conclusiones que precisamente se encuentran concentradas en el capítulo 8. En esta sección se comentan las aportaciones de cada estudio, se redacta de manera objetiva la aportación de cada análisis dentro del trabajo general, y se define con claridad las contribuciones científicas y tecnológicas del presente estudio.

1. Introducción

1.1. Contexto y motivación

Muchos de los países desarrollados con gran experiencia en el desarrollo de las tecnologías renovables han presentado un crecimiento económico muy vertiginoso, no solo debido a sus políticas de energía, sino también a la propia cultura de aceptación y el convencimiento mismo de la sociedad en el consumo de recursos energéticos provenientes de tecnologías alternativas. Por lo tanto, desde que se han tomado medidas y compromisos de prevención y corrección en la lucha contra el cambio climático, una gran parte de la comunidad científica se ha sumado a los esfuerzos en la búsqueda de descubrir métodos alternativos de generación, transformación y uso eficiente de energía.

Algunos de esos logros han sido llevados a cabo apoyados por estrategias de experimentación sobre la misma planta construida, desde resolver problemas de operación cuestiones de riesgos y seguridad, dejando de lado la eficiencia del proceso. Con esto, se atrae un problema colateral para los involucrados, traducido en altos costos y grandes pérdidas de dinero debido a la existencia de huecos entre el diseño inicial y final, que con frecuencia es porque el diseño inicial es tratado con gran carencia de fundamentos teóricos, llevando al sistema final a un grado de confiabilidad excesivamente bajo tanto en su operación, como en su rendimiento, y por supuesto muy alejado de algún diseño óptimo. Una de las respuestas en recuperación energética para aprovechamiento de desechos sólidos orgánicos es la tecnología de gasificación de biomasa, que por definición es el proceso de transformar la materia sólida o líquida en un gas hidrocarburo que puede ser aprovechado para generar energía térmica, eléctrica y/o sintetizar compuestos químicos industriales.

La metodología de creación de un modelo de análisis debe cumplir con las nuevas exigencias tecnológicas, en eficiencia y sustentabilidad, pero siguiendo los principios de la ingeniería de reacciones, teniendo como reto principal de este trabajo: establecer las estrategias para obtener un diseño preciso utilizando las nuevas herramientas de modelado,

simulación y diseño de experimentos que conjuntamente puedan romper la barrera que ha detenido los avances en la tecnología de gasificación.

Los diferentes tipos de análisis convergen en un denominado modelo híbrido descriptivo y predictivo, en donde se estudia el proceso de gasificación de biomasa a través de los fundamentos de la ingeniería química: equilibrio termodinámico basado en el principio de la minimización de la energía libre de Gibbs; cinética de las reacciones homogéneas y heterogéneas; así como la solución de los fenómenos de transporte que ocurren dentro del reactor. Estas metodologías propuestas de análisis traen consigo retos que satisfagan principios: científicos y tecnológicos. El primero de ellos, se basa en nuevos desarrollos matemáticos para la solución de los diferentes posibles modelos cinéticos propuestos para la reacción de degradación térmica de las partículas, acoplando el intercambio de masa con los gases alrededor de lo sólidos, esta clase de avances se pueden obtener gracias a la vasta y poderosa disponibilidad en herramientas de hardware que se tiene actualmente. En el mismo contexto, se sitúa la creación, compilación e implementación de código para la solución de ecuaciones diferenciales parciales por medio de métodos numéricos avanzados estos, definen un intercambio importante de transferencia de calor, masa y momentum con una volumen externo que ha sido resuelto mediante un enfoque Euleriano, y que actualmente no se ha resuelto ese gran hueco entre la conexión de un modelo riguroso de solución con enfoque Lagrangiano (partícula sólida). Este trabajo se desarrolla a través dar solución a los escalares de masa de múltiples especies químicas y de calor, además de cambios de fase, dentro de las ecuaciones generales de gobierno para la transferencia de cantidad de movimiento dentro y fuera de un gránulo de materia gasificable.

Conforme el conocimiento avanza en la determinación de modelos químicos, físicos y matemáticos mejorando la exactitud de la predicción del rendimiento de los reactores y cuantificación de sus productos, se impulsa el desarrollo de técnicas para ajustar modelos semi-empíricos basados en los principios de la termodinámica, y aunado a la mayor capacidad de medición de propiedades intensivas en tiempo real durante el funcionamiento de los reactores. En este trabajo se desarrollan corridas experimentales en diferentes tipos de gasificadores de biomasa en sendas instalaciones de experimentación mencionadas

antes, con el fin de extraer datos requeridos para validar las condiciones de un simulador termodinámico basado en la minimización de la energía libre de Gibbs, pero corregido a un estado llamado en “*cuasi-equilibrio*”. El estudio de pruebas experimentales también se trata de una manera profunda y con un nivel estadístico de complejidad y efectividad, de tal manera que puedan obtenerse correlaciones empíricas con alto grado de confiabilidad en los resultados de los equipos a una escala de banco de pruebas.

1.2. Alcances y esquema de la tesis

El presente trabajo examina diversas técnicas de análisis de gasificación de biomasa con el fin de desarrollar una metodología de modelado, simulación, y diseño en los reactores de conversión termoquímica, de tal manera que desde su concepción en el laboratorio pueda llevarse a una madurez tecnológica aplicable a niveles comerciales e industriales, esta maduración se llevará a cabo atendiendo los estudios, pruebas y recomendaciones de la metodología propuesta.

Los aspectos más relevantes en la investigación combinan un tratamiento teórico-práctico desde tres perspectivas distintas;

- 1) Equilibrio termodinámico,
- 2) Simulación numérica y
- 3) Análisis estadístico.

Estas divisiones son presentadas en el diagrama de la Figura 1.1, en donde se observa el vínculo entre cada etapa y la estructura de la tesis.

El Capítulo 2 contiene los aspectos generales sobre la gasificación de biomasa, desde antecedentes históricos, hasta la descripción de la normatividad y equipos de pruebas para la caracterización de la biomasa y valorización energética de los productos. En el Capítulo 3 se desarrolla un simulador termodinámico para caracterización y análisis de plantas de gasificación de biomasa. En donde se obtienen ecuaciones de equilibrio químico corregidas mediante el método semi-empírico a través de datos experimentales.

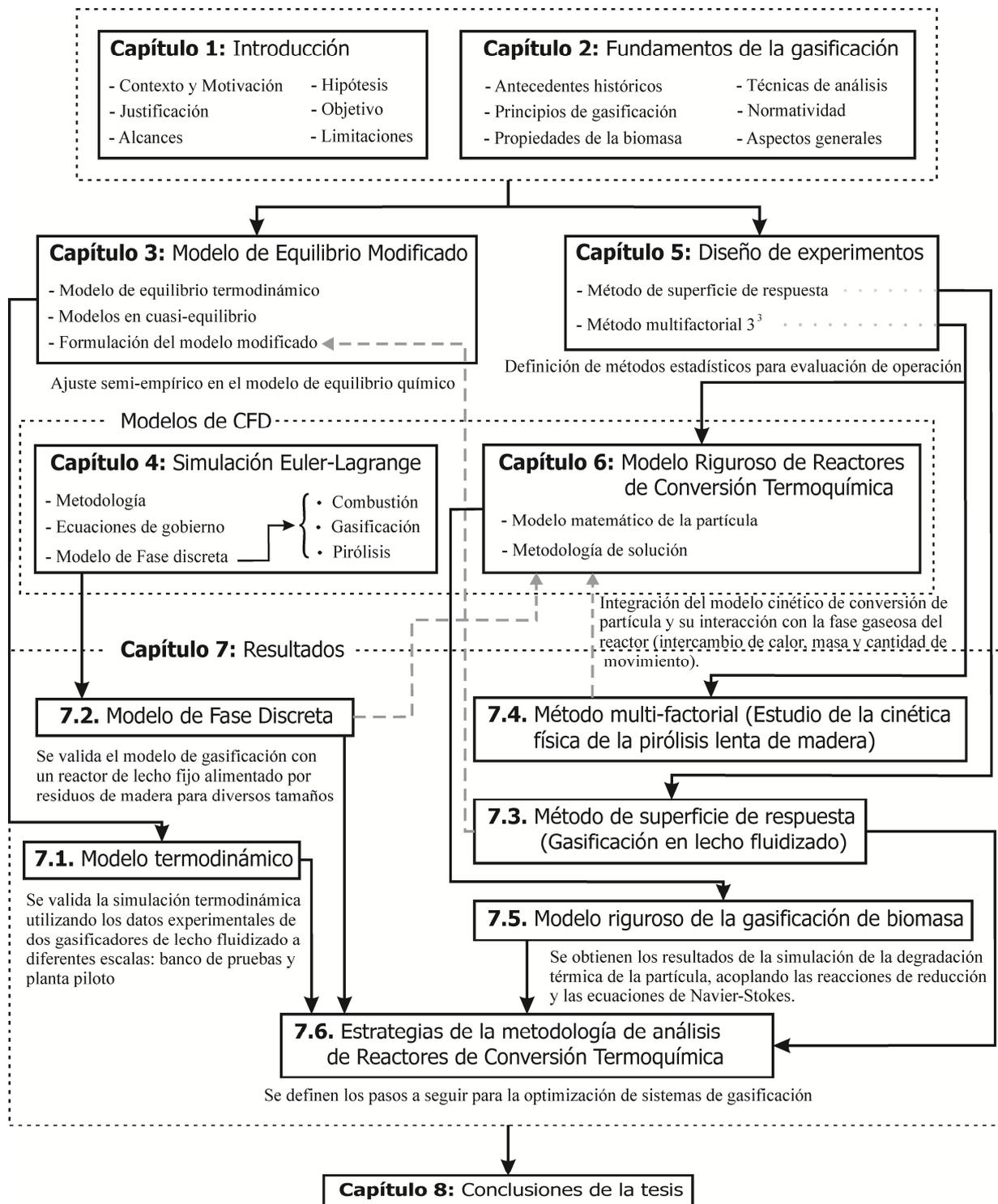


Figura 1.1. Mapa del vínculo entre las actividades de la tesis.

El Capítulo 4 contiene el modelo seguido para la simulación utilizando la dinámica computacional de fluidos en un gasificador de biomasa de lecho fijo, se presentan las ecuaciones de gobierno, y los mecanismos de reacción.

El Capítulo 5 muestra una caracterización meramente estadística basada en dos diseños de experimentos. Uno de ellos es aplicado mediante un reactor de lecho fijo y el otro análisis experimental es llevado a cabo en un reactor de lecho fluidizado.

El Capítulo 6 presenta una novedosa técnica para simulación numérica de los reactores basada en la solución de la cinética química de conversión de partículas sólidas a gases; simultáneamente se ejecutan las reacciones de reducción en la fase gaseosa, resolviendo las ecuaciones de transporte de masa, energía y cantidad de movimiento.

El Capítulo 7 contiene todos los resultados de los análisis realizados en los capítulos 3-6, se analizan y discuten los parámetros operativos en varios sistemas de gasificación, se realizan comparaciones entre los modelos teóricos y las pruebas experimentales. Además se interpretan los resultados en las figuras con los modelos físicos y sus rendimientos.

En el Capítulo 8 se resumen las conclusiones de la tesis, sus aportaciones científicas y tecnológicas, y las perspectivas para trabajos futuros.

1.3. Justificación

De acuerdo a la Convención Marco sobre el Cambio Climático celebrada del 30 de Noviembre al 11 de Diciembre de 2015 en París Francia organizada por la Naciones Unidas [1] se concientizó que *el cambio climático representa una amenaza apremiante y con efectos potencialmente irreversibles para las sociedades humanas y el planeta y, por lo tanto, exige la cooperación más amplia posible de todos los países y su participación en una respuesta internacional efectiva y apropiada, con miras a acelerar la reducción de las emisiones mundiales de gases de efecto invernadero*, reconociendo que se requieren fuertes acciones para hacer frente a la mitigación de estos gases con tecnologías limpias que

promuevan el bienestar, social, económico de los más necesitados y buscando soluciones en cooperación mundial para su desarrollo.

Por lo tanto, el uso de la biomasa residual (Sin conflictos con la industria alimentaria) es una opción clara de aprovechamiento energético para respetar la naturaleza, es entonces que el aprovechamiento eficiente y óptimo de los reactores de conversión termoquímica se suma a uno de los compromisos adoptados en París [1]. Por lo tanto, ahora el reto será diseñar con mayor rigurosidad este tipo de sistemas, o en su defecto, analizar y mejorar las plantas de gasificación, pirólisis y combustión de biomasa.

Desde los inicios del diseño de los gasificadores y hasta los modelos más recientes han sido en gran parte basado en experiencias industriales, implicando con ello, costos muy elevados de construcción, modificación, operación y hasta reconfiguración de los reactores. Muchos de los gasificadores operando actualmente son muy susceptibles a una gran cantidad de fallas, incluyendo daños por mal selección de material refractario, bloqueos en las tuberías por escoria o falta de producción de gas. Además, aún no es tan clara una metodología de buenas prácticas de operación, las preguntas principales serían ¿Son óptimos los parámetros?, ¿Se encuentra en el rango permisible?, ¿Han sido diseñados los reactores para tales condiciones?, estos parámetros pueden ser la presión, caudal de gas, velocidad de entrada, ángulos de inyección, dimensiones críticas, hasta el tipo de combustible permitido. Los instrumentos de diseño actuales están cada vez más inclinados hacia modelos basados en la dinámica de fluidos computacional, acercándose cada vez con mayor fuerza a la certidumbre de la operación real de los gasificadores desde la conversión de las partículas sólidas gasificadas hasta la eficiencia de gas frío.

Las herramientas actuales de hardware y software han alcanzado roles imprescindibles en el diseño de plantas de procesos, gracias a los beneficios económicos, ambientales y de seguridad obtenidos al aplicar la simulación por computadora. Sin embargo, la teoría que se debe aplicar a cada uno de los modelos que se desarrollen o que se pretendan aplicar debe estar basada estrictamente en los fundamentos y regidos bajo las leyes físicas, químicas, termodinámicas o cualesquiera otras relacionadas a los fenómenos que puedan suceder dentro del “volumen de control” analizado. Generalmente los procesos de modelado en ingeniería química pueden ser divididos en tres fases, cada una de ellas es

consecutiva de la anterior pero pueden ser resueltas independientemente. La primera es el desarrollo o adaptación de un modelo matemático en correspondencia a un problema de ingeniería. Dependiendo del nivel de modelado, este puede tener la forma de ecuaciones diferenciales parciales, o solo ecuaciones algebraicas no lineales. Es muy común, que los modelos matemáticos más complejos no puedan ser resueltos analíticamente, y allí es cuando son necesarios los métodos de solución numérica. La segunda fase incluye la construcción de un apropiado modelo numérico basado en el modelo matemático previamente desarrollado. La tercera fase es definida por la solución actual de la solución del modelo numérico.

En el inicio de la ingeniería computacional entre los 70's y 80's del siglo pasado, un investigador o ingeniero tenía que resolver las tres fases. Ahora, con los grandes avances en hardware y desarrollo de software como MATLAB, EES, ASPEN, ANSYS, CFX, OpenFOAM, COMSOL o MATHEMATICA. La primera y segunda fase del modelado han sido simplificados en una sola fase. Esta combinación puede ser seleccionada desde sus propios menús y elegir la implementación adecuada al modelo físico. El reto actual no es la programación de códigos, pero para desarrollar dichos modelos será la capacidad de modificar lo suficiente para predecir adecuadamente el proceso bajo investigación.

1.4. Hipótesis

Formulación de una metodología para analizar reactores de gasificación de biomasa basado en los fundamentos de la ingeniería química partiendo desde los aspectos generales a los particulares. La investigación es exhaustivo en tres diferentes temas: *la termodinámica, la dinámica de fluidos computacional y los métodos estadísticos*. Este conjunto de tópicos de estudio, poseen un enlace en común con capacidad de lograr una descripción total de la fenomenología que ocurre en la gasificación.

1.5. Objetivo

1.5.1. Objetivo general

Realizar un estudio profundo de los gasificadores de biomasa para establecer una metodología de análisis de reactores de conversión termoquímica conforme a las técnicas de estudio desarrolladas recientemente, las cuales toman en consideración modelos heurísticos, determinísticos y estadísticos.

1.5.2. Objetivos específicos

- 1.- Desarrollar un modelo termodinámico para ser usado en la predicción del funcionamiento de la gasificación en estos equipos.
- 2.- Realizar pruebas experimentales de corroboración de la aplicación del conocimiento en gasificación.
- 3.- Convergencia de las técnicas y herramientas para análisis de gasificadores de biomasa conectando innovadoras metodologías basadas en simulación por computadora.

1.6. Limitaciones

El objetivo de esta investigación es muy amplio y por tanto involucra una extensa gama de subtemas a considerar, tales como los aspectos de *seguridad, economía e impactos socio-ambientales*: Sin embargo, a pesar de la gran importancia de incluir dichos aspectos en el desarrollo tecnológico, el trabajo actual es de carácter científico/tecnológico y deja estas áreas libres para ser consideradas por la ingeniería en investigación aplicada. Por lo tanto, en cuanto a la fundamentación técnica de los modelos aquí presentados se tienen las siguientes limitaciones:

1.- Equipo experimental. Las pruebas de gasificación de biomasa son realizadas en dos prototipos de bancos: uno de lecho fijo y uno de lecho fluidizado. Se tiene acceso a un prototipo industrial por poco tiempo debido a los costos de operación. Se realiza un estudio en un pirolizador tipo *batch* con un volumen de 15 litros. Los equipos e instrumentación de medición son provistos por tiempo limitado.

2.- Análisis por CFD. Las simulaciones son realizadas en modelos bi-dimensionales debido a los tiempos de cálculo que estos involucran. Los modelos en tres dimensiones involucran grandes capacidades de equipos de cómputo junto con tiempos prolongados de convergencia. Por ello, los recursos de hardware a nuestra disposición aún no permiten reducir de manera significativa el tiempo para solucionar correctamente el modelo de gasificación.

1.7. Abstract gráfico

La metodología presentada es restrictiva pero no limitativa, debido a que se presentan etapas de cálculos basadas en teorías aplicadas principalmente al diseño del reactor, implicando que el objetivo final sea la construcción o reconfiguración del mismo. La conjunción de la metodología propuesta con datos experimentales provenientes de prototipos fortalecerá enormemente el éxito en el escalamiento del reactor final, ya que los resultados experimentales previos al reactor escalado podrán tomar el papel más importante de los modelos de predicción que es el de validar los resultados alcanzados de las simulaciones. En la Figura 1.2 se muestra el resumen gráfico de la presente tesis, el cual contiene hipótesis, objetivos y metodología planteada en esta investigación.

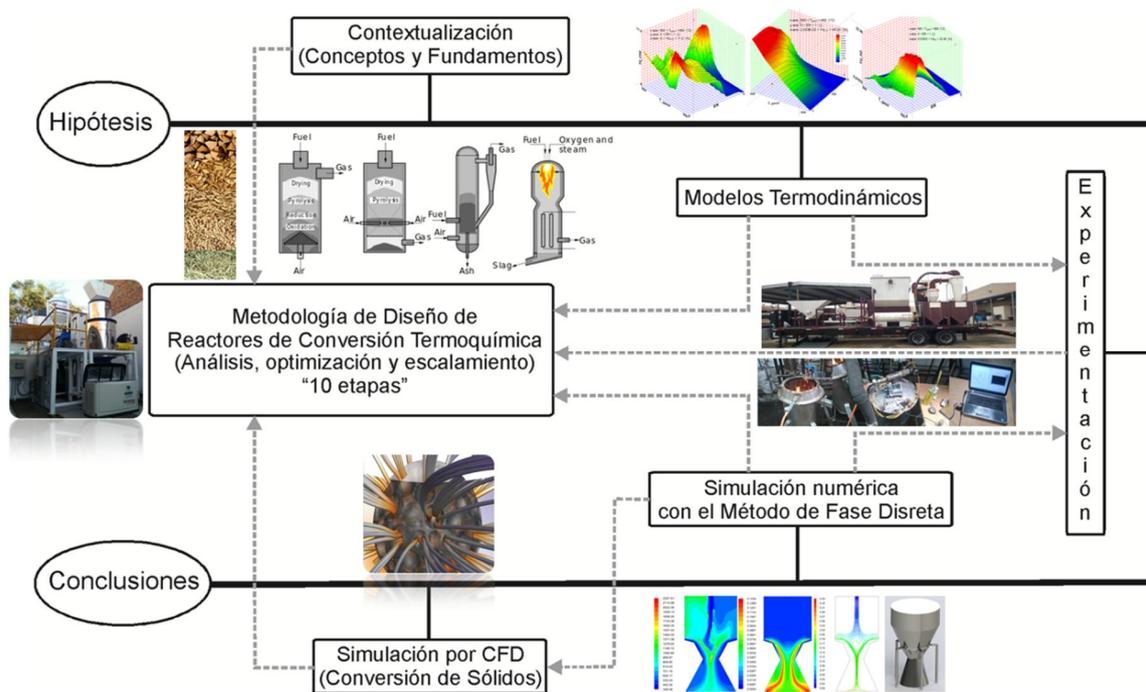


Figura 1.2. Abstract gráfico de la tesis

1.8. Contribuciones Originales

1. Modelo termodinámico para análisis y evaluación de rendimiento de plantas de gasificación de biomasa.
2. Simulación de los procesos de gasificación, pirólisis y combustión mediante el Modelo de Fase Discreta.
3. Validación experimental del modelo de equilibrio modificado y simulación numérica de gasificación de biomasa.
4. Implementación de código de programación para la simulación de partículas con perfiles de temperatura y masa no-homogéneas en software comercial.

2. Fundamentos de la Gasificación

2.1. Antecedentes históricos

La primer investigación conocida en lo que respecta a la gasificación fue llevada a cabo por Thomas Shirley, quien en 1695 experimentó con “hidrógeno carburado” (ahora llamado metano) [2]. La Figura 2.1 muestra algunos de los avances en este tema en los últimos trescientos años.

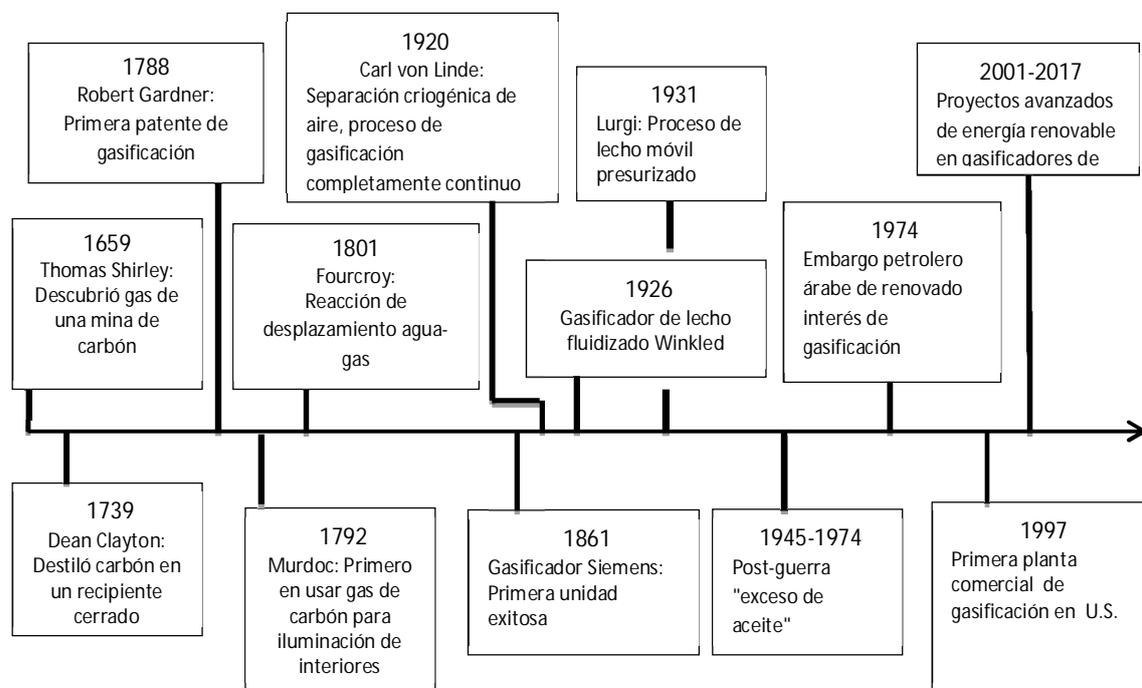


Figura 2. 1. Desarrollo de la gasificación (Fuente, [2]).

La pirólisis de biomasa fue por mucho la primera aplicación a gran escala en un proceso relacionado a la gasificación. Los primeros desarrollos fueron inspirados por William Murdoch, y la British Royal Society en el siglo XVIII de los cuales solo utilizaban el producto de la gasificación como antorcha para iluminar las calles de la antigua Gran Bretaña, y su materia prima era el carbón mineral. Sin embargo, la historia real de la

gasificación y sus avances tecnológicos puede ser dividida en cuatro periodos, como se describe a continuación:

Durante los años de 1850, el gas producido a partir del carbón mineral fue usado principalmente para iluminar casas y calles, y para calentar. La iluminación ayudó en la revolución industrial para extender las horas de trabajo en las fábricas, especialmente en los días cortos de invierno. Con el descubrimiento del gas natural, la necesidad de la gasificación de carbón o biomasa disminuyó. A partir de 1926 se hicieron los primeros gasificadores comerciales e hicieron su debut en el mercado con los lechos fluidizados.

Alrededor de los años de 1950 entran dos campos de aplicación para los combustibles sintéticos: combustión interna y síntesis química para producir aceites y otros químicos. En la segunda guerra mundial, los bombardeos aliados de las refinerías de petróleo nazis y las rutas de suministro de petróleo disminuyeron en gran medida el combustible que alimentaba la maquinaria alemana. Esto forzó a Alemania a sintetizar aceite proveniente del gas del carbón usando los procesos de Bergius y Fischer Tropsch. Químicos y combustible de aviación fueron producto de la conversión del carbón. Durante este periodo, fueron construidos más de un millón de pequeños gasificadores para la transportación terrestre, pero el fin de la segunda guerra mundial y la ventaja de la abundancia del petróleo eliminaron la necesidad de utilizar la gasificación, en la Figura 2.2 se muestra una aplicación de este tipo de sistemas.

Al final del siglo 20 la historia de la gasificación alcanzó su auge después de un fuerte ímpetu al desarrollo de las tecnologías alternativas como la gasificación, con la finalidad de reducir la dependencia del petróleo. Además de proveer gas para la calefacción, la gasificación encontró mayor uso en la producción de materias primas químicas, que tradicionalmente provenían del petróleo. La subsecuente caída en el precio del petróleo frenó dicho impulso con el que ya contaba la gasificación, pero algunos gobiernos reconocieron la necesidad de un ambiente más limpio, por lo tanto, dieron soporte al desarrollo a gran escala de los ciclos combinados con gasificación integrada (IGCC por sus siglas en inglés).



Figura 2.2. Desarrollo de la gasificación (Fuente, [3]).

Desde el año 2000 el calentamiento global y la inestabilidad política en algunos países productores de petróleo dieron un nuevo lanzamiento a la gasificación. La amenaza del cambio climático forzó la necesidad de reemplazar los combustibles fósiles. La gasificación viene como una elección natural para la conversión de energía renovable de la biomasa en gas.

En años recientes (2010) la gasificación de biomasa ha sido implementada en el uso comercial a pequeña escala, con la finalidad de aprovechar los residuos sólidos orgánicos provenientes del sector agropecuario, urbano e industrial. Algunos de los sistemas más comunes en todo el mundo son los desarrollados por la compañía Gekgasifier y su experiencia en la investigación aplicada ha logrado la expansión de sus equipos a casi todo el mundo (La Figura 2.3 muestra una fotografía de sus equipos), actualmente ellos han sido pioneros en el uso de la gasificación a micro-escala (menos de 20 kW). Tienen sistemas altamente eficientes de cogeneración, ya que se utiliza la gasificación de la industria agrícola-forestal para generar energía eléctrica y vapor de baja presión. La tecnología utilizada es de lecho empacado concurrente con instrumentos de monitoreo y control por medio de una tarjeta de adquisición de datos y un sistema de microcontroladores PIC's.



Figura 2.3. Prototipo Gek v4.0 Power Pallet 20 kW (Fuente, [4]).

La gasificación es una tecnología clave para el uso eficiente de la biomasa porque ofrece una alta flexibilidad para diversas clases de materia prima, así como para la generación de diferentes productos. Básicamente, todos los tipos de biomasa pueden ser convertidos a gas de síntesis, el cual comprende hidrógeno, monóxido de carbono, metano y dióxido de carbono. Entonces, a partir de éste se producen toda clase de productos energéticos como calor, electricidad, biocombustibles, hidrógeno, así como químicos para hacer síntesis de Fischer Tropsch, diésel, dimetil éter, metanol y metano.

La gasificación de biomasa es llevada a cabo por una oxidación parcial del carbón contenido en la biomasa a una alta temperatura, la cantidad de oxígeno es controlada dependiendo del agente oxidante, el cual puede ser aire, vapor de agua y oxígeno. La composición y las propiedades del gas de síntesis dependen del tipo de biomasa con el que se alimenta el gasificador, las condiciones de operación, tiempo de residencia y tipo de agente oxidante utilizado. La gasificación con aire lleva a la obtención de un poder calorífico en el gas de síntesis de 4 a 7 MJ/Nm³, y este aumentará si se utiliza vapor u

oxígeno para llegar a alcanzar valores de entre 10 y 18 MJ/Nm³ [5,6]. En la Tabla 2.1 se resumen las características de operación comunes en por cada tipo de tecnologías de gasificación.

Tabla 2.1. Datos de operación más comúnmente obtenidos según su configuración

Tecnología de Gasificación	Temperatura de operación [°C]	Eficiencia de gas frío [%]	Conversión de carbón [%]	Contenido específico de alquitrán producido [g/Nm ³]	Referencias
Lecho Fluidizado	800-900	<70	<70	10-40	[7]
Lecho Fluidizado Circulante	750-850	50-70	70-95	5-12	[8,9]
Lecho fijo concurrente	Temp Máx (900-1050) Temp de gas de salida: 700	30-60	<85	0.015-0.5	[10,11]
Lecho fijo contracorriente	Temp Máx (900-1150) Temp de gas de salida: 150-400	20-60	40-85	30-150	[10,12,13]

Por otro lado, la biomasa comprende un amplio rango de diferentes clases de materiales orgánicos, tales como residuos de madera, forestales, agrícolas, desperdicios de la industria alimentaria, bagazo, rastrojo, residuos municipales, de drenaje, etc. El uso de estas clases de biomasa representa retos individuales para su uso eficiente; la transportación, almacenamiento, forma de alimentación al gasificador. Es por ello, que las biomasa más utilizadas en todo

Dependiendo del uso del gas de síntesis, su limpieza será poca o exhaustiva. Las reacciones de síntesis catalítica o uso en las celdas de combustible por ejemplo, requieren de una alta pureza del gas de síntesis, las principales impurezas son las partículas sólidas de ceniza y el alquitrán, aunque también existen compuestos alcalinos, amoníaco y con contenido de azufre. En la Tabla 2.2 se enlistan los avances conceptos más sobresalientes

en procesos de poligeneración con gasificación integrada, esto basado en el trabajo hecho por Heidenreich y Ugo [14] y modificado de acuerdo a investigaciones propias.

Tabla 2.2. Conceptos tecnológicos de gasificación de biomasa.

Concepto	Características	Beneficios	Estado actual
Gasificador único compacto	Integra la gasificación, enfriamiento y limpieza del gas de síntesis en una sola unidad.	Diseño compacto con pequeños costos de inversión y gran versatilidad de aplicaciones	Pruebas en escala de laboratorio y desarrollo conceptual
Gasificación de multi-etapa combinado con pirólisis	Separa y combina la pirólisis en etapas individuales y controladas	Procesos de alta eficiencia con alta calidad de gas de síntesis y con bajo concentración de alquitranes	Equipos operando con éxito de 100kW a 6MW de capacidad
Combinación de pirólisis y gasificación	Producción de bio-combustibles con alta calidad de energía en bio-aceite y bio-carbón	Reducción de alquitrán por oxidación parcial	Plantas demostrativas desde 5 MW
Combinación de gasificación con biomasa indirecta en calderas	La gasificación de biomasa es generada en una etapa y el gas es co-combustionado con la biomasa	Fácil operación y costos accesibles, gran opción para reducir emisiones de CO ₂ por combustibles fósiles	Usado en procesos de pequeña y gran escala
Poligeneración (Calor y electricidad)	Producción de calor y energía eléctrica en un mismo proceso	Alta eficiencia en el proceso global	Usado en capacidades menores de 5 MW
Poligeneración (Gas sintético natural, calor y electricidad)	Producción de gas sintético natural, calor y electricidad	Alta eficiencia global y con gran flexibilidad de transporte de combustible	Probado en pequeñas escalas y planeado para su aplicación inminente a gran escala
Poligeneración (Calor e hidrógeno)	Producción de biocombustibles (líquidos y gases), calor y electricidad	Alta eficiencia global con producción renovable de hidrógeno	Se han empezado primeras pruebas en pequeñas
Reactores solares de pirólisis y gasificación	Gasificación y pirólisis con suministro de energía solar a través de concentradores	Reducción en consumos energéticos e integración efectiva con tecnología de captación solar	Pruebas en laboratorio
Gasificación por plasma	Gasificación es operada en un plasma con arco eléctrico a muy altas temperaturas	Descomposición de cualquier material orgánico en sus moléculas elementales	Principalmente usado para tratamiento de basura
Gasificación supercrítica	Gasificación operada con agua supercrítica	Biomasa húmeda y líquida puede ser tratada sin proceso de pre-secado	Nivel de investigación aplicada y pruebas en laboratorio

El proceso de gasificación es afectado en su desempeño y por tanto en su modelado por el tipo y cantidad de flujo de biomasa, agente gasificante, razón de equivalencia, presión del reactor y temperatura de reacción, ya que cualquier cambio en estos parámetros incidirá sobre la composición final de gas y su rendimiento. Por lo tanto, las diferencias en la misma tipología de la biomasa, en su composición y heterogeneidad inciden en la propia descomposición térmica de la biomasa. Es por ello, que se realizan diversos experimentos para encontrar las condiciones óptimas de operación para un reactor y biomasa dada, esto conlleva un excesivo consumo de tiempo y gastos relacionados a la operación de los equipos. Bajo este tipo de situaciones, los modelos matemáticos representan una importante herramienta del estudio de gasificadores para optimizar su diseño y operación sin entrar en demasiada experimentación física [15,16]. Los modelos matemáticos desarrollados han representado un limitado acercamiento de los fenómenos físicos y químicos sucedidos dentro del reactor. Sin embargo este mismo varía en cada espacio y tiempo, situando entonces el nivel de investigación más riguroso para los cambios dinámicos del proceso. Las variables más representativas en este tipo de estudios son la presión, temperatura, velocidad, densidad y concentración de especies. Las reacciones químicas, el flujo de fluido, el transporte molecular y la radiación son algunas de las ecuaciones más relevantes a considerar en los modelos e involucran las variables necesarias para la definición de todos los datos geométricos del gasificador, así como la correcta selección de materiales.

Los modelos encontrados hasta ahora para mejora de calidad y diseño de reactores dependen de su complejidad considerando la etapa de simulación y recursos computacionales, justamente el resultado de las simulaciones son la parte importante para la predicción del proceso y en su mayoría es un área de investigación latente [17]. Los modelos matemáticos pueden ser categorizados en cuatro tipos de acuerdo a los trabajos presentados y discutidos por diferentes autores, basados principalmente en su desarrollo y método de solución:

- i. Equilibrio Termodinámico
- ii. Redes Neuronales Artificiales
- iii. Modelos Cinéticos
- iv. Dinámica de Fluidos Computacional

Cada uno tiene características diferentes y tienen diferentes aplicaciones, aunque todos ellos requieren de validación experimental a diferente nivel, ya sea del proceso global como en el caso del modelo termodinámico, o como en el caso de la simulación numérica, es de gran importancia conocer una amplia cantidad de datos desde la geometría de las partículas, temperatura del reactor en la mayoría de puntos posibles, así como la concentración de especies respecto al tiempo y por zonas.

2.2. Principios de gasificación

La gasificación es una oxidación parcial térmica, la cual resulta en una alta proporción de gases (CO_2 , H_2O , CO , H_2 , y otros hidrocarburos), pequeñas cantidades de carboncillo (carbón vegetal con alto poder calorífico), ceniza y componentes incondensables (aceites y alquitranes). El aire, vapor y oxígeno pueden ser ingresados como agente oxidante afectando directamente la calidad del gas en conjunto con el tipo de biomasa, es por ello que en esta sección se aborda de manera exhaustiva su análisis y propiedades.

La química de la gasificación y sus reacciones son altamente complejas, de tal manera que su estudio puede ser afrontado desde modelos sencillos de conversión como lo son las reacciones finales que llevan la generación de gas de síntesis. Sin embargo, dependiendo de la operación del gasificador respecto al flujo de fluidos, una forma general de representar el proceso puede incluir las siguientes etapas [18-21]:

Secado. En esta etapa, el contenido de humedad de la biomasa es reducida. Normalmente, el contenido de humedad de la biomasa deberá encontrarse en rangos de 5 a 35%. El secado ocurre entre 100 y 200°C con una reducción del contenido de la biomasa hasta un valor menor del 5%.

Devolatilización (pirólisis). Este es esencialmente la descomposición térmica de la biomasa en ausencia del oxígeno o aire. En este proceso, la materia volátil de la biomasa es transformada. Esto resulta en la liberación de gases hidrocarburos de la biomasa, debido a los cuales la biomasa es convertida a bio-carbón. Los hidrocarburos gaseosos pueden ser condensados a una temperatura lo suficientemente baja para obtener bio-aceites.

Oxidación. Esta es la reacción entre el sólido carbonizado de la biomasa y el oxígeno contenido en el aire, resultando en la formación de dióxido de carbono. El hidrógeno presente en la biomasa también es oxidado y este resultará en la formación de agua. Una gran cantidad de calor es liberado en esta etapa. Si el oxígeno está presente en cantidades sub-estequiométricas, la oxidación parcial generará monóxido de carbono.

Reducción. En la ausencia de oxígeno debido a las condiciones sub-estequiométricas, ocurren varias reacciones en temperaturas de 800 a 1000 °C. Estas reacciones son mayormente endotérmicas. Las principales pueden categorizarse como sigue:

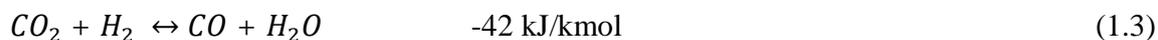
Reacción agua-gas



Reacción de Boudouard



Reacción de cambio



Reacción de metano



El diseño de los gasificadores ha sido clasificado por diferentes maneras, dependiendo principalmente de los siguiente [22]:

- Por **agente gasificante:** Gasificadores con sopladores de aire, con calderas para suministrar vapor y/o con unidades de separación de aire para suministrar oxígeno.
- Por **fuentes de calor:** Gasificadores autotérmicos o método directo (El calor es liberado de la combustión parcial por la propia biomasa) y gasificadores alotérmicos o método indirecto (El calor es provisto por una fuente de energía externa, ya sea un intercambiador de calor o un proceso indirecto).
- Por **presión:** Atmosféricos o presurizados.

- Por **flujo de fluidos**: Lecho fijo concurrente, lecho fijo contracorriente, lecho fluidizado burbujeante y lecho fluidizado circulante.

2.3. Biomasa y sus características

Las características de la biomasa son la influencia mayor para el rendimiento de los reactores. Un apropiado entendimiento de las propiedades físicas y químicas de la misma es esencial para un diseño confiable de los gasificadores. Esta sección discute algunas de las más importantes propiedades de la biomasa relacionadas al proceso de conversión. El término biomasa se refiere a los materiales orgánicos derivados de plantas o animales [23]. Una definición generalmente aceptada es difícil de encontrar. Sin embargo, la usada por la *United Nations Framework Convention on Climate Change* es la siguiente:

Material orgánico no-fosilizado y biodegradable originado por las plantas, animales y microorganismos. Esto también incluye los productos, subproductos, residuos y desechos forestales, agrícolas y relacionados a la industria, así como las fracciones orgánicas no fósiles bio-degradables de la industria y el sector urbano.

La biomasa también incluye gases y líquidos recuperados de la descomposición de los materiales no-fosilizados y biodegradables. Como una fuente de energía renovable, la biomasa es constantemente formada por la interacción de CO₂, aire, agua, tierra y luz solar con plantas y animales. Después de que un organismo muere, los microorganismos rompen la biomasa en elementos que constituyen una parte de energía potencial, además de H₂O y CO₂. Porque el CO₂ liberado a través de la biomasa es en equivalencia el mismo absorbido en el pasado. Al transformar la biomasa por combustión, no se incrementará el inventario actual de CO₂ en la tierra. Esto es llamado gas verde neutro o GHG neutral por sus siglas en inglés (*Greenhouse Gas neutral*). La biomasa incluye únicamente las especies vivas o recientemente muertas que puedan ser usadas como combustible o en producción de químicos. Esto no incluye materiales orgánicos que han permanecido cientos de millones de años en la tierra y que el mismo proceso geológico los ha transformado en sustancias como carbón o petróleo. Algunas fuentes de biomasa son clasificadas según su procedencia como sigue:

Agrícola: granos, bagazos, cáscaras de semillas o nueces, residuos de cosechas, y desechos de cualquier tipo de animal.

Forestal: Árboles, astillas, aserrín, cortezas, hojas y ramas de árboles.

Municipal: residuos de alcantarillas, desperdicios alimenticios, cartón y papel, residuos de parques y jardines y lodos de las plantas tratadoras de agua residual.

Energética: maíz, soya, canola, higuera, jatrofa, caña y otras semillas y plantas con alto contenido energético.

Biológica: desechos animales. Especies acuáticas, desechos biológicos.

La biomasa vegetal es formada a través de la conversión de dióxido de carbono en la atmósfera dentro de carbohidratos por la energía del sol en presencia de la clorofila y agua. Las especies biológicas crecen por el consumo de las especies botánicas u otra misma especie biológica. Por cada mol de CO₂ absorbido en un carbohidrato, 1 mol de oxígeno es liberado, el oxígeno proviene del agua tomada por la planta a su alrededor [24]. La Tabla 2.3 muestra la composición química de algunos tipos de biomasa.

Tabla 2.3. Composición típica de algunos residuos de biomasa

Biomasa	Humedad (% agua)	Materia Orgánica (% agua seca)	Ceniza (% agua seca)	Poder Calorífico Superior (MJ/ kg seco)
Estiércol de ganado	20-70	76.5	23.5	13.4
Aguas residuales	90-98	73.5	26.5	19.9
Residuos urbanos	15-30	86.1	13.9	12.7
Aserrín	15-60	99.0	1.0	20.5

2.3.1. Estructura de la biomasa (Madera)

La biomasa es una mezcla compleja de materiales orgánicos tales como carbohidratos, grasa, y proteínas, junto con pequeñas cantidades de minerales tales como sodio, fósforo, calcio, y hierro. Los componentes principales de las plantas son extractos, fibras o componentes de pared celular, y ceniza. La madera es típicamente constituida por células alargadas, en forma de eje y arregladas en paralelo unas con otras.

La composición polimérica de las paredes celulares y otros elementos de una biomasa varían ampliamente [25], pero son esencialmente compuestos de tres polímeros: celulosa, hemicelulosa y lignina.

Celulosa es el más común de los compuestos orgánicos sobre la tierra, es el componente primario estructural de la pared celular en la biomasa. Esta cantidad varía de 90% (por peso) en algodón, hasta un 33% en otras plantas. Representado por la fórmula genérica $(C_6H_{10}O_5)_n$, la celulosa es el polímero de cadena larga con un alto grado de polimerización y un gran peso molecular. Tiene una estructura cristalina de donde se componen las moléculas de glucosa. Esta estructura da alta resistencia, permitiendo proveer el esqueleto de la estructura de la mayoría de las biomásas terrestres [24]. La celulosa es compuesta principalmente de d-glucosa, la cual está hecha de 6 carbonos o azúcares de hexosa, como se muestra en la Figura 2.4. La celulosa es altamente insoluble y, aunque un carbohidrato es no digerible por humanos. Es el componente principal de la madera, compuesto por aproximadamente 40 a 44% del peso en base seca de la materia [1].

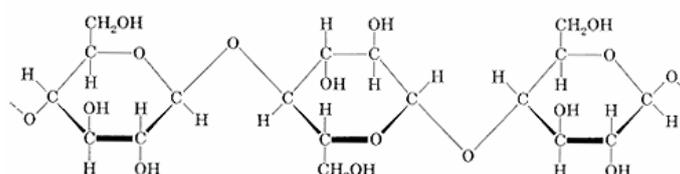


Figura 2.4. Estructura molecular de la celulosa

La **hemicelulosa** tiene una estructura amorfa y aleatoria con poca resistencia. Es un grupo de carbohidratos con una brecha de cadenas en la estructura y con un bajo grado de polimerización (100-200), y puede ser representado por la fórmula genérica $(C_5H_8O_4)_n$. La Figura 2.5 muestra el arreglo de una molécula típica de xilano. La mayoría de las hemicelulosas contienen algunos residuos de simples azúcares como d-xylosa, d-glucosa, d-galactosa, ácido d-glucurónico y d-manosa.

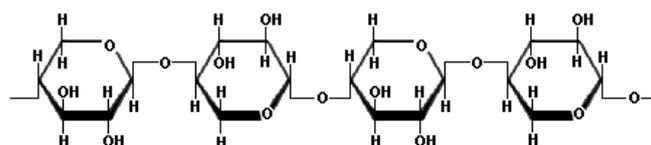


Figura 2.5. Estructura molecular de una hemicelulosa típica, xilano.

La hemicelulosa tiende a producir más gases y menos alquitranes que la celulosa [26]. Es soluble en soluciones poco alcalinas y es fácilmente hidrolizada para diluir ácido o bases. Esta constituye entre el 20 y el 30% de peso en base seca de la madera.

La **lignina** es un complejo de polímero altamente ramificado de propano fenilo y es una parte integral de las paredes celulares secundarias de las plantas. Se trata principalmente de un polímero tridimensional de fenol 4-propenilo, fenol 4-propenil-2-metoxi, y Fenol 4-propenil-2,5-metoxi [27]. En la Figura 2.6 se observa la estructura típica de las unidades de la lignina.

Es uno de los más abundantes polímeros orgánicos en la Tierra (sólo superado por la celulosa). Es el tercer constituyente importante de las paredes celulares de la biomasa de madera. La lignina es el agente cementante para las fibras de celulosa ya que mantiene a la celdas adyacentes unidas. Las unidades monoméricas dominantes en los polímeros son anillos de benceno. La lignina es altamente insoluble, incluso en ácido sulfúrico [24]. La madera dura típica contiene aproximadamente 18 a 25%, mientras que una madera blanda contiene 25 a 35% de peso en base seca.

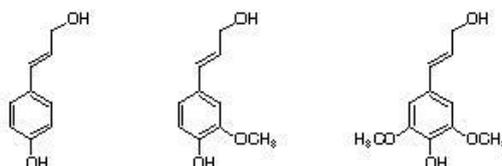


Figura 2.6. Estructura típica de algunas unidades de la lignina

2.4. Clasificación general de los combustibles

La clasificación tiene significado en la evaluación de las propiedades del combustible, haciendo que pertenezcan a un grupo en particular donde se tenga un comportamiento similar y sin ser relevante el origen de procedencia. Así, cuando la nueva biomasa es considerada para gasificación u otro proceso de conversión termoquímica, se puede revisar su clasificación y luego, de sus propiedades conocidas de un grupo de biomasa, inferir su potencial de conversión.

Hay tres métodos de clasificación de combustibles usando sus constituyentes químicos: razón atómica, la razón ligno-celulósica, y el diagrama ternario. Todos los combustibles hidrocarburos pueden ser clasificados de acuerdo a sus razones atómicas, pero la segunda está limitada solo a la biomasa.

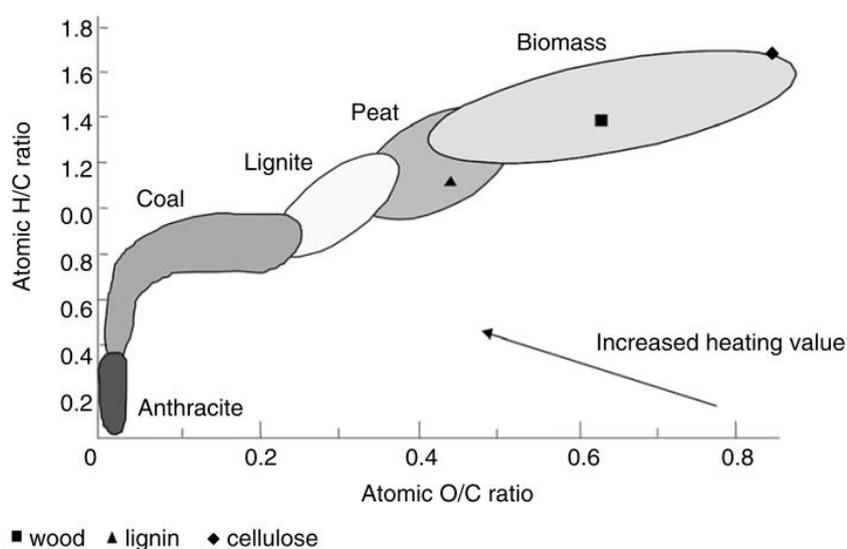


Figura 2.7. Clasificación de combustibles sólidos por las relaciones hidrógeno/carbono y oxígeno/carbono (Fuente [28]).

Esta clasificación se basa en el entendimiento del potencial calorífico del combustible, entre otras cosas, ya que las razones atómicas de H/C y O/C están perfectamente relacionadas al valor del poder calorífico, en la Figura 2.7 se muestra una gráfica donde se relacionan dichas razones atómicas sobre combustibles en base seca libres de ceniza, esta gráfica también es conocida como: el diagrama de Van Krevelen donde se observan diversas sustancias con altas razones de H/C y O/C tales como los combustibles fósiles. Sin embargo, para ciertas clasificaciones de biomasa, la razón de H/C puede ser expresada como una función lineal de O/C [28]. Las plantas frescas tienen bajos poderes caloríficos por su altas razones de H/C y O/C, pero debido a los cambios geológicos, con el tiempo el contenido de energía incrementa grandemente, tal es el caso de los combustibles fósiles. Sin embargo, la emisión de CO₂ también se hace más alta.

$$\frac{H}{C} = 1.4125 \left(\frac{O}{C} \right) + 0.5004 \quad (2.1)$$

2.5. Propiedades de la biomasa para conversión térmica

En esta sección se describen varias de las más importantes propiedades para la conversión térmica de la biomasa, usando métodos de caracterización fisicoquímicos y térmicos, además de especificar cuáles son algunos de los equipos más usados para dicha caracterización, enumerando la descripción de los métodos estandarizados seguidos y dando algunas ecuaciones empíricas de acuerdo a los datos obtenidos con las pruebas hechas a la biomasa. Estas propiedades juegan un significativo rol en la efectividad y eficiencia del proceso a seguir. Las diferentes biomasa son muy diversas tanto en apariencia como en composición y descomposición biológica. Así que se requiera tener un combustible lo más similar posible, se le tendrá que dar un pre o post tratamiento a la biomasa o sus sub-productos.

La **densidad de la partícula** es la medida de la masa por unidad de volumen (kg/m^3). El dispositivo más común usado para medir la densidad de una partícula es el picnómetro de Micrometrics mostrado en la Figura 2.8. El principio para la densidad de la partícula medida es tener una muestra de madera molida y seca de biomasa pesada correctamente y colocada en un recipiente de volumen conocido y previamente calibrado. Este recipiente es luego colocado en un sistema cerrado donde todos los espacios serán llenados con gas inerte (normalmente helio) y el volumen ocupado por la biomasa es calculado. Algunas veces, este es también llamado como la densidad verdadera del material. El procedimiento de medida es muy rápido y puede ser fácilmente replicado con gran exactitud.



Figura 2.8. Picnómetro usado para medir la densidad de las partículas de biomasa.

Densidad aparente. El método estándar para medir la densidad aparente de la biomasa es encontrada en las normas de la American Society for Testing Materials (ASTM) E 873-92 (2006). Es sencilla de medir ya que se usa una simple caja de medida nominal con un tamaño igual a 305 x 305 x 305 mm. (12 x 12 x 12 in) con manijas. La densidad promedio de la madera está en el rango de 300-500 kg/m³, para el carbón mineral, se han reportado valores de entre 20 y 300 kg/m³ [29]. La paja y la cáscara de arroz tienen una densidad mucho más baja de alrededor de 70 kg/m³, mientras que los productos densificados (Briquetas) pueden tener densidades aparentes de entre 700-800 kg/m³. La biomasa de madera, depende de una gran variedad de especies, y es por ello que el rango es muy amplio. Un bloque sólido de madera seca tendrá valores de entre 400 y 866 kg/m³. Madera recién cortada normalmente está cerca de 453 kg/m³. Las hojas secas de árboles pueden llegar a tener solamente entre 80 y 96 kg/m³. Así, como la biomasa de madera comercial es manejada por peso, conviene reducir el volumen para que no llegue a ser tan cara su transportación. Después de que toda clase de biomasa ha sido recolectada, se debe de procesar para su secado y molienda en partículas más pequeñas, de esta manera su almacenamiento será más sencillo. **El tamaño y su distribución de partículas** son medidas usando varias cribas estandarizadas. Los materiales son normalmente molidos usando una malla de 10 mm. Para separar diferentes tamaños de partículas se utiliza un equipo de tamizado como el que se muestra en la Figura 2.9, los tipos de cribas y las equivalencias de las unidades de medida de mallas pueden ser consultadas en la Tabla 2.4.



Figura 2.9. Tamizador usado para establecer grupos de partículas en diferentes tamaños.

Tabla 2.4: Tabla de tamaños de tamizas estándar

Malla Tyler No.	Estándares		Abertura	
	Americanos ASTME 11-16	Estándares Británicos BSS 410 1969	Pulgadas	Micras
6	6	5	0.131	3360
7	7	6	0.111	2830
8	8	7	0.0937	2380
9	10	8	0.0787	2000
10	12	10	0.0661	1680
12	14	12	0.0555	1410
14	16	14	0.0469	1190
16	18	16	0.0394	1000
20	20	18	0.0331	840
24	25	22	0.0280	707
28	30	25	0.0232	595
32	35	30	0.0197	500
35	40	36	0.0165	420
42	45	44	0.0138	354
48	50	52	0.0117	297
60	60	60	0.0098	250
80	80	85	0.0070	177
100	100	100	0.0059	149
150	140	150	0.0041	105
200	200	200	0.0029	74
250	230	240	0.0025	63
400	400	400	0.0015	37

El **ángulo de reposo** es el ángulo de mayor inclinación posible de forma descendente o de deslizamiento relativo hacia una dirección respecto al plano horizontal cuando la biomasa es vertida sobre una superficie horizontal. Por ejemplo, cuando los materiales son granos y se vierten sobre un recipiente y caen sobre una superficie horizontal, una pila cónica se formará. El ángulo del montículo es precisamente también llamado el ángulo de reposo. Los factores que afectan este ángulo son la densidad del material, el área de la superficie y forma de las partículas, y el coeficiente de fricción del material. Este parámetro es de suma importancia en el diseño de equipos de almacenamiento, pero particularmente en alimentadores y silos previos a los sistemas de conversión. El **ángulo de fricción**, por otro lado, es ese ángulo con el cual una pila de biomasa se deslizará cuando se eleve desde la horizontal. Este término es sinónimo del ángulo de fricción de material sobre una superficie dada.

2.6. Propiedades Termodinámicas

A pesar de que las partículas de biomasa pueden ser pequeñas, puede existir conducción de calor a través de sus fibras e influir en el comportamiento de la pirólisis. Así, la **conductividad térmica de la biomasa** es un importante parámetro en dicho contexto. Sin embargo, este parámetro es dependiente de la densidad y la humedad. Por lo tanto, basados en la muestra de partículas mayores, MacLean desarrolló las siguientes correlaciones [30]:

$$\begin{aligned} K_{ef}(w/mK) &= \gamma(0.2 + 0.004m_h) + 0.0238 && \text{para } m_h > 40\% \\ &= \gamma(0.2 + 0.0055m_h) + 0.0238 && \text{para } m_h < 40\% \end{aligned}$$

Donde γ es la gravedad específica del combustible y m_h es el porcentaje de humedad de la biomasa.

A diferencia del metal y otros sólidos, la biomasa es altamente anisotrópica, esto indica que a lo largo de sus fibras el valor de la conductividad será diferente. Una madera típica, por ejemplo, es hecha de fibras, y las paredes de las cuales tienen canales que llevan gas y humedad debido a la dependencia de su porosidad. Thunman and Leckner [31] definieron la conductividad térmica efectiva paralela a la dirección de las fibras de la madera como una suma de contribuciones de tres funciones:

$$K_{ef} = G(x)K_s + F(x)K_w + H(x)[K_g + K_{rad}] \quad W/m.K \text{ paralela a la fibra}$$

Donde $G(x)$, $F(x)$, y $H(x)$ son funciones de la estructura celular y su longitud adimensional; K_s , K_w , y K_g son las conductividades térmica de los sólidos secos (Fibra de la pared), humedad, y gas, respectivamente; y K_{rad} representa la contribución de la radiación a la conductividad.

Dichos componentes están dados por las siguientes relaciones empíricas, las cuales son usadas para calcular los valores direccionales de las conductividades térmicas:

$$K_w = -0.487 + 5.887 \times 10^{-3}T - 7.39 \times 10^{-6}T^2 \quad W/m.K$$

$$K_g = -7.494 \times 10^{-3} + 1.709 \times 10^{-4}T - 2.377 \times 10^{-7}T^2 + 2.202 \times 10^{-10}T^3 \\ - 9.463 \times 10^{-14}T^4 + 1.581 \times 10^{-17}T^5$$

$$K_1 = 0.52 \text{ w/m.K en dirección perpendicular} \\ = 0.73 \text{ w/m.K en dirección paralela a la fibra}$$

$$K_{rad} = 5.33 e_{rad} \sigma T^3 d_{pore} \text{ W/m.K}$$

Donde e_{rad} es la emisividad en los poros de diámetro d_{pore} , σ es la constante de boltzman, y T es la temperatura en K . La contribución de la radiación de gas en los poros, K_{rad} , para la conductividad solo es importante en temperaturas muy altas (combustión).

El **calor específico** es una propiedad termodinámica importante de la biomasa usualmente requerida para cálculos energéticos. Este valor indica la capacidad de contener energía por una sustancia, teniendo como principales variables que afectan a la humedad y la temperatura. Dentro del rango de 0 a 106 °C, el calor específico de varias especies de madera (secas) puede ser expresado como [30]:

$$C_{pT} = 0.266 + 0.00116T$$

Donde la temperatura T está en °C.

El efecto de la humedad en el calor específico está expresado como:

$$C_p = M_h C_{agua} + (1 - M_h) C_{pT}$$

Donde M_h es la fracción húmeda en base húmeda, y C_{agua} es el calor específico del agua.

La ASTM ha desarrollado métodos estandarizados para la caracterización de la biomasa, principalmente basados en la caracterización de madera, carbón y coque, es por ello que las normas estandarizadas para los materiales mencionados anteriormente son la base para la caracterización de las propiedades térmicas, así como los análisis elemental y proximal, y obtención del poder calorífico. Más allá de la conversión térmica, el análisis del punto eutéctico de la biomasa es muy importante, en donde los métodos de prueba usados originalmente fueron empleados para la evaluación del carbón mineral.

2.7. Análisis proximal

El análisis proximal incluye la medida del contenido de humedad (CH), de materia volátil en el combustible (MVC), carbón fijo (CF), y de ceniza, para el caso de análisis de procesos unitarios de conversión termoquímica. La humedad es importante para el transporte de la biomasa pero sobre todo para la conversión del proceso usado. El contenido de humedad puede ser tan alto casi hasta 99% para algunas biomasa acuáticas, tales como algas, o tan secos como un 10 % para algunos campos de cultivo. El secado de la biomasa requiere de gran cantidad de energía, la más económica de todas es a través de la energía solar. La Tabla 2.5, enlista varios métodos ASTM para las mediciones del análisis proximal. Cada industria tiene sus normas pero los procedimientos presentan cambios menores. La Tabla 2.6, muestra algunos análisis proximales de la biomasa medidos en el laboratorio de Bioenergy Testing and Analysis (Beta Lab) en Texas A&M University.

Tabla 2.5. Lista de normas ASTM aplicadas para el Análisis Próximo de Biomasa para Madera, combustible, carbón y coque

Designación ASTM	Descripción
E 872-82 (re aprobada 2006)	CH para partículas de combustibles de madera
E 872.82 (re aprobada 2006)	MVC para partículas de combustibles de madera
D 1103-84 (re aprobada 2007)	Análisis de ceniza de madera
D 3172-07	Análisis próximo de carbón y coque
D 3173-03 (re aprobada 2008)	CH para carbón y coque
D 3174-04	Ceniza de carbón y coque
D 3175-07	MVC para carbón y coque

Para medir el **contenido de humedad**, la muestra es normalmente molida para reducir el tamaño de partícula, para después colocarla en un contenedor seco en un horno de convección forzada previamente calentado a 103°C (ASTM E871-82 2006). Esto es durante al menos 16 horas, hasta que el peso de la biomasa junto con el contenedor sea constante. La ecuación alterna para medir el contenido de humedad es la siguiente:

$$\text{Contenido de humedad (\%MC)} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100\%$$

Donde m_i es el peso inicial de la muestra antes de secada en el horno, y m_f es el peso constante después de haberla secado. Un equipo comúnmente usado para eso se muestra en

la Figura 2.10. Estos equipos tienen la capacidad de establecer un control en la temperatura con una precisión de $\pm 2^\circ\text{C}$.

Tabla 2.6. Análisis proximales de algunas biomásas comunes (como se recibió).

Biomasa	CH (%)	Ceniza (%)	MVC (%)	CF (%)	PCS (MJ/kg)
Paja de Arroz (CA)	8.2	13.8	67.5	10.5	15.8
Paja de Arroz(TX)	8.7	16.3	61.6	13.4	15.4
Rastrojo de Maíz	9.9	5.7	70.7	13.7	15.6
Astilla (Madera Blanda)	10.0	0.3	78.5	11.2	19.4
Pasto Varilla	9.3	3.6	76.3	10.7	19.0
Basura de Algodón	10.6	6.9	66.7	15.7	17.9
Turba	14.4	2.8	58.8	24.1	19.0
Paja de Trigo	8.7	10.8	69.4	11.1	17.5
Cascarilla de Arroz (Casco)	10.0	17.8	60.3	11.9	14.4
Estiércol de Aves	10.7	29.0	48.7	11.6	11.8
Cascara de Almendras (Externa)	9.5	5.7	65.9	18.9	18.7
Cascaras de Almendras (Interna)	9.3	1.9	73.5	15.3	19.6
Pasto de Cocodrilo	11.3	14.2	64.4	10.1	17.1
Cáscaras de Coco	11.2	0.8	72.7	15.3	20.6
Biomasa de Sorgo	12.8	7.4	65.4	14.4	17.0
Cáscaras de Jatropha	9.7	4.1	64.5	21.6	19.2
Caña común	9.4	5.2	73.2	12.3	18.7



Figura 2.10. Horno de secado de biomasa por convección forzada.

Para medir los volátiles contenidos en la materia (MVC), la muestra completamente seca es colocada en un crisol con una cubierta cerrada e ingresada en un horno similar al mostrado en la Figura 2.11. La temperatura debe ser fijada en $950 \pm 20^\circ\text{C}$ (ASTM E872-82

2006). El material es expuesto por al menos 7 minutos, enfriado y pesado. La pérdida de peso es por lo tanto la materia volátil contenida en la biomasa.

$$\text{Materia Volátil del Combustible (\%MVC)} = \frac{v_i - v_f}{v_i} \times 100\%$$

En la ecuación anterior, v_i es el peso inicial de la biomasa antes de ser colocada en el horno, y v_f es el peso final constante después de enfriada la muestra.



Figura 2.11. Horno usado para medir el contenido de materia volátil en el combustible

Los volátiles son la materia más importante dentro del proceso de conversión térmica, ya que lleva los gases combustibles dentro de la conversión. Las normas ASTM usualmente usan crisoles especiales de titanio para la prueba, sin embargo, estos recipientes son muy caros. La determinación de la materia volátil en algunos laboratorios usa crisoles de aleaciones de níquel-cromo, los cuales no resultan tan caros de adquirir. Aunque es altamente recomendable calibrar los crisoles de aleación con los de platino, ya que si existiera alguna desviación, se puede identificar y ser usada para corregir los resultados.

Carbón Fijo y Ceniza

Después de la cuantificación de la materia volátil, los crisoles con la biomasa son colocados en un horno mufla por alrededor de una hora, sin las cubiertas y con una temperatura fijada a 600°C. Un ejemplo de este horno es mostrado en la Figura 2.12.

Después de una hora, el crisol es colocado en un desecador hasta que la muestra es enfriada a temperatura ambiente, y finalmente se toma nuevamente el peso. El laboratorista se debería asegurar de que no hay carbón alguno en la muestra, de lo contrario, se podría ingresar nuevamente al horno la muestra hasta que se torne completamente de un tono gris blanquizo. El material que se quedó en el crisol es precisamente la cantidad de ceniza presente en la biomasa. La diferencia entre la cantidad de ceniza y materia volátil es el carbón fijo. La norma ASTM para la madera es encontrada como ASTM D 1102-84 2007. El método debería de ser replicado al menos tres veces para calcular la media.

$$\text{Ceniza (\%ceniza)} = \frac{f_i - f_f}{v_i} \times 100\%$$

En donde f_i es el peso inicial de la muestra de la biomasa antes de ser ingresada al horno mufla, y f_f es el peso final constante después de ser enfriado y de haberse consumido los componentes del carbón fijo. El contenido de carbón fijo es calculado por diferencia de entre el 100 % y la suma de los volátiles y el contenido de ceniza en base seca como se muestra en la ecuación anterior. El contenido de ceniza es un importante parámetro de conversión térmica ya que entre más alto contenido de ceniza tengamos en la biomasa, esto tenderá a formar escorias dentro del reactor y provocar problemas de ensuciamiento graves en diferentes zonas de los equipos. Por otro lado, el carbón fijo es importante, ya que el carbón es el elemento primario útil para hacer biocombustibles líquidos, y si es asimilado con hidrógeno, generarán hidrocarburos que posteriormente serán utilizados como combustibles sintéticos.



Figura 2.12. Horno mufla para análisis de ceniza de biomasa.

2.8. Propiedades químicas

El análisis elemental consiste de la medida de los mayores componentes de la biomasa, tales como el Carbono (C), hidrógeno (H), Oxígeno (O), Nitrógeno (N), Azufre (S), y ceniza, aunque la ceniza debería haber sido establecida durante el análisis proximal. Los elementos individuales en el análisis elemental también tienen su propio método estandarizado a través de las normas ASTM como se lista en la tabla 2.7. El contenido de oxígeno es el único elemento calculado por diferencia. La Figura 2.13 muestra una fotografía de uno de los tipos de analizadores elementales que se usan en la actualidad (Elementar Analyzer, Exeter Analytical, North Chelmsford, MA). Sin embargo, existen algunos otros como el TruSpec Micro Series CHNS/O Analyzer (Leco Corporation St Joseph, MI). Las unidades más caras con las que pueden manejar muestras de biomasa en niveles de gramos, ya que usualmente son en niveles de microgramos. Para esto, se utilizan micro básculas como la que se muestra en la Figura 2.13. Los análisis elementales son relativamente más caros y difíciles de obtener que los análisis proximales de la materia.



Figura 2.13. Analizador Perkin Elmer 2400 CHNS.



Figura 2.14. Micro-balanza para medir el peso con alta precisión.

Tabla 2.7. Métodos Estándar para el Análisis Composicional de Biomasa.

Constituyentes de Biomasa	Métodos Estándar
Carbono	ASTM E-777 para residuos municipales
Hidrógeno	ASTM E-777 para residuos municipales
Nitrógeno	ASTM E-778 para residuos municipales
Oxígeno	Por diferencia
Ceniza	ASTM D-1102 para madera; E-1755 para biomasa; D-3174 para carbón
Humedad	ASTM E-871 para madera; E-949 para residuos municipales; D-3173 para carbón.
Hemicelulosa	TAPPI T-223 para pulpa de madera.
Lignina	TAPPI T-222 para pulpa de madera; ASTM D-1106; insoluble en ácido en madera.
Celulosa	TAPPI T-203 para pulpa de madera.

La Tabla 2.8 muestra algunos resultados de diferentes biomásas analizadas en BETA Lab, así como de datos encontrados en la literatura. Se puede notar la gran disparidad que existe entre los porcentajes de los elementos. Ya que el carbono va desde los 27.6 hasta un registro de 49.5%.

Tabla 2.8 Algunos análisis finales de biomasa común

Biomasa	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	S (%)	Ceniza (%)
Paja de arroz (CA)	37.1	5.7	41.0	1.0	0.2	15.0
Paja de arroz(TX)	39.9	6.0	24.7	1.3	0.2	17.9
Rastrojo de maíz	40.0	5.9	46.2	1.3	0.2	6.3
Astilla (madera blanda)	46.1	6.6	46.6	0.2	0.1	0.4
Pasto varilla	42.0	6.1	47.4	0.4	0.1	4.0
Basura de algodón	41.6	5.8	43.5	1.0	0.3	7.8
Turba	49.5	5.6	39.9	1.3	0.4	3.2
Paja de trigo	37.1	5.6	44.7	0.5	0.3	11.8
Cascarilla de arroz (Cascos)	35.0	5.2	39.4	0.5	0.1	19.7
Estiércol de aves	27.6	4.6	29.9	4.1	1.3	32.5
Cascara de almendras (Externa)	43.1	6.5	43.3	0.7	0.1	6.3
Cascaras de almendras (Interna)	40.9	6.1	49.9	0.7	0.2	2.1
Pasto de cocodrilo	36.2	5.7	40.2	1.5	0.4	16.1
Cáscaras de coco	46.9	6.1	45.7	0.3	0.2	0.9
Biomasa de corgo	38.1	5.6	46.7	0.9	0.2	8.5
Cáscaras de Jatropha	40.8	5.9	46.3	2.2	0.3	4.6
Caña común	38.0	5.6	49,8	0.6	0.3	5.7

Tabla 2.9. Comparación del último análisis (base seca) de algunos combustibles de biomasa y otros combustibles fósiles

Combustible	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)	Ceniza(%)	HHV (kJ/kg)	Fuente
Arce	50.6	6.0	0.3	0	41.7	1.4	19,958	[32]
Pino Douglas	52.3	6.3	9.1	0	40.5	0.8	21,051	[32]
Pino Douglas (Residuos)	56.2	5.9	0	0	36.7	1.2	22,098	[32]
Secoya	53.5	5.9	0.1	0	40.3	0.2	21,028	[32]
Secoya (Residuos)	53.4	6.0	0.1	39.9	0.1	0.6	21,314	[33]
Lodos de Depuradora	29.2	3.8	4.1	0.7	19.9	42.1	16,000	
Paja de arroz	39.2	5.1	0.6	0.1	35.8	19.2	15,213	[32]
Cáscara de arroz	38.5	5.7	0.5	0	39.8	15.5	15,376	[32]
Serrín	47.2	6.5	0	0	45.4	1.0	20,502	[34]
Papel	43.4	5.8	0.3	0.2	44.3	6.0	17,613	[35]
Residuos Sólidos Urbanos (RSU)	47.6	6.0	1.2	0.3	32.9	12.0	19,879	[36]
Residuos animales	42.7	5.5	2.4	0.3	31.3	17.8	17,167	[32]
Turba	54.5	5.1	1.65	0.45	33.09	5.2	21,230	[37]
Lignito	62.5	4.38	0.94	1.41	17.2	13.4	24,451	[37]
Carbón PRB	65.8	4.88	0.86	1.0	16.2	11.2	26,436	[38]
Antracita	90.7	2.1	1.0	7.6	11.4	2.5	29,963	[37]
Coque de Petróleo	86.3	0.5	0.7	0.8	10.5	6.3	29,865	[37]

El carbón vegetal (char), aunque un carbón residual producto de pirólisis o devolatilización, no es un carbón puro; tampoco es el carbón fijo de la biomasa, conocido como carbón pirolítico, este contiene algunos volátiles y cenizas en adición al carbón fijo. El carbón vegetal de la biomasa es muy reactivo. Es altamente poroso y no se comprime, esto hace que sea más sencillo de manejar.

2.9. Técnicas de análisis térmicos

Análisis de termogravimetría

A causa del tiempo y gastos involucrados en el análisis proximal por la norma ASTM D-3172, Klass [24] propuso una alternativa usando termogravimetría (TG) o diferencial de termogravimetría (DTG). En estas técnicas, una pequeña muestra de combustibles es calentada en una atmósfera especificada a la velocidad deseada en una microbáscula electrónica. Esto da un análisis continuo del cambio de peso del combustible de la muestra en un aparato TG como se ilustra en la Figura 2.15. El aparato DTG registra la velocidad del cambio en el peso de la muestra continuamente. Así, la gráfica de pérdida de peso versus tiempo puede ser medida, se puede determinar la humedad del combustible, la materia volátil, y el contenido de ceniza. Este método, aunque no es un estándar industrial, puede rápidamente proveer información en cuanto a la conversión termoquímica del combustible. La Tabla 2.10 compara varios resultados de análisis proximales en base seca hechos mediante las normas ASTM contra métodos TG. Los análisis TG proveen información adicional de mecanismos de reacción, parámetros cinéticos, estabilidad térmica, y calor de reacción. Una base de datos detallada de análisis térmicos es encontrada en Gaur y Reed [39].

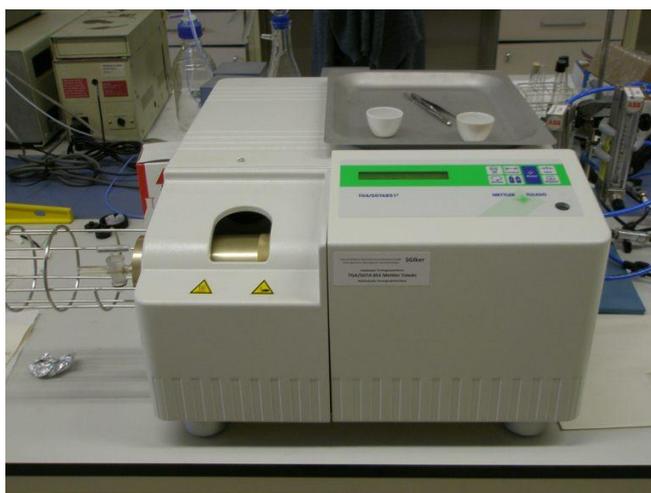


Figura 2.15. Analizador Termogravimétrico TGA/SDTA 851 Mettler Toledo.

Tabla 2.10. Comparación de análisis proximal de biomasa medido por dos métodos, fuente [24].

Combustible	FC (% seco)	VM (% seco)	Cenizas (% seco)	Técnica
Mazorca de maíz	18.5	80.1	1.4	ASTM
	16.2	80.2	30.6	TG
Cáscara de arroz	16.7	65.5	17.9	ASTM
	19.9	60.6	19.5	TG

La más importante de las propiedades térmicas de la biomasa es el **poder calorífico (PC)**, sin embargo su valor promedio es relativamente bajo, especialmente basado en volumen, debido por supuesto a su también baja densidad. El poder calorífico es definido como la cantidad de calor liberado por unidad de masa de volumen de combustible a condiciones normales, una vez que este fue combustionado y los productos han regresado a las condiciones estándar. Este calor incluye la energía de vaporización del agua. El método estándar de medición es el ASTM D-2015. El poder calorífico mide la cantidad de energía contenida en la biomasa, y esta es medida a su vez por un calorímetro como el que se muestra en la Figura 2.16. El procedimiento de prueba combustiona la biomasa en un ambiente de oxígeno puro, y la energía liberada durante ese proceso es medida por la diferencia de temperaturas en unas camisas de agua que rodean el recipiente sellado en donde se encuentra la muestra. Normalmente este valor, se le denomina poder calorífico superior (PCS), aunque se conoce que el término de poder calorífico inferior es relacionado con el contenido de humedad en la biomasa, ya que si los gases de combustión salen de un sistema a temperaturas mayores de 100°C y 1 presión atmosférica el vapor de agua contenido en el agua no condensará y se llevará el calor de cambio de fase dentro de la corriente de gases. Por lo tanto, definimos el PCI como:

$$PCI = PCS - h_{fg}(CH)$$

Donde CH es la fracción másica del contenido de humedad de la biomasa.



Figura 2.16. Bomba calorimétrica isotérmica Parr 6100.

Estimación del Poder Calorífico de la biomasa en base a correlaciones

El poder calorífico puede ser calculado mediante correlaciones empíricas que están en función de n factores, actualmente hay una gran variedad de ellas, existen desde ecuaciones que son función de análisis proximal, elemental, una combinación de las mismas y hay estudios donde se sugiere utilizar algunas para ciertos tipos de biomasa, a continuación se muestran las más comunes y actuales encontradas en la literatura.

Correlación desarrollada por Jenkins y Ebeling [40] establecida de 62 tipos de biomasa que incluyen residuos de cosechas agrícolas, viñedos, alimentos y desechos de fibras procesadas, además de residuos forestales y de huertos.

$$PCS=2.549 + 34.9 \cdot C \text{ (MJ/kg, base seca)}$$

Donde C es la fracción másica de carbón de la biomasa ($R^2 = 0.778$)

El contenido de ceniza puede también ser usado para predecir el valor del poder calorífico de la biomasa usando la ecuación empírica propuesta por Jenkins [41]:

$$PCS = 20.067 - 23.4 A \text{ (MJ/kg, de base seca)}$$

Donde A es la fracción de masa en base seca de la ceniza respecto a la muestra original ($R^2=0.707$). Esta ecuación funcionará bien para materiales con bajas concentraciones de aceites.

La ecuación de Boie es una ecuación muy popular usada para estimar poderes caloríficos de muestras de carbón de análisis elementales previamente publicados. La correlación empírica está dada por:

$$\text{PCS (kJ/kg)} = 35,160 * C + 116,225 * H - 11,090 * O + 6280 * N + 10,465 * S$$

Donde C, H, O, N y S son las fracciones másicas del material. Esta ecuación es a veces usada para calcular el poder calorífico de la biomasa cuando no hay instrumentos para hacer la medición.

La ecuación de Dulong es una correlación empírica propuesta por Poole en el año de 1898. Dulong estableció que el calor generado por un combustible durante su combustión era igual a la suma de los posibles calores generados por sus elementos, menos la porción de hidrógeno que puede ser formado en agua con el oxígeno del combustible. La fórmula es válida cuando el contenido de oxígeno es menor a 10 %:

$$\text{PCS (kJ/kg)} = 33,823 * C + 144,250 * (H - O/8) + 9419 * S$$

Donde C, H, O, N y S son las fracciones másicas del material. Esta ecuación es mejor en el cálculo para residuos agrícolas y de madera.

Channiwala y Parikh [42] desarrollaron la siguiente correlación unificada basada en 15 correlaciones existentes y 50 diferentes combustibles, incluyendo biomasa, líquido, gas y carbón.

$$\text{PCS} = 349.1 * C + 1178.3 * H + 100.5 * S - 103.4 * O - 15.1 * N - 21.1 * \text{CEN kJ/kg}$$

Donde C, H, O, N, S y la ceniza (CEN) son porcentajes determinados por análisis elemental en base seca. Esta correlación es válida dentro de los siguientes rangos:

- $0 < C < 92\%$; $0.43 < H < 25\%$
- $0 < O < 50\%$; $0 < N < 5.6\%$
- $0 < \text{ASH} < 71\%$; $4745 < \text{HHV} < 55.345 \text{ kJ/kg}$

Análisis de punto eutéctico

La temperatura de fusión de la ceniza integralmente contenida en la muestra de la biomasa es también un importante parámetro usado para su correcta conversión térmica. En la temperatura más alta de conversión del proceso térmico, los componentes de la ceniza se fundirán y después de enfriados formarán escoria más pesada; Estas partículas se adherirán a las paredes de las superficies y crearán un bloqueo. Si la biomasa tiene mucho contenido de ceniza, esto probablemente será un problema severo, causando un bloqueo en los conductos y llevando a casos de ensuciamientos (Fouling) en las tuberías. La Figura 2.17 muestra un conducto lleno de escoria causado por dicho problema, y teniendo la mayoría de los conductos bloqueos.

Los dos más comunes índices para evaluar el potencial de una biomasa son sus factores de formación de escoria (R_s) y ensuciamiento (R_f). Estos factores son usados para muestras de carbón pero también aplicados para la biomasa. Matemáticamente, estos factores se definen con las siguientes ecuaciones.:

$$R_s = \left(\frac{\text{Base}}{\text{Ácido}} \right) \times \% S \text{ en carbón seco}$$

$$R_f = \left(\frac{\text{Base}}{\text{Ácido}} \right) \times \% Na_2O$$



Figura 2.17. Formación de escoria dentro de una caldera de biomasa (Fuente [29]).

El contenido total de ácido en la ceniza es la suma de los porcentajes de SiO₂, TiO₂, y Al₂O₃, mientras que para la base, la suma es de los porcentajes de Fe₂O₃, CaO, MgO, Na₂O, y K₂O. El porcentaje de azufre es medido de manera independiente porque puede ser usado para calcular el factor de formación de escoria. La tabla 2.11 muestra un rango de valores para R_s y R_f con cuadro diferentes tipos de condiciones. Si el factor de formación de escoria es mayor a 2.6 se pueden esperar altas concentraciones de la misma, mientras que en el factor de ensuciamiento debe rebasar el 1.0 para causar problemas mayores. Desafortunadamente, estos factores no son muy ajustables para biomasa lignocelulósicas.

Tabla 2.11. Índices de formación de escoria y ensuciamiento para muestras de carbón

Tipo de escorificación/ensuciamiento	R _s	R _f
Bajo	< 0.60	< 0.2
Medio	0.6 – 2.0	0.2 – 0.5
Alto	2.0 – 2.6	0.5 – 1.0
Severo	>2.6	>1.0

Fuente: Winegartner, E. C. (ed.), Coal fouling and slagging parameters. Report prepared by the American Society of Mechanical Engineers (ASME) Research Committee on Corrosion and Deposits from Combustion Gases. Copyright 1974 by the American Society of Mechanical Engineers (ASME), Three Park Avenue, NY, 1974.

Algunos datos para la composición de residuos agrícolas de algodón y tallos de sorgo son mostrados en la tabla 2.12 [29], dichos valores pueden ser utilizados para cálculos de los índices de R_s y R_f.

Tabla 2.12. Composición de las cenizas de desperdicio de algodón y tallos de sorgo.

Cenizas inorgánicas	Desperdicio de algodón	Tallos de sorgo
SiO ₂	41.8	73.2
K ₂ O	10.5	8.4
CaO	10.8	5.0
MgO	3.3	1.5
Na ₂ O	0.6	0.4
P ₂ O ₅	2.6	1.1
Fe ₂ O ₃	0.7	1.0
Al ₂ O ₃	3.1	5.1
SO ₃	5.9	0.5

2.10. Alquitranes

El alquitrán es la mayor problemática tanto en el proceso de gasificación como en el de pirólisis. Esta sustancia es un líquido altamente viscoso de color negro que se condensa en temperaturas menores a las de gasificación o en el transcurso de su paso por la tubería. El alquitrán puede llegar a causar las siguientes problemáticas:

- Condensación y subsecuente taponamiento
- Formación de aerosoles contaminantes
- Polimerización en estructuras más complejas.

El alquitrán es una mezcla compleja de hidrocarburos condensables, esto incluye entre otros, lo que contiene oxígeno, moléculas aromáticas con anillos de 1 a 5. Algunos científicos lo definen como todos los compuestos orgánicos de peso molecular mayor a 78, el cual es el peso del benceno.

El alquitrán se va formando conforme a la trayectoria de salida del gas, ya que este se enfría y hace que los vapores condensen sobre las superficies frías. Esto puede provocar que las máquinas de combustión interna o misma tubería tengan daños por solidificación de los hidrocarburos. Es por ello, la necesidad de reducir la cantidad de alquitrán en el gas, para esto existen varias formas, por ejemplo, el diseño del gasificador y sus condiciones operativas pueden ayudar a reducir la formación del mismo. Aunque dependiendo de la aplicación del gas de síntesis generado en la gasificación, también existen sistemas de filtrado y limpieza del gas. Por ejemplo, en aplicaciones de combustión directa del gas de síntesis no hay restricciones en la generación de alquitranes, sin embargo para el caso de turbinas de gas no deberían excederse de 5 g/Nm^3 , o para el caso de transportación por compresión, el límite máximo es 50 g/Nm^3 [43]. La tabla 2.13 muestra los niveles típicos de formación de alquitrán de acuerdo a los tipos de gasificadores.

Cuando la biomasa entra al gasificador, después del secado, en la etapa de pirólisis ($200\text{-}500^\circ\text{C}$) los componentes se craquean en alquitranes primarios, los cuales contienen oxigenados y moléculas orgánicas condensables, una composición típica se encuentra en la tabla 2.14. Después de los 500°C se forman parte de los hidrocarburos ligeros o también

llamados alquitranes secundarios. Dentro de ello se incluyen los gases de CO, H₂, CH₄ entre otros.

Tabla 2.13. Niveles típicos de alquitrán, clasificados por flujo de fluido

Tipo de Gasificador	Concentración de alquitrán promedio en el syngas [g/Nm ³]	% de alquitrán por biomasa alimentada
Lecho fijo concurrente	<1.0	<2.0
Lecho fluidizado	10	1-5
Lecho fijo contracorriente	50	10-20
Flujo neumático	despreciable	

Tabla 2.14. Compuestos orgánicos en el alquitrán

Componente	Porcentaje en peso
Benceno	37.9
Tolueno	14.3
Otros hidrocarburos aromáticos de 1 anillo	13.9
Naftaleno	9.6
Otros hidrocarburos aromáticos de 2 anillos	7.8
Hidrocarburos aromáticos de 3 anillos	3.6
Hidrocarburos aromáticos de 4 anillos	0.8
Componentes fenólicos	4.6
Componentes heterocíclicos	6.5
Otros	1.0

Todos estos compuestos representan un problema grande en los sistemas de gasificación, por lo tanto, las opciones que hay para su reducción o depuración son divididos en dos grandes grupos: (1) en sitio o durante el proceso (evita la formación de alquitranes primarios); y (2) post-gasificación, la cual consiste en atrapar el alquitrán contenido en el gas de síntesis. El primero puede ser aminorado por recirculación de los gases, elevación de la temperatura o catálisis por alta temperatura. En el segundo caso se utiliza un sistema de limpieza a través de un scrubber, reacción catalítica o filtro. Aquí la calidad del gas no se ve afectada, y el nivel de limpieza de gas es dependiente del sistema seleccionado.

3. Modelo de Equilibrio Modificado

3.1. Introducción

En el año 2001 Zainal y col. [44] propusieron un modelo basado en el equilibrio químico, después de ello, muchos modelos matemáticos para gasificación fueron desarrollados en el concepto de modelo de equilibrio químico [45-52]. Sin embargo, los cálculos por equilibrio termodinámico son independientes del tipo de gasificador, y el modelo se ajusta muy bien para estudios de procesos donde se investigue en mayor medida la influencia del combustible. Algunos inconvenientes presentes en el modelo son: la imposibilidad de considerar el carboncillo y la formación de alquitrán, la baja estimación de la concentración de metano y la sobre estimación de hidrógeno en el gas de síntesis. Para evitar estos errores, algunos autores han introducido factores de corrección basados en las condiciones de no equilibrio ocurrida por el propio fenómeno y constatada en pruebas experimentales, tal como Li y col. [53] que desarrollaron ecuaciones empíricas de corrección las cuales sustituyen las constantes de equilibrio de las reacciones donde involucra carbón e hidrógeno por ecuaciones empíricas directamente obtenidas de una vasta cantidad de experimentos en gasificadores de lecho fluidizado. Un sistema de corrección similar con modificaciones básicas en la formación de carbón y alquitrán fue introducido por Barman y col. [54], sus modificaciones fueron justificadas por el hecho de tener un modelo con mayor exactitud para mejor entendimiento de los efectos de la razón de equivalencia y la temperatura de gasificación. El primero trabajo donde se logró introducir un cambio de entalpía (Δh) en un modelo no-estequiométrico fue Antonopoulos y col. [55], sin embargo su método fue limitado por la razón de equivalencia, siendo esta constante (0.45).

En el caso de simulaciones de gasificación de biomasa utilizando ASPEN Plus®, se han desarrollado modelos como el de Doherty y col. [56], donde se hacen análisis de sensibilidad de gasificadores de lecho fluidizado circulante; dicho programa tiene la capacidad de tener módulos secuenciales con corrientes de flujo establecidas con sus

propiedades termodinámicas asignadas, respetando los balances de masa en cada proceso unitario. La parte relevante se encuentra en la adición de bloques de operación con reacciones heterogéneas y homogéneas donde se insertan las reacciones de gasificación. Otros trabajos con estudios paramétricos para diferentes tipos de agente gasificante, biomasa y métodos de reacción como el Fischer –Tropsch han sido desarrollado en ASPEN Plus y pueden ser consultados en la literatura [57-59]

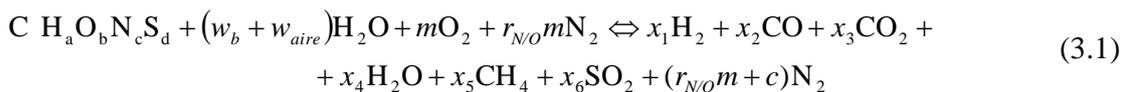
Los nuevos desarrollos tecnológicos serían costosos y difíciles si no hubiera simulación y modelado de procesos. Es por ello que investigadores pioneros en simulación termodinámica como Zainal y col. [60] investigaron la relación entre la temperatura de reducción y razón de equivalencia con astillas de madera gasificadas en un reactor de lecho fijo concurrente. Esta misma relación resultó ser lineal y muy cercana a los balances estequiométricos de oxidación parcial. Así es como estos trabajos previos han sido la base para proponer una metodología de análisis termodinámico en donde se genere un simulador de la planta prototipo o a nivel industrial. El objetivo principal es reducir la cantidad de experimentación para predecir la calidad de los productos de un sistema de gasificación de biomasa, y por el otro lado, cuando se quiera escalar una planta pequeña se tenga una buena confianza en la predicción de los datos operativos. Otra ventaja radica en la simulación en puntos críticos (extremo inferior y superior) de la planta; esto mismo genera mapas amplios de rangos de operación en donde se pueden encontrar puntos óptimos de operación.

En este capítulo se logra desarrollar el modelo de equilibrio modificado con factores dependientes de la temperatura, razón de equivalencia y combustible considerando un sistema no adiabático (pérdidas de calor). Los datos experimentales tomados en cuenta son de un prototipo de laboratorio y uno industrial instalados en la Universidad de Texas A&M del departamento de Biología e Ingeniería Agrícola. El modelo propuesto cumple con simplicidad en su creación pero riguroso en la predicción de los datos de salida de un gasificador de biomasa de lecho fluidizado burbujeante (Composición de los gases y pérdida de calor).

3.2. Modelo de Equilibrio Termodinámico

El concepto de equilibrio es fundamental para entender el comportamiento de las sustancias, se dice que un sistema está en equilibrio si no ocurre un cambio dentro de él siempre y cuando esté aislado del ambiente. Un sistema aislado está en equilibrio mecánico si no ocurre un cambio de presión, en equilibrio térmico si no ocurre cambio en la temperatura, en fase de equilibrio si no ocurre una transformación de una fase a otra, y en equilibrio químico si no suceden cambios en la composición química [61]. En el caso particular de la gasificación de biomasa, desde el modelo propuesto por Zainal [44] basado en el equilibrio químico, muchos investigadores han utilizado esta metodología para predecir los parámetros de operación termodinámicos de los gasificadores, así como el rendimiento y la calidad de sus productos, uno de los métodos más completos es el desarrollado por Sharma [62].

Las suposiciones tomadas en cuenta son: los gases tienen comportamiento ideal, una sola fase (gases y sólidos en equilibrio), reactor adiabático e isotérmico y las temperatura y el tiempo de residencia de los reactantes son los apropiados para alcanzar el equilibrio químico. La Ecuación (3.1) se considera para encontrar la concentración de especies en el gas producido de la gasificación, suponiendo que las etapas de secado, pirólisis y oxidación suceden en una sola reacción como sigue:



Donde a, b, c y d son las relaciones molares H/C, O/C, N/C y S/C respectivamente, r_{NO} es la razón molar de nitrógeno-oxígeno del aire, w_b es el contenido de humedad en el combustible, w_{aire} es la cantidad de agua en el aire y m representa la relación molar de aire suministrada a la reacción. El número de moles de aire m está directamente relacionado con la razón de equivalencia (RE), la cual es la razón de la relación aire-combustible real sobre la relación aire-combustible estequiométrico. Las razones molares de los gases con respecto a la biomasa son x_1 , x_2 , x_3 , x_4 , x_5 y x_6 ; representando las concentraciones de hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, vapor de agua, metano y dióxido de azufre del gas producido. Los balances de carbono, hidrógeno, oxígeno y azufre resuelven

cuatro de las siete incógnitas en la ecuación (3.1). Al agregar dos reacciones exotérmicas para representar el proceso de gasificación (3.2) y (3.3), aunado al balance de energía (3.4), se resuelven todas las incógnitas (x_1 - x_6 y m).

Reacción de formación de Metano



Reacción de equilibrio agua-gas



$$\sum n_{\text{prod}} (\bar{h}_f^\circ + \bar{h}(T_p) - \bar{h}^\circ)_{\text{prod}} = \sum n_{\text{react}} (\bar{h}_f^\circ + \bar{h}(T_r) - \bar{h}^\circ)_{\text{react}} \quad (3.4)$$

Donde n es el número de moles de cada especie de los productos (prod) y reactantes (react), \bar{h}_f° es la entalpía de formación de cada especie, $\bar{h}(T_p)$ es la entalpía específica a la temperatura de gasificación, $\bar{h}(T_r)$ es la entalpía específica a la temperatura entrada de los reactantes y \bar{h}° es la entalpía específica a las condiciones estándar de referencia ($T=298.15$ K y $P=1$ atm), todas las entalpías están en kJ/kmol. En el caso de las constantes de equilibrio para las expresiones (3.2) y (3.3) son calculadas utilizando las presiones parciales p_i de cada especie química como sigue:

$$K_1 = \frac{p_{\text{CH}_4}}{(p_{\text{H}_2})^2} = \frac{x_5}{x_1^2} \left(\frac{p}{p_0} \right)^{-1} \quad (3.5)$$

$$K_2 = \frac{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{x_1 x_3}{x_2 x_4} \quad (3.6)$$

Las constantes K_1 y K_2 son definidas como una función de Gibbs como:

$$-RT \ln K = \Delta G^0 \quad (3.7)$$

Donde ΔG^0 es definida para cada especie relacionada con su coeficiente estequiométrico ν_j como se muestra en la ecuación (3.8):

$$\Delta G^0 = \sum v_j g_j^0(T) \quad (3.8)$$

Sustituyendo las ecuaciones de la energía libre de Gibbs en Ecuaciones (3.5) y (3.6) se obtiene las constantes de equilibrio.

$$K_1 = \exp\left(-\left(g_{T,CH_4}^0 - 2g_{T,H_2}^0\right)/R_u T\right) \quad (3.9)$$

$$K_2 = \exp\left(-\left(g_{T,H_2}^0 + g_{T,CO_2}^0 - g_{T,CO}^0 - g_{T,H_2O}^0\right)/R_u T\right) \quad (3.10)$$

La energía libre de Gibbs para las i_{th} especies, es obtenida usando los polinomios NASA para los datos de las tablas termoquímicas JANAF disponibles en la literatura [63].

$$\frac{\bar{g}_i^0(T)}{R_u T} = Ag_i + Bg_i T + Cg_i T^2 + Dg_i T^3 + Eg_i T^4 + \frac{Fg_i}{T} + Gg_i \ln T \quad (3.11)$$

Donde R_u es la constante universal de los gases.

Para el cálculo de la temperatura de reacción, se utiliza el principio de la primera ley de Termodinámica, suponiendo un proceso adiabático, entonces la sumatoria de las entalpías de salida es igual a las entalpías de los reactivos, cada una de ellas multiplicada por su fracción molar de todos los componentes. Por lo tanto el balance de energía queda como:

$$\sum n_{prod} (\bar{h}_f^o + \bar{h}(T_p) - \bar{h}^o)_{prod} = \sum n_{react} (\bar{h}_f^o + \bar{h}(T_r) - \bar{h}^o)_{react} \quad (3.12)$$

Donde los valores de las entalpías de formación son calculadas de Stull y col. [64]. En el caso de la entalpía de formación de la biomasa se sigue una correlación propuesta por Bain y col. [65]:

$$h_{fbio}^0 = (-190.3 - 1407 * H/C) \cdot 2.326 \cdot PM_{bio} \quad (3.13)$$

Donde PM_{bio} es el peso molecular de la biomasa y el factor 2.326 es la conversión de Btu/lbm a kJ/kg para obtener la entalpía en kJ/kmol.

En este tipo de procesos el cálculo de la temperatura de reacción comienza por la asumir un valor inicial para calcular la composición del gas producido con el método de

minimización de la energía libre de Gibbs. La temperatura supuesta y la composición del gas son sustituidas por los valores calculados en el balance de energía, la condición final de salida es cuando la sumatoria de las entalpías de entrada es igual a la de salida, un diagrama de flujo es presentado a continuación por la Figura 3.1.

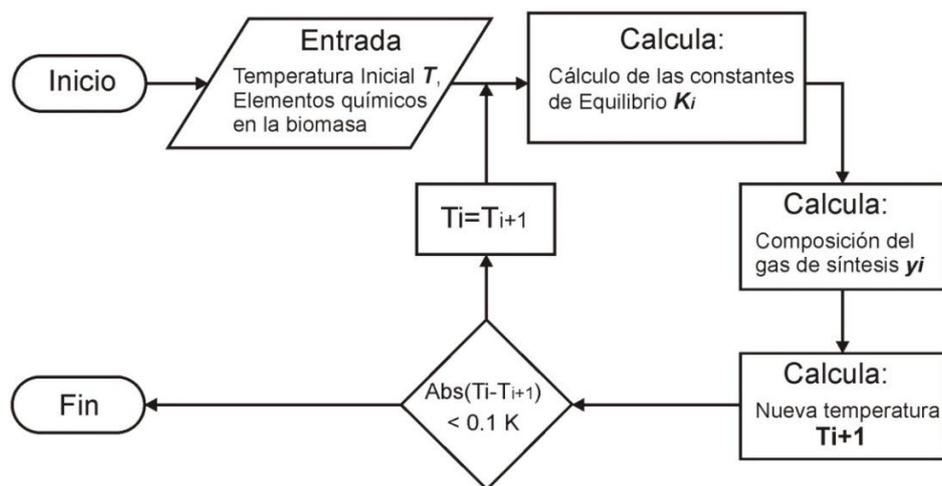


Figura 3.1. Procedimiento de solución para modelo de equilibrio

3.3. Modelos en Cuasi-Equilibrio

Las variaciones al modelo de equilibrio termodinámico son amplias, comenzando por alteraciones en las constantes estequiométricas de valores encontrados en observaciones experimentales, en otros se utilizan relaciones de eficiencia de conversión de carbono regido principalmente por la reacción de Boudouard y la cantidad de ingreso de oxígeno al sistema. Otro caso es la modificación de la constante de equilibrio por factores en función de la temperatura de reacción o razón de equivalencia. La Tabla 3.1 concentra las modificaciones propuestas por algunos autores. La función error es estimada usando los datos experimentales y calculados de cada componente del gas de síntesis, se define por la siguiente ecuación:

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_i^n (Exp_i - Mod_i)^2}{\text{Núm de datos}}} \quad (3.14)$$

Donde RMS se refiere a las siglas en inglés de Root Mean Square.

Tabla 3.1. Modelos termodinámicos de gasificación de biomasa ajustados experimentalmente.

Modificación	Aplicación/Restricción	RMS error [%]	[Ref]
<p>Modelo de equilibrio dividido en tres zonas (secado y pirólisis), zona de oxidación y zona de reducción en cada una de ellas se definen las posibles reacciones y la formulación de estas son:</p> <p>Pirólisis; productos C, CO, CO₂, H₂, H₂O, CH₄ y C₂H₂.</p> <p>1.- 80% del oxígeno de combustible se combina con <i>h</i> para formar H₂O y con el otro 20% se forma CO y CO₂.</p> <p>2.-La relación de CO/CO₂ es relacionada inversamente por sus pesos moleculares.</p> <p>3.-50% del hidrógeno en el combustible es liberado como H₂ y el restante como CH₄ y C₂H₂</p> <p>4.- La relación CH₄/C₂H₂ es inversamente proporcional a su pesos moleculares.</p> <p>Oxidación (carbón, CO, CO₂, H₂O, CH₄, C₂H₂ y N₂):</p> <p>1.- H₂ es completamente oxidado a H₂O.</p> <p>2.- Todo el oxígeno es completamente consumido</p> <p>3.-CO y CO₂ se rigen por las reacciones:</p> $C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$ $C + O_2 \rightarrow CO_2$ <p>Con una relación molar CO/CO₂=3.5606</p> <p>4.- CH₄ y C₂H₂ son llevados en la misma cantidad hasta la siguiente zona, basado por sus velocidades tan bajas de quemado.</p> <p>Reducción (CO, CO₂, H₂, H₂O, CH₄, C₂H₂ y N₂):</p> <p>1.-CH₄ y C₂H₂ mantienen la misma concentración debido a la deficiencia de oxígeno, la reacción agua-gas es considerada con la conversión de carbono de 56.78% y el 43.22% por la reacción de Boudouard.</p>	<p>Gasificador de lecho fijo concurrente y aplicado para 24 diferentes biomazas de datos publicados en la literatura.</p> <p>No toma en cuenta el intercambio de calor entre zonas.</p> <p>Considera un 10% de pérdida total en el balance de energía total.</p> <p>La razón de equivalencia es variada de 0.25-0.45</p>	7.82 (promedio)	[26]
<p>1.- Se corrige la concentración de CO respecto a la concentración de equilibrio, ya que el modelo predice valores ligeramente por debajo a los experimentales, y en algunos casos predice valores superiores al CO₂. Por lo tanto, se utiliza un coeficiente menor de 0.91, el cual multiplica a la constante de equilibrio K₁ (ec. 3.5).</p> <p>2.- Siguiendo la misma metodología, un coeficiente de 11.28 ha sido usado previo a la constante de equilibrio K₂ para mejorar el cálculo de la formación de CH₄ (ec. 3.6).</p>	<p>Utilizó los datos experimentales reportados por Zainal y col [44], Altafaini y col. [45] y Jayah y col. [65].</p> <p>1.- Reactor de lecho fijo tipo concurrente.</p> <p>2.- Razón de equivalencia constante</p> <p>3.- Proceso adiabático</p>	0.7-3.652	[49]
<p>Método de minimización de energía libre de Gibbs utilizando multiplicadores de Lagrange donde se considera un valor de 60% de carbono convertido dentro de las reacciones múltiples heterogéneas propuestas. Dicho valor de conversión es basado en la propia información experimental.</p>	<p>Pruebas experimentales en lechos fluidizados burbujeantes y circulantes.</p> <p>La biomasa utilizada fue carbón de madera y cáscara de nuez.</p>	2.38-4.13	[50]

<p>Modelo de cuasi-equilibrio de gasificación de tres etapas; Pirólisis, reacciones sólido-gas y reacciones gas-gas. Se desarrollaron cuatro ecuaciones empíricas.</p> <p>1.- Relación de formación de carbono</p> $\phi_{CO/CO_2} = \frac{CO}{CO_2} = A_1 \times \exp\left(-\frac{B_1}{T_{pirólisis}}\right)$ <p>2.- Relación de formación de metano</p> $\phi_{CH_4/H_2} = \frac{CH_4}{H_2} = A_2 \times \exp\left(-\frac{B_2}{T_{pirólisis}}\right)$ <p>3.- Participación de vapor</p> $\beta = \frac{H_2O_0}{H_2O_{total}} = A_3 \times \exp\left(-\frac{B_3}{T_{gasif}}\right)$ <p>4.- Factor de no equilibrio $k_{modif} \times K_2$</p> $k_{modif} = P_1 \times Z^5 + P_2 \times Z^4 + P_3 \times Z^3 + P_4 \times Z^2 + P_5 \times Z + P_6$ <p>Donde $Z = \frac{T_{gasif} - 1070}{62.0}$</p>	<p>Experimentos de astillas de madera, cáscara de nuez y sorgo fueron utilizados para la creación del modelo.</p> <p>Probado con vapor como agente oxidante en un prototipo de laboratorio con un gasificador de lecho fluidizado circulante convencional y probado para un proceso dual de 100MW térmicos.</p> <p>3.97-5.18 [66]</p>
<p>El modelo termodinámico se basa en una reacción global de gasificación considerando una función de conversión de carbón, la cual afectaría directamente a la formación de metano, monóxido y dióxido de carbono, el carbón no convertido es asumido para ser descompuesto en alquitrán (C_6H_6, C_6H_6O, C_7H_8, $C_{10}H_8$, $CH_{1.003}O_{0.33}$ y $C_{3.878}H_{6.426}O_{3.561}$).</p> <p>La eficiencia de conversión de carbón propuesta por Azzone y col.[67] es calculada de la siguiente ecuación:</p> $\delta_c = 1 - n_c = 0.32 + 0.82 \left(1 - e^{\frac{-RE}{0.229}}\right)$	<p>La validación del modelo fue a través de los datos experimentales reportados por Narvaez y col [68] y Subramanian y col. [69]; utilizando aserrín y cáscara de arroz respectivamente. Sin embargo, los datos solo fueron para una temperatura y razón de equivalencia en cada caso.</p> <p>El gasificador es de lecho fluidizado.</p> <p>2.19-3.97 [70]</p>
<p>El modelo de equilibrio se modifica con factores que multiplican a las dos constantes de equilibrio e implementa otra ecuación empírica para la conversión de carbono, estas tres relaciones son:</p> $f_c = 1 - n_c = P_{c0} + P_{c1} \left(1 - e^{(-ER + P_{c2}T)}\right)$ $f_{k1} = P_1 e^{-P_2 \cdot RE}$ $f_{k2} = P_3 + P_4 \cdot RE$	<p>Utiliza 43 datos experimentales a diferentes condiciones de operación y tipos de biomasa.</p> <p>El agente gasificante se varía con aire y vapor.</p> <p>El gasificador es de lecho fijo concurrente.</p> <p>7.3 [71]</p>

En el trabajo de Mendiburu y col. [72] se presenta el estudio de tres métodos de modelos de equilibrio no estequiométrico para gasificación de biomasa en lecho fijo, estos modelos son forzados a través de las siguientes estrategias:

1.- Modelo de regresión múltiple lineal para el porcentaje volumétrico de metano en el gas de síntesis:

$$n_{CH_4} = \frac{P_{CH_4}}{100} \left(\frac{\eta_c x_c + \frac{x_H}{2} + x_{H_2O} + \frac{x_H}{2} + -n_{H_2O}}{1 + \frac{P_{CH_4}}{50}} \right)$$

Donde

$$P_{CH_4} = 6.679 + 8.632X_1 + 7.41X_2 + 3.158X_3 + 1.518X_1X_2 + 8.94X_1X_3 + 5.531X_2X_3$$

Donde las variables X_1 , X_2 y X_3 son expresadas por:

$$X_1 = \left(\frac{x_H}{M_{H_2O} \cdot x_{H_2O}} \right), X_2 = \left(\frac{RE}{0.35} \right) \text{ y } X_3 = \left(\frac{T}{900} \right)$$

2.- Modelo de implementación de contantes cinéticas para determinar el carbón no convertido.

Dicho método se ha aplicado para otros procesos. Entonces, para el caso de gasificación se toman en cuenta las reacciones de Boudouard y la de formación agua-gas, las relaciones son las siguientes:

$$r_b = \frac{k_1 y_{CO_2}}{1 + (k_1/k_3)y_{CO_2} + (k_2/k_3)y_{CO}}$$

$$r_a = \frac{k_1 y_{H_2O}}{1 + (k_1/k_3)y_{H_2O} + (k_2/k_3)y_{H_2}}$$

Donde k_1 , k_2 y k_3 son las constantes en forma de Arrenius.

Por lo tanto, los moles de carbón no convertido serán calculados por:

$$n_{NC} = \frac{1}{PM_C} [m_i - (m_i - m_f)(2 - e^{-r_b t} - e^{-r_a t})]$$

Donde m_i es la masa inicial en base seca y m_f es la masa del contenido de ceniza.

3.- Modelo combinado de los dos anteriores

Gasificador de lecho fijo concurrente

5 biomasas de madera reportadas en la literatura fueron utilizadas para la validación de los modelos. Las presentaciones son: pelet, madera dura en trozos, astillas de madera y aserrín.

El modelo 1 se ajusta muy bien para la predicción de metano pero el monóxido de carbono presenta errores mayores.

El modelo 2 es resuelto para un tiempo de 45 min a 1 hora, en donde se supone habrá una conversión de 100 % de carbón consumido.

El modelo 3 alcanza la estabilidad de la solución después de 120 min, comparado con gasificadores de lecho fluidizado los errores basados en la función RMS son de 3.36-7.67%.

1.24-4.47 [72]

Se hizo un estudio paramétrico para conocer la conversión de carbón, temperatura y concentración de gas de síntesis en función de la razón de equivalencia (0.3-0.5).

Modelo en condiciones de Cuasi-equilibrio resuelto en el programa de ASPEN One v8.7 considerando reacciones homogéneas y heterogéneas dentro del módulo de gasificación. Esto es resuelto con la ecuación de estado Redlich-Kwong-Soave (RKS), pero agregando con una subrutina en fortran dos ecuaciones empíricas para calcular la conversión de carbón y la producción de alquitranes, estas son expresadas en función de la razón de equivalencia como sigue:

$$n_c = 0.25 + 0.75 * [1 - \exp(-RE/0.23)]$$

$$y_{alquitran} = 27.22 * \exp(-2.78 \cdot RE)$$

La biomasa utilizada fue bagazo de caña de azúcar cosechada en cuba.

Gasificador de lecho fluidizado.

Razón de equivalencia constante (0.30)

N/A [73]

Resuelto por la minimización libre de Gibbs para un simulador de una planta de Ciclo combinado con gasificación integrada

Todos los trabajos previamente revisados son la base para la formulación del modelo presentado en la siguiente sección, ya que este se diferencia por considerar de

manera independiente la razón de equivalencia y la temperatura por que en los desarrollos de equilibrio termodinámico estos parámetros son directamente afectados el uno al otro dentro del balance de energía. Entonces, se necesitan muchos datos experimentales para encontrar correlaciones empíricas que ajusten la composición del gas de síntesis para disminuir el error, todo esto a través de factores multiplicadores sobre las constantes de equilibrio. Aunado a ello, se considera la eficiencia de conversión de carbón y un proceso con transferencia de calor hacia el ambiente.

3.4. Formulación del Modelo Modificado

El modelo es desarrollado basado en el equilibrio no estequiométrico, esto es considerando que no existe una conversión total de los elementos para alcanzar el equilibrio químico, además existe una pérdida importante de calor hacia el ambiente debido a las reacciones exotérmicas, esto provoca una separación entre la razón de equivalencia y la temperatura de gasificación. El modelo es propuesto para sistemas de gasificación de lechos fluidizados, es parte del análisis de mejora y optimización de plantas de gasificación que se encuentra en funcionamiento, la otra aplicación es el escalamiento de equipos ya instalados.

Como ya se ha mencionada con anterioridad, los parámetros operativos independientes para validar el modelo termodinámico son la temperatura y la razón de equivalencia, por los tanto esta última es calculada como sigue:

$$RE = \frac{(R_{A/F})_{real}}{(R_{A/F})_{estequiométrica}} \quad (3.15)$$

Donde $(R_{A/F})_{real}$ es la razón actual de aire-combustible y $(R_{A/F})_{estequiométrica}$ puede ser calculada como sigue [72]:

$$(R_{A/F})_{estequiométrica} = \frac{PM_{O_2} + r_{N_2}/r_{O_2} PM_{N_2}}{100} \left(\frac{C}{PM_C} + \frac{H}{2PM_{H_2}} + \frac{S}{PM_S} - \frac{O_2}{PM_{O_2}} \right) \quad (3.16)$$

donde C, H, S y O son los porcentajes en peso del carbón, hidrógeno, azufre y oxígeno obtenidos del análisis químico en base seca y libre de ceniza de la biomasa.

Los dos parámetros usados normalmente para evaluar el rendimiento de gasificación son el poder calorífico del gas de síntesis y la eficiencia de gas frío. Estos pueden determinarse como:[74]:

$$PCI_{gas} = 4.2 \cdot (2.57Yd_{H_2} + 3Yd_{CO} + 8.54Yd_{CH_4}) \quad (3.17)$$

donde Yd_i son los porcentajes volumétricos de cada gas y el poder calorífico inferior del gas está en MJ/Nm³. La eficiencia del gasificador es definida como la razón de energía producida por el gas sobre el contenido energético de la biomasa.

$$\eta_{GF} = \frac{\dot{V}_{gas} \cdot PCI_{gas}}{\dot{m}_{bio} \cdot PCI_{bio}} \quad (3.18)$$

Donde \dot{V}_{gas} es el flujo volumétrico del gas de síntesis y \dot{m}_{bio} es el flujo másico de la biomasa que entra al gasificador.

El modelo es mejorado con los datos experimentales realizados en la gasificación de biomasa, estos consideran diversas razones de H/C y O/C, de igual manera presentan diversidad en su análisis químico y proximal, las tres biomasa son astillas de madera, rastrojo de sorgo y residuos de granja vacuna, los cuales se podrán consultar en el capítulo de resultados. El objetivo del desarrollo de este modelo es predecir las composiciones de gas de síntesis y sus eficiencias, desde un gasificador de laboratorio hasta una escala piloto industrial. Dentro de las suposiciones hechas son: gas de síntesis libre de alquitrán, solo se considera como producto final pero independiente de las reacciones; el nitrógeno no reacciona con ningún elemento, además en el caso del azufre solo se combustiona completamente para obtener SO₂.

Las tres modificaciones al modelo de equilibrio son:

1. Consideración de pérdida de calor en el balance de energía.
2. Eficiencia de conversión de carbón.

3. Factores cuasi-equilibrio químico para las reacciones de formación de metano y agua-gas.

La ecuación de la primera implementación está representada por el siguiente balance, incluyendo la pérdida de calor durante la reacción:

$$\sum_R (h_f^0 + \Delta h(T_{ent})) = \sum_P (h_f^0 + \Delta h(T_{gasif})) + Q_{pérdidas} \quad (3.19)$$

La segunda ecuación es sobre la eficiencia de conversión de carbón ya que normalmente se ha sobreestimado en los balances estequiométricos, dando por hecho la conversión completa de carbón (η_{CC}). Pero se ha considerado la conversión dentro del balance esta relación tal como se expresa en la Ecuación 3.20. Lapuerta y col. [75] determinaron eficiencias para gasificadores de lecho fluidizado de 50 a 98%, similar a Kaewluan y col. [76] que reportaron eficiencias de 79 a 87 % para el caso de astillas de madera.

$$n_{CC} = n_1(1 - \eta_{carb}) \quad (3.20)$$

Finalmente, para el caso los factores de no-equilibrio, son aproximaciones realizadas debido a que las constantes de equilibrio son consideradas en un tiempo muy largo (con tendencia al infinito), en donde la velocidad de las reacciones ya es aproximadamente cero, y por lo que se puede llegar a sobreestimar/desestimar fracciones molares de las especies del gas producido. Los factores de no equilibrio restringen de cierta forma el hecho de que el equilibrio no es completamente alcanzado, basado en una correlación experimental dependiente de la temperatura y la razón de equivalencia (cantidad de agente oxidante en la reacción). Las constantes de equilibrio son modificadas ahora como se muestra a continuación:

$$K_1^* = K_1 F_{K_1}(T, RE) \quad (3.21)$$

$$K_2^* = K_2 F_{K_2}(T, RE) \quad (3.22)$$

Donde los factores F_{K1} y F_{K2} son obtenidos del algoritmo de optimización diagrama de bloques presentado en la Figura 3.2.

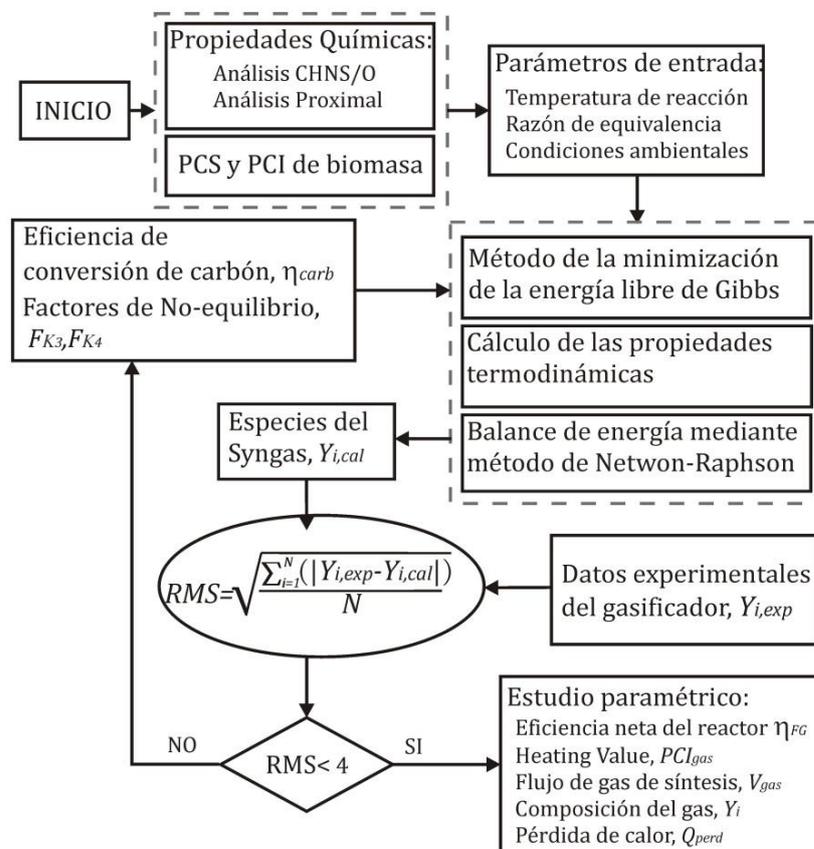


Figura 3.2. Diagrama de flujo para la obtención de los factores de no equilibrio F_{K1} y F_{K2} .

La función objetivo de minimización es la raíz cuadrada media (RMS por sus siglas en inglés) del porcentaje volumétrico de las especies del gas de síntesis, de tal manera que los valores encontrados en cada punto de temperatura de gasificación y razón de equivalencia (RE). Las regresiones de cada uno de los factores precisan ecuaciones lineales (rectas) dependientes de la temperatura, pero definidas a pasos, dependiendo del valor de RE. Se pueden llegar a tener relaciones polinomiales continuas pero el número de experimentos efectuados deberá ser mucho mayor para mejorar el programa. La solución de todo el conjunto de relaciones termodinámicas es llevada a cabo mediante el método Newton-Raphson, además se hacen los balances de materia y energía globales del sistema, dependiendo del volumen de control considerado en cada sistema. Posteriormente se hace un estudio paramétrico para conocer la afectación de los factores ambientales o de operación sobre la eficiencia neta del reactor η_{GF} , razón de producción y_{gas} y poder calorífico inferior del gas de síntesis (evaluado por su poder calorífico).

La existencia de los factores se justifica por la definición de un proceso incompleto (tiempo de residencia menor al necesario para el equilibrio químico), además aunado a que no se toma en cuenta el proceso de transferencia de masa y calor de manera rigurosa. La reacción de formación de metano (Ecuación 3.2), también llamada hidrogasificación, sucede principalmente durante la devolatilización, porque muy poco se forma por reacciones secundarias, de hecho en altas temperaturas disminuye ligeramente [72]. Es por tanto que la mayoría de la concentración del mismo metano que se forma en la etapa de pirólisis es la misma cantidad a la salida del gas de síntesis [77-80]. La reacción de cambio agua-gas (Ecuación 3.3) involucra al hidrógeno y el monóxido de carbono en una reacción exotérmica, la cual causa que el hidrógeno disminuya conforme se acerque al equilibrio; y al mismo tiempo aumenta la temperatura de reacción. Por lo tanto, una razón menor de H_2/CO a la del equilibrio limitará la temperatura de la reacción y al mismo tiempo mejorará el valor de producción de hidrógeno.

3.4.1. Metodología experimental

La experimentación para la validación se realiza en dos sistemas de gasificación de la universidad Texas A&M en escala laboratorio y piloto mostrados en las Figuras 3.3 y 3.4 respectivamente.

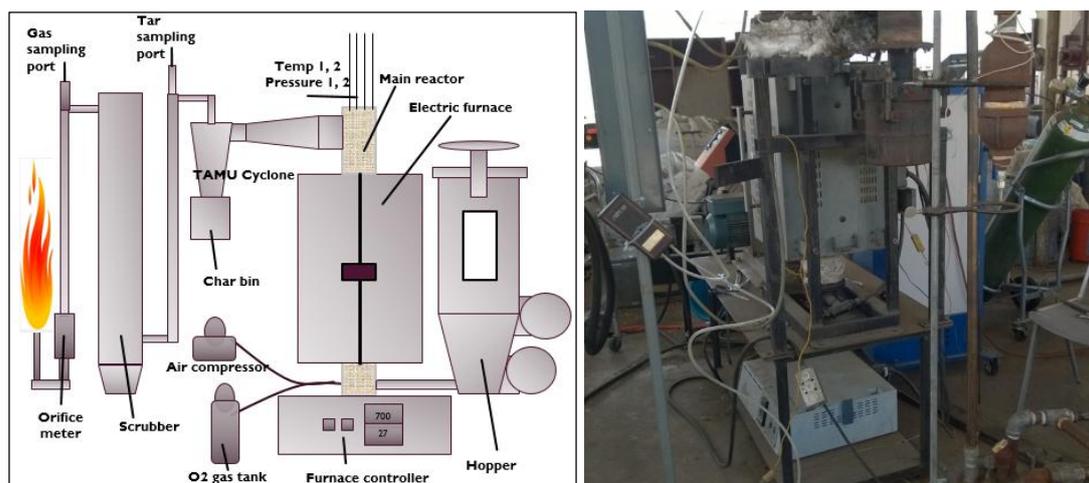


Figura. 3.3. Gasificador de lecho fluidizado (escala laboratorio) de la Universidad de Texas A&M [81].



Figura. 3.4. Sistema de gasificación piloto en la Universidad de Texas A&M [82].

Cuando los factores de no equilibrio tienen valores superiores a 1.0, las reacciones de formación de productos aceleran el proceso, caso contrario cuando son menores, los valores menores significan una condición incompleta de la reacción. La Tabla 3.2 muestra las correlaciones empíricas que gobiernan los factores usados para las nuevas constantes. Algunos datos utilizados pueden consultarse en el trabajo de Rodriguez-Alejandro y col.[81] para los residuos de estiércol de granja, también en los datos reportados por Maglinao Jr. y col. [83] para el rastrojo de sorgo, y en el caso de las astillas de madera los datos pueden ser revisados en el Capítulo 7.

Tabla 3.2. Correlaciones para los factores de no equilibrio y eficiencia de conversión de carbón.

F _{Ki} (T,RE)	Rastrojo de Sorgo		Astillas de madera		Residuos de granja	
	720 ≤ T < 740	740 ≤ T ≤ 810	540 ≤ T < 700	700 ≤ T ≤ 800	610 ≤ T ≤ 820	610 ≤ T ≤ 820
ER [-]	0.3-0.5		0.15-0.5		0.1-0.2	0.2-0.5
F _{K1} [-]	0.2	0.15	0.045	$F_{K1} = -0.6556 + 0.0009T_{gasif}$	0.0001	$F_{K1} = -0.1056 + 0.0002T_{gasif}$
F _{K2} [-]	$F_{K2} = -9.281 + 0.0141T_{gasif}$		$F_{K2} = -1.572 + 0.0027T_{gasif}$	$F_{K2} = -0.5655 + 0.0013T_{gasif}$	11	
η _{carb} [-]	$\eta_{carb} = 0.0881 + 0.0011 T_{gasif}$		$\eta_{carb} = 0.1007 + 0.0011T_{gasif}$	0.55	$\eta_{carb} = -0.6118 + 0.0016T_{gasif}$	

4. Simulación Euler-Lagrange

4.1. Introducción

En este capítulo se comienza por implementar las estrategias actuales de diseño, esto es, la solución de las ecuaciones de transporte mediante métodos numéricos y herramientas computacionales, estas mismas ecuaciones deberán integrar el sistema de reacciones y las consideraciones geométricas del sistema. Es por ello que se plantea a través de la Dinámica Computacional de Fluidos la solución conjunta de las reacciones de gasificación en la biomasa desde el estado sólido hasta el estado gaseoso. El método utilizado es el MFD (Método de Fase Discreta), el cual se encuentra internamente acoplado a las ecuaciones de Navier Stokes para resolver un cúmulo pequeño de partículas sólidas.

La simulación del MFD será utilizada como base para el conocimiento de las capacidades del software comercial ANSYS-Fluent® en la caracterización de reactores de conversión termoquímica, tal es el caso de la gasificación, sin embargo, con la nueva tendencia de intensificación de procesos, se pretende la operación de dicho reactor de gasificación como un pirolizador o un incinerador, con el cual se obtengan los productos deseables. En el caso de pirólisis, dependiendo de las condiciones operativas (tiempo, temperatura y velocidad de calentamiento) se podrá obtener bio-carbón, bio-aceite o gas de síntesis; La gasificación es mayormente usada para la producción de gas de síntesis, dejando como subproductos la ceniza, además dependiendo de la configuración se podrá extraer calor en forma de vapor o agua caliente: Para la incineración solo se tiene como producto el calor, el cual puede ser utilizado para una caldera o cualquier otro proceso donde se requiera una fuente de energía térmica.

El análisis es enfocado a un reactor de lecho fijo con iguales dimensiones y condiciones de frontera a las encontradas en el laboratorio de la Universidad de Guanajuato. El desarrollo actual es para una geometría en dos dimensiones y con la activación de reacciones heterogéneas y homogéneas. La pirólisis considera un flujo de

nitrógeno, el gasificador aire con una razón de equivalencia entre 0.2 y 0.3, y cuando se activa como incinerador, el aire se encuentra con un exceso de entre 150 y 200 %

Con el avance en el uso de la biomasa como alternativa de combustible para la sustitución directa de los combustibles fósiles, se encuentra un panorama muy prometedor, es por ello que la demanda en investigaciones sobre los métodos de tratamiento y usos múltiples ha crecido enormemente, sobre todo para las tecnologías de conversión termoquímica, por ejemplo la pirólisis y la gasificación, sumando también las altas eficiencias y la buena rentabilidad en comparación de los bio-combustibles basados en fermentación y transesterificación [84].

4.2. Metodología

El diseño de los nuevos reactores comienza por el estudio fenomenológico del proceso interno, esto es, considerando la solución de las ecuaciones de transporte, como la ecuación de conservación de masa, energía y cantidad de movimiento, además de tomar en cuenta las reacciones de gasificación, los resultados mostrarán perfiles de velocidad, presión, temperatura y distribución de especies. Es por tal motivo que se presenta un primer análisis considerando uno de los reactores de mayor complejidad como lo es el de lecho fijo, en particular el tipo concurrente. Aunado a ello, se tiene la disponibilidad de un prototipo de laboratorio para pruebas experimentales y caracterización del mismo.

La geometría óptima es el objetivo más buscado en los diseños de reactores y antes de poder definir ese vínculo desde la descomposición de una partícula sólida de biomasa, se analiza en primer instancia todo el sistema y la interacción con los sólidos, esta primera aproximación es a través del método Euleriano-Lagrangiano en el cual se consideran cuatro etapas para la gasificación; secado, pirólisis, combustión y reducción. Un esquema de estas etapas se observa en la Figura 4.1.

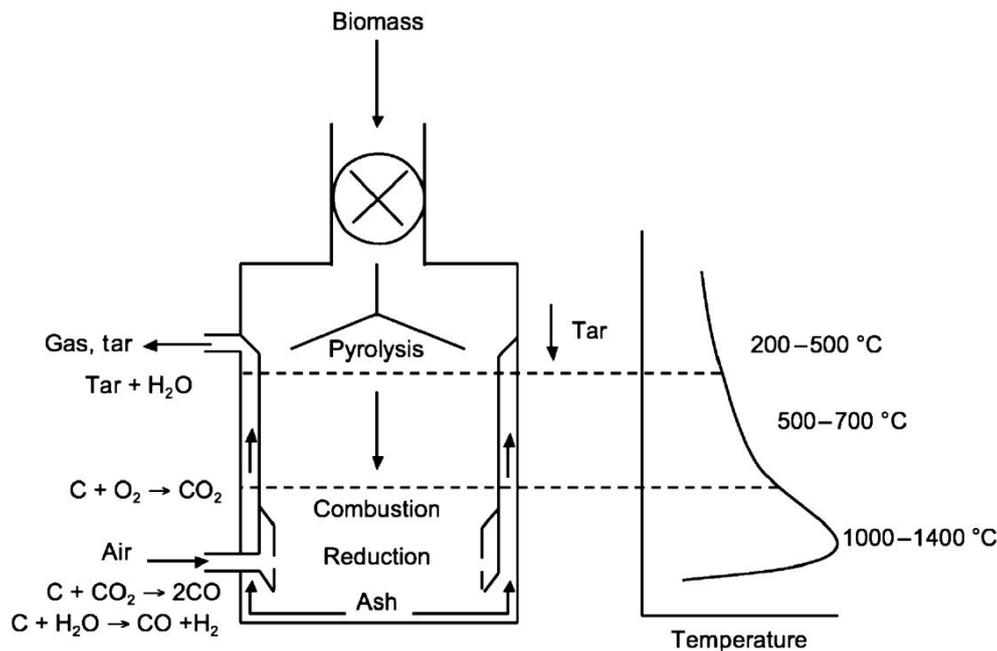


Figura 4.1. Reacciones de gasificación en un reactor de lecho fijo [85].

El proceso estratificado de gasificación contempla tanto la pirólisis como la combustión, es por ello que en análisis posteriores se propone el uso del mismo reactor como pirolizador e incinerador, presentando así las condiciones de operación y las características diferentes serán recalculadas.

Artículos de simulación recientes en reactores de conversión termoquímica incluyen diverso modelos, tal como se presenta en la Tabla 4.1, del cual puede destacarse como aplicación idónea para nuestro proyecto el modelo Euleriano-Lagrangiano resuelto con un modelo de turbulencia $k-\epsilon$ estándar. Ya que cada modelo difiere en su forma de conjuntar el método de acoplamiento de la fase sólida con la fase gaseosa. En el caso del modelo de dos fluidos (TFM por sus siglas en inglés, *Two Fluid Model*), tanto el sólido como el gas son tratados e interpretados como medio continuo en cada celda, y las celdas son mucho mayores que las propias partículas sólidas, de tal manera que reduce el tiempo de procesamiento computacional debido a la disminución de las ecuaciones de gobierno, y la solución es muy dependiente de las ecuaciones de cerradura entre el intercambio de momentum y la fase sólida. En el caso de las simulaciones numéricas directas (DNS, *Direct Numerical Simulations*), el fluido es resuelto en una escala bastante aceptable de celdas, mientras que las partículas son tratadas como saltos discretos de condiciones de frontera

movibles, las cuales pueden ser utilizadas con submodelos para correlaciones incluidas como ecuaciones de cerradura y describir la transferencia de calor entre partículas y fluido. Finalmente uno de los modelos que incluye esa solución lagrangiana de partículas es el Método de Fase Discreta (DPM, *Discrete Phase Method*), en donde se calculan las trayectorias de la partícula en adición a la solución de los balances de masa y energía de las partículas. Este modelo permite monitorear el comportamiento de la trayectoria individual de las partículas, además de identificar con mayor certidumbre el tiempo de residencia mientras la biomasa cruza por el reactor.

Tabla 4.1. Comparación de los modelos usados en estudios de conversión termoquímica resueltos por CFD.

<i>Autores</i>	<i>Shi S. P. y col.</i>	<i>I. Janajreh, M. Al Shrah</i>	<i>Muilenburg M. A.</i>	<i>Kumar M.</i>	<i>Xue Q. y col.</i>	<i>Zhou y col.</i>
<i>Referencia</i>	[86]	[87]	[88]	[89]	[90]	[91,92]
Combustible	Carbón mineral	Biomasa	Biomasa	Carbón mineral	Biomasa	Carbón mineral
Aplicación	Gasificación en lecho fijo	Gasificación en lecho fijo	Combustión y Gasificación en lecho fijo	Gasificación por flujo neumático	Pirólisis en lecho fluidizado	Combustión en lecho fluidizado
Dimensiones	3	2 Axi-sim	2	3		2
Métodos	Lagrangiano	Lagrangiano	Euleriano	Lagrangiano-Euleriano	Euleriano-Euleriano	Lagrangiano
Método de Turbulencia	Standard k-ε	Standard k-ε	Standard k-ε	RANS	RSTM	LES
Química	Multi-pasos CO,CO ₂ ,O ₂ , H ₂ O,H ₂ ,CH ₄ , Carbón	Multi-pasos CO,CO ₂ ,O ₂ , H ₂ O,H ₂ ,CH ₄ , Carbón	Combustión no pre-mezclada	Multi-pasos CO,CO ₂ ,O ₂ , H ₂ O,H ₂ ,CH ₄ , Carbón	Multi-pasos, alquitrán-Carbón-Gases	Multi-pasos, especies y NOx
Validación	Ninguna	Perfil de Temperatura	Ninguna	Temperatura y composición de gas	Cantidad de productos	Ninguna

La simulación fue establecida con una sola geometría, las reacciones químicas y las ecuaciones de gobierno son descritas con más detalle en las siguientes secciones. La Figura 4.2 muestra el modelo conceptual para cada tecnología, con esto se podrán definir condiciones iniciales, de entrada, de salida y de frontera.

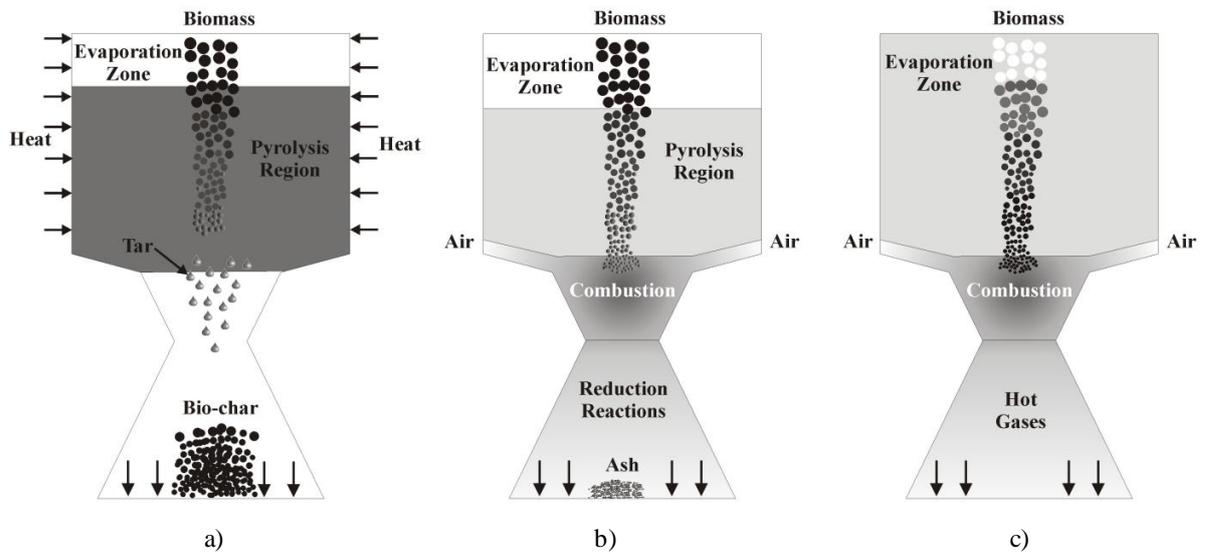


Figura 4.2. Diferentes modos de operación del reactor de conversión termoquímica: a) pirolizador b) gasificador y c) incinerador.

El modelo DPM ya se encuentra incluido en el software comercial Fluent®, por lo tanto, solo se activará y se agregarán las reacciones representativas de cada tecnología. La geometría considerada es simple y en dos dimensiones, el mallado es estructurado, teniendo los menores tamaños de celda en el corazón del reactor, justo donde hace contacto la biomasa con el aire. El modelo en CAD, el mallado y las condiciones de frontera asociadas al reactor de gasificación estratificado se presentan en la Figura 4.3. Se puede notar que la Figura 4.3 b) define una región porosa en la parte superior, esto es debido a que el modelo se debe aproximar al fenómeno real de lecho empacado, entonces esta zona tendrá diferentes valores de porosidad entre 0 y 1. Cuando el reactor se encuentre vacío será 0 y para nuestro máximo en la situación de casi lleno será de 0.9. Cabe destacar que el modelo tiene una distribución azarosa y eso favorece el análisis ya que no mostrará patrones simétricos en los resultados como en casos presentados por Janajreh y col. [87].

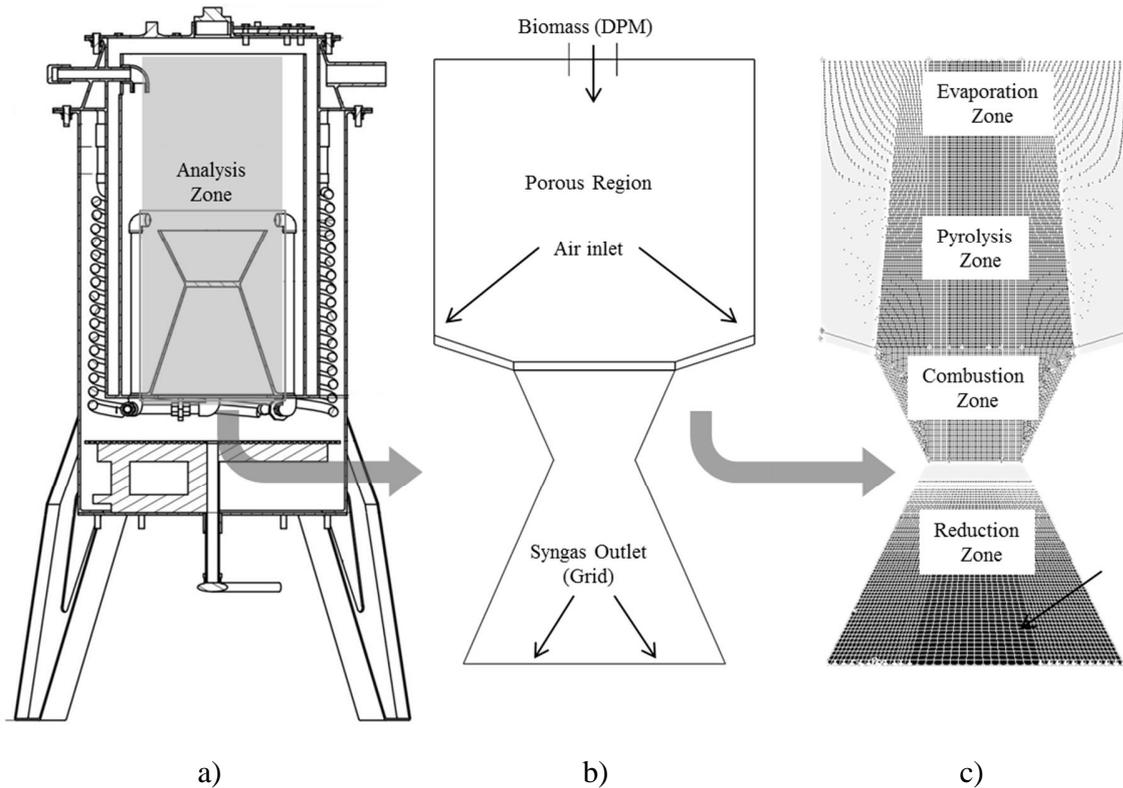


Figura 4.3. Modelo del prototipo del reactor: a) vista seccional y definición del volumen de control, b) localización de las condiciones de frontera y c) geometría discretizada por zonas.

4.3. Ecuaciones de Gobierno

Para el caso de la fase continua las ecuaciones de conservación para masa y cantidad de movimiento involucran la ecuación de conservación de especies debido a la mezcla de las mismas a lo largo del volumen de control. La ecuación de transportes adicional para la solución del flujo turbulento es el modelo $k-\varepsilon$ estándar. Las ecuaciones se describen a continuación.

Conservación de masa

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = S_m \quad (4.1)$$

donde ρ es la densidad del gas y S_m es el término fuente debido a la adición de masa a la fase continua (proveniente de las partículas sólidas en la fase discreta) y \vec{v} es el vector velocidad.

Ecuación de conservación de momentum

La ecuación que se presenta es la de conservación de cantidad de movimiento en un marco inercial no acelerado, esto es:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \bar{v}) + \nabla \cdot (\rho \bar{v} \bar{v}) = -\nabla P + \nabla \cdot (\bar{\tau}) + \rho \bar{g} + \bar{F} \quad (4.2)$$

donde P es la presión estática, $\bar{\tau}$ es el tensor de esfuerzos, y tanto $\rho \bar{g}$ como \bar{F} son las fuerzas de cuerpo gravitacional y externas respectivamente. Para el caso del tensor de esfuerzos la ecuación que lo describe está dada por:

$$\bar{\tau} = \mu \left[(\nabla \bar{v} + \nabla \bar{v}^T) - \frac{2}{3} \nabla \cdot \bar{v} I \right] \quad (4.3)$$

donde μ es la viscosidad dinámica del fluido, I es el tensor unitario, y el segundo término a la derecha de la ecuación se refiere al efecto de la dilatación volumétrica

Modelo k-ε estándar

La energía cinética turbulenta, k , y su constante de disipación, ε , son resueltas de las siguientes ecuaciones de transporte:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho k) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho k u_i) &= \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + G_k + G_b - \rho \varepsilon \\ \frac{\partial}{\partial t}(\rho \varepsilon) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho \varepsilon u_i) &= \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right] + C_{1\varepsilon} \frac{\varepsilon}{k} (G_k + C_{3\varepsilon} G_b) - C_{2\varepsilon} \rho \frac{\varepsilon^2}{k} \end{aligned} \quad (4.4)$$

En estas ecuaciones μ_t es la viscosidad turbulenta o también llamada de Eddy $\mu_t = f_\mu C_\mu \rho k^2 / \varepsilon$. Por otro lado G_k representa la generación de energía cinética turbulenta debido a los gradiente de velocidad, G_b es la generación de energía cinética turbulenta debido a las fuerzas boyantes; y finalmente $C_{1\varepsilon}$, $C_{2\varepsilon}$ and $C_{3\varepsilon}$ son las constantes empíricas.

Ecuación de transporte de especies

La ecuación de conservación para especies químicas predice la fracción másica de especie Y_i a partir de los efectos convectivos y difusivos que suceden durante el proceso, la ecuación general toma la forma siguiente:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_i) + \nabla(\rho \bar{v} Y_i) = -\nabla \cdot \bar{J}_i + R_i + S_i \quad (4.5)$$

Donde la difusión de masa calcula con la siguiente relación:

$$\bar{J}_i = -\left(\rho D_{i,m} + \frac{\mu_t}{Sc_t}\right) \nabla Y_i \quad (4.6)$$

Donde $D_{i,m}$ es el coeficiente de difusión y Sc_t es el número de Schmit turbulento. Además las ecuaciones de transporte incorporan un término fuente de reacción R_i en la fase continua (gas) y otro S_i en la fase discreta (sólidos). Estos dos términos son gobernados por las relaciones estequiométricas entre la producción y destrucción de especies durante la reacción.

$$\sum_{i=1}^N v'_{i,r} S_i \xrightleftharpoons[k_{b,r}]{k_{f,r}} \sum_{i=1}^N v''_{i,r} S_i \quad (4.7)$$

$$R_{i,r} = PM_{i,r} (v''_{i,r} - v'_{i,r}) \left(k_f \prod_{j=1}^N C_{j,r}^{\eta_{j,r}^*} - k_b \prod_{j=1}^N C_{j,r}^{v_{j,r}^*} \right) \quad (4.8)$$

donde k es la constante de velocidad de reacción propuesta en la forma de Arrhenius, y C_j es la concentración molar de la j th especie surgida a partir de los coeficientes estequiométricos v y orden de reacción η . Por último, PM_i es el peso molecular de la especie i .

4.4. Modelo de fase discreta aplicado a combustión, gasificación y pirólisis

4.4.1. Combustión

Al activar el modelo de fase discreta en los servicios de Fluent, las partículas sólidas pueden ser modeladas con reacciones químicas heterogéneas en donde se evaluará la interacción y afectación de la fase discreta sobre la fase continua. Los efectos tienen alta interacción en la transferencia de masa y calor. Esto es, a través de la activación de leyes, las cuales son etapas físicas que suceden en las partículas. En el caso de la combustión, se presentan las etapas de calentamiento, evaporación, devolatilización y combustión superficial.

La etapa de calentamiento es donde se eleva la temperatura de los sólidos hasta la temperatura de saturación de agua, el mecanismo de transferencia de calor es de la fase gaseosa a la sólida a través de la misma convección de los gases calientes. Por lo tanto el balance de calor en la partícula es como sigue:

$$m_p c_p \frac{dT_p}{dt} = hA_p(T_\infty - T_p) \quad (4.9)$$

Donde T_p es la temperatura de la partícula, T_∞ es la temperatura de los gases, A_p es el área superficial del sólido, m_p es la masa de la partícula y c_p es el calor específico a presión constante. La variación de la temperatura con respecto al tiempo es una función lineal que asume un cambio pequeño con respecto al tiempo durante la misma trayectoria de las partículas. Durante este proceso no hay intercambio de masa y no existe ninguna reacción química, entonces el coeficiente de transferencia de calor h es evaluado usando la correlación de Ranz y Marshall [93].

$$Nu = \frac{hd_p}{k_\infty} = 2.0 + 0.6Re_d^{1/2} Pr^{1/3} \quad (4.10)$$

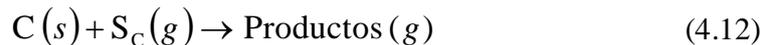
El proceso de **evaporación** del contenido de agua del combustible es considerado intrínsecamente, debido a que se asume una conversión total e instantánea del agua en vapor justo después de que el calentamiento alcanza la temperatura de saturación.

La etapa de **devolatilización**, es cuando la temperatura de las partículas sobrepasa la temperatura de vaporización, en este caso la fracción de contenido de materia volátil en la materia es añadida a la fase continua, lo cual se rige por una liberación de los volátiles a una tasa constante A_0 que depende de las propiedades del material de combustión y se define como sigue:

$$-\frac{1}{f_{v,0}(1-f_{w,0})m_{p,0}} \frac{dm_p}{dt} = A_0 \quad (4.11)$$

Donde $f_{w,0}$ es la fracción de agua contenida en la biomasa y $f_{v,0}$ es el contenido de materia volátil. La temperatura típica de inicio de esta etapa es después de los 600 K.

La etapa de combustión se da cuando todos los volátiles del sólido han sido liberados y solo queda por efectuarse las reacciones heterogéneas de combustión del carbón fijo utilizando la fracción restante del combustible, después de ello, el contenido de ceniza residual es convertido a material inerte. La reacción que gobierna este proceso de combustión superficial es dada por:



Donde S_C es definido en términos de la relación estequiométrica del oxígeno para la combustión carbón. El modelo de reacción aplicado en esta etapa es el de velocidad de difusión limitada, el cual supone que las reacciones superficiales proceden a una velocidad determinada por la difusión del agente oxidante sobre la superficie de la partícula, esto es:

$$\frac{dm_p}{dt} = -4\pi d_p D_{i,m} \frac{Y_{ox} T_\infty \rho}{S_b (T_p + T_\infty)} \quad (4.13)$$

Esta ecuación es derivada del modelo de Baum y Street [94] con la contribución cinética de la reacción superficial despreciada. Esta asume, que el diámetro de las partículas

no cambia, y así conforme la masa de las partículas disminuye, la densidad efectiva disminuirá, y las partículas se volverán más porosas. Por otro lado, la reacción superficial de combustión consume el oxígeno de las especies de la fase continua, eso es, que provee un término fuente negativo durante el cálculo de la ecuación de transporte de especies.

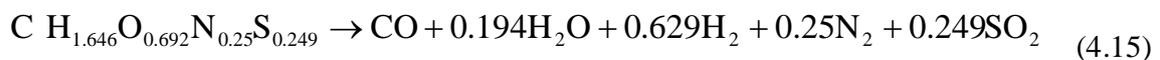
Similarmente, la reacción superficial es definida como un término fuente para la fase gas, el producto de la reacción química en esta etapa aparece en la fase gaseosa como especie química previamente definida por el usuario. El balance de energía en la partícula durante la combustión es:

$$m_p c_p \frac{dT_p}{dt} = hA_p(T_\infty - T_p) - f_{cf} \frac{dm_p}{dt} H_{reac} \quad (4.14)$$

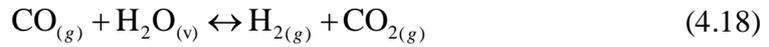
Donde H_{reac} es el calor liberado por la reacción de combustión, y f_{cf} es la fracción másica de la partícula restante, usualmente es el carbón fijo de la biomasa.

4.4.2. Gasificación

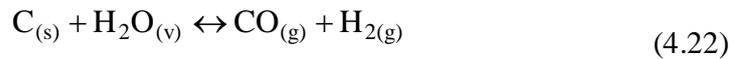
En el caso de gasificación, se consideran las reacciones de reducción y combustión, en las mismas etapas establecidas anteriormente. Sin embargo, la diferencia en la etapa de la devolatilización es la modificación de la reacción al proponer la descomposición del sólido en la siguiente reacción, en donde el componente SO_2 se trata como un gas inerte en las siguientes etapas para efectos prácticos:



Este porcentaje de la molécula que se rige por dicha ruta de conversión, es solo una parte del carbón fijo de la biomasa, la otra parte seguirá siendo oxidada en la etapa de combustión. La parte de fortaleza dentro del modelo de transporte de especies se encuentra en la interacción sólido-gas, es cual se redefine en función de las reacciones de reducción con sus constantes cinéticas asociadas, ya que se usará el modelo de disipación de Eddy para resolver la interacción química y turbulenta dentro de la mezcla. Las reacciones entre gas-gas son definidas como:



Las reacciones heterogéneas del modelo son definidas en función del carbón contenido en la biomasa, el cual producirá 4 diversas especies gaseosas (CO_2 , CO , CH_4 y H_2).



Las constantes de velocidad para las reacciones de (4.16-4.22) son calculadas por la expresión de Arrhenius:

$$r_{\text{reducción}} = A_i T^{\beta_r} e^{-\frac{E_i}{RT}} \quad (4.23)$$

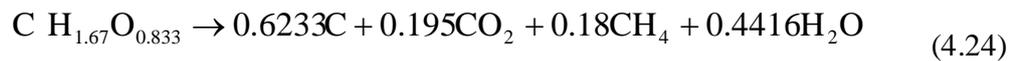
Donde B_r , es el exponente de la temperatura, el cual en todos los casos será 0, R es la constante universal de los gases, A_i es el factor pre-exponencial de frecuencia, y E_i la energía de activación de la reacción. Estos dos últimos se usan de acuerdo a la Tabla 4.2:

Tabla 4.2. Parámetros para la expresión de Arrhenius

Reacción	A_i	E_i [kJ/mol]	Referencia
4.16	1017.6 (($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$)- 0.75s^{-1})	166.28	[95,96]
4.17	1e11 ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)	42	[95,96]
4.18	0.0265	65.8	[96]
4.19	5.67e9 (s^{-1})	160	[96]
4.20	7.92e4 ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)	218	[96]
4.21	79.2 ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)	218	[96]
4.22	7.92e4 ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)	218	[96]

4.4.3. Pirólisis

El caso de simulación de la pirólisis es el más sencillo, ya que solo se define la etapa de devolatilización, y no se incluyen reacciones de reducción o combustión, por tanto, dicha simplificación de las reacciones ayuda a disminuir también el tiempo de cálculo. La pirólisis sucede en un ambiente inerte que precisamente solo contempla el craqueo térmico de la materia en productos como sólidos, líquidos (hidrocarburos pesados) y gases (hidrocarburos ligeros). En este caso, la simulación tiene una restricción de conversión de carbón del 65 % para cálculos de equilibrio, el cual seguirá la siguiente reacción propuesta por Antal [97], en donde la molécula caracterizada es usualmente una partícula que representa la parte celulosa de la biomasa:



La producción de carboncillo requiere una velocidad de calentamiento lenta para una largo tiempo de residencia, pero con una relativamente baja temperatura de calentamiento (400°C), entonces para este caso, se toma como constantes cinéticas las propuestas por el modelo de Risnes y col [98]: $E_{\text{pirólisis}}=200$ kJ/kmol y $A_{\text{pirólisis}}=21.16 \times 10^6$ s⁻¹.

5. Diseño de Experimentos

Esta sección se encuentra dos metodologías de diseño de experimentos, las cuales son aplicadas para estudios distintos, la primera de ella es el método de superficie de respuesta, el cual pretende analizar un prototipo de laboratorio operado en diversas condiciones de operación y encontrar tendencias para la reproducción de su misma operación en una escala industrial, los objetivos en este caso son:

- 1) Estudio de los efectos de temperatura, razón de equivalencia y concentración de oxígeno en el agente gasificante sobre la calidad del gas de síntesis producido.
- 2) Encontrar condiciones óptimas para obtener el mayor poder calorífico del gas de síntesis y la mejor eficiencia de conversión de gasificación.
- 3) Desarrollar las correlaciones empíricas desde el diseño estadístico para predecir los productos del gas de síntesis en un gasificador escala piloto (Escala 1:2 a nivel industrial).

El segundo análisis experimental es enfocado específicamente a la degradación térmica de la biomasa de madera a través del craqueo térmico en ausencia de oxígeno (pirólisis), ya que este proceso representa una de las etapas más complejas cuando se quiere estudiar la cinética física y química de la gasificación en lecho fijo. Los objetivos en este diseño son:

- 1) Estudio de los efectos de forma de la biomasa, temperatura y tiempo de residencia.
- 2) Cuantificar la descomposición térmica, encontrado los porcentajes y sus elementos químicos de los productos sólidos, líquidos y gases.
- 3) Identificar como es la interacción entre cada variable (Forma, temperatura y tiempo) en relación a la cantidad y calidad de los productos.

5.1. Método de Superficie de Respuesta

La metodología de superficie de respuesta RSM (Response Surface Methodology) es una colección de técnicas matemáticas y estadísticas que son usadas para el modelado y el análisis de problemas en los cuales una respuesta de interés es influenciada por múltiples variables y el objetivo es optimizar la respuesta [99]. El método de mínimos cuadrados permite estimar los parámetros de los polinomios de aproximación. El análisis de la respuesta es llevado a cabo usando la superficie ajustada. Si la superficie ajustada es una aproximación adecuada a la verdadera función de respuesta, entonces el análisis de la superficie ajustada será una aproximación válida del comportamiento real del sistema. El método RSM puede ser aproximado por modelos de primer orden para funciones lineales de las variables independientes o de segundo orden si existe alguna curvatura en el sistema donde se encuentre un óptimo. El método RSM es un procedimiento secuencial, usualmente cuando hay un punto sobre la superficie de respuesta en alguna condición de operación real que se encuentra lejos del óptimo, tal como se muestra en la Figura 5.1, entonces existe una pequeña curvatura en el sistema y el modelo de primer orden el cual será apropiado. El objetivo en el método RSM es llevar al experimentador rápidamente y eficientemente a lo largo de la trayectoria de mejoramiento hacia la vecindad del óptimo. Suponiendo que la región del óptimo ha sido encontrada, un modelo más elaborado tal como el modelo de segundo orden puede ser empleado, y un mejor análisis de operación para localizar el óptimo.

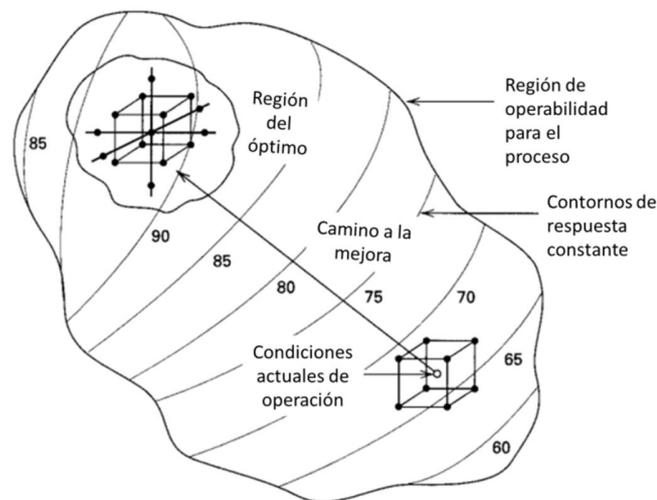


Figura 5.1. Secuencia de la Metodología de Superficie de Respuesta.

La aproximación para el modelo de primer orden es definido como

$$y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \dots + \beta_kx_k + \epsilon \quad (5.1)$$

Donde x_k representa cada variable independiente, β_k los coeficientes obtenidos de la regresión lineal por mínimos cuadrados y ϵ es la función error.

En el caso del modelo de segundo orden es:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \dots + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \epsilon \quad (5.2)$$

Donde los coeficientes pueden ser encontrados con ayuda de un análisis de varianza (ANOVA) y encontrar la afectación de cada variable independiente y sus interacciones.

Diseño de la superficie de respuesta

En el caso del modelo de segundo orden habiendo alcanzado la región del óptimo, ahora el problema del análisis se convierte en un problema de diseño, de donde se pueden elegir; **diseño Central Compuesto (CC)** para diseño de 2^k o diseños fraccionales, y **diseño Box-Behnken (BB)**, el cual es un diseño factorial fraccional del tipo 3^k , este diseño es formado por la combinación de diseño factoriales de dos niveles con bloques incompletos. Por lo tanto, la aplicación del método RSM usado para el diseño experimental de las condiciones de operación en un proceso de gasificación de biomasa con aire enriquecido es tal como se muestra en la Figura 5.2.

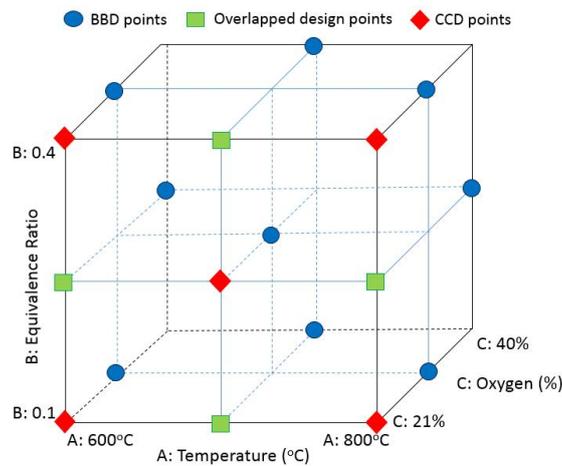


Figura 5.2. Diagrama esquemático de los modelos estadísticos combinados del diseño Central Compuesto y el diseño Box-Behnken para el caso de estudio [100].

Para solucionarlo, se utiliza el software Design-Expert (DX9) version 9.0.2 (Stat-Ease Inc., USA). Primeramente, el diseño elegido es el Box Behnken para el diseño de experimentos usando tres parámetros operativos: Temperatura, razón de equivalencia modificada, y concentración de oxígeno en el agentes gasificante. Después es agregado un diseño central compuesto para un mejor entendimiento de la gasificación de aire. Un total de 24 corridas fueron diseñadas y hechas con 4 réplicas en el centro de cada diseño, 12 puntos en las paredes del diseño BB, 8 puntos en las paredes del diseño CC, y los 4 puntos de traslape. Las condiciones operativas más bajas de la temperatura, razón de equivalencia modificada y concentración de oxígeno son 600°C, 0.1, y 21% respectivamente, mientras que las condiciones en el punto más alto son 800°C, 0.4, y 40%. Sin embargo, algunas condiciones de temperatura fueron difíciles de mantener con exactitud, tal como se diseñó en el método estadístico debido a las muchas otras condiciones que afectan los cambios de la misma temperatura. Un análisis de varianza es usado para evaluar la confiabilidad del ajuste en las correlaciones y si sus desviaciones son significativas.

5.2. Método Multifactorial 3^3

El diseño factorial 3^3 consta de 27 combinaciones teniendo 26 grados de libertad. Cada efecto principal tiene dos grados de libertad, cada interacción de dos factores tiene 4 grados de libertad, y la interacción de los tres factores tiene 8 grados de libertad. Si existen réplicas, el total de grados del error sería $3^3(n - 1)$. Por lo tanto basado en dicho diseño de experimentos, se estudian los impactos en la descomposición de la biomasa de acuerdo a diferentes modos de operación de un pirolizador tipo batch, dichos parámetros son, material molido y cribado para obtener diferentes tamaños de partícula, además de utilizar una máquina universal para crear pelets e implementarlos dentro del mismo estudio porque el experimento se divide en dos partes; primero se utilizan los resultados preliminares de los pelets creados de diferentes tamaños de partícula para conocer su variación y decidir si es que existe alguno mejor, después de encontrada esta variable, se integra al proceso general.

El objetivo de la presente experimentación radica en conocer la producción de cada bio-producto (sólidos, líquidos y gases) de manera cuantitativa. Estos datos serán de alta

importancia para conocer la cinética física de la degradación de las partículas en tres diferentes formas geométricas, además esto será modelado numéricamente en la siguiente sección, la descomposición típica de la pirólisis de la biomasa se encuentra en la Figura 5.3.

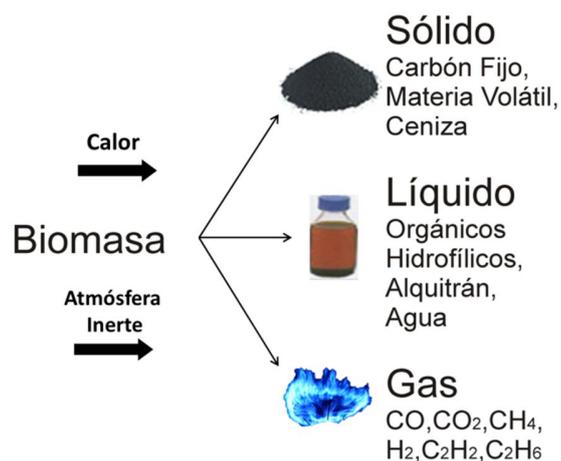


Figura 5.3. Descomposición típica del proceso de pirólisis.

Los equipos utilizados para la identificación de los análisis elemental y proximal de la biomasa son descritos en la Tabla 5.1, además de asociar cada una de las normas ASTM aplicadas en las pruebas. En el caso del reactor experimental usado, en la Figura 5.4 se muestra la configuración del set general que consta de: un reactor marca PARR de acero inoxidable con agitador y control de temperatura de hasta 600°C, un enfriador con una mezcla de agua-glicol (50-50) que alcanza temperaturas de hasta -4°C, se conecta una bomba de circulación para enfriar un condensador enchaquetado colocado a la salida de los gases para retener el bio-aceite y vapor de agua, otro segundo condensador más pequeño es usado siguiendo la misma tubería de salida del gas, después se encuentra un filtro y un rotámetro para medir la cantidad de gases no condensables escapando, existe un bypass para recolectar muestras con una bolsa Tedlar de 3 litros y llevarlas a un cromatógrafo de gases modelo 310 marca SRI instruments. Se tiene un termopar interior y uno exterior para monitorear localmente las temperaturas en el centro radial del reactor y en la superficie de contacto donde se encuentra la resistencia eléctrica calentando. Se cuenta con un suministro de nitrógeno para purgar el sistema durante 15 minutos antes de cada prueba, y de esa

manera asegurar que el interior se encuentre con la mínima cantidad de oxígeno para no alterar el proceso de pirólisis.

Tabla 5.1: Lista de normas usadas para analizar la biomasa.

Descripción	Norma ASTM	Equipo
Contenido de humedad	E 871-82 (2006)	Secador de convección forzada a 103°C.
Materia volátil	E 872-82 (2006)	Horno tubular de hasta 1000°C.
Contenido de ceniza	D 1103-84 (2007)	Horno mufla con temperatura de hasta 600 °C.
Carbón fijo	Por diferencia	
Carbono		
Hidrógeno	E-777	Analizador Elemental: Micro Series
Nitrógeno		CHNS/O
Azufre		
Oxígeno	Por diferencia	

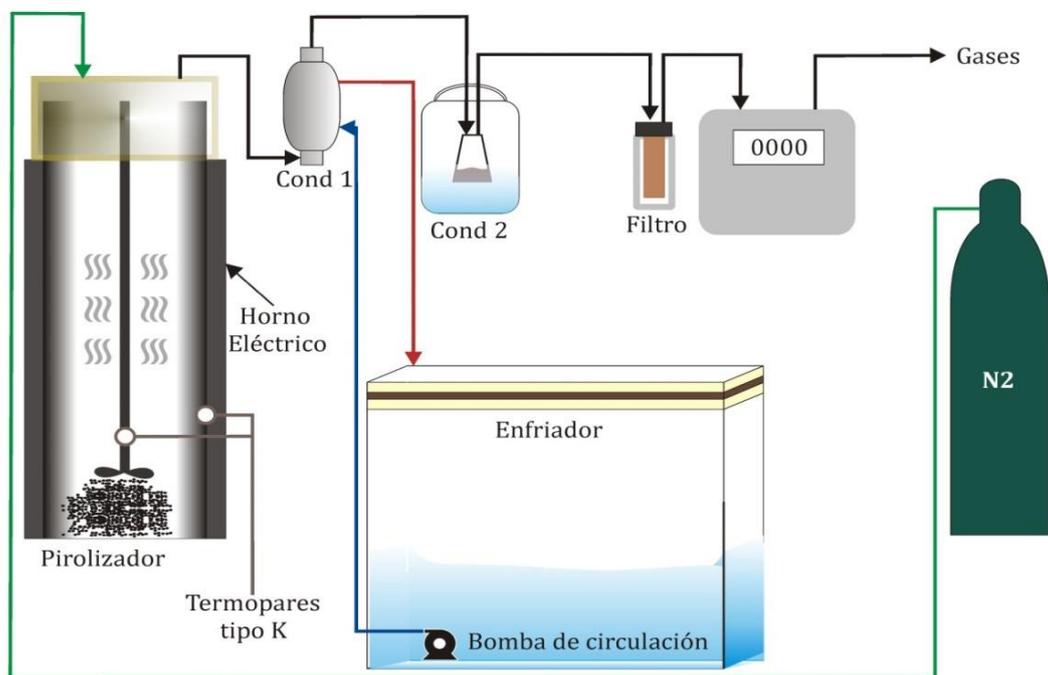


Figura 5.4. Esquema general del equipo de experimentación.

La preparación de la biomasa fue hecha en un molino de cuchillas marca wiley de 1 Hp, después se hizo pasar la biomasa pulverizada por diferentes cribas, para obtener partículas: menores a la malla 60, entre 60 y 40, y entre 40 y 20. En la primera parte de los experimentos se fabricaron pelets con una máquina universal hidráulica marca MTS® con presión de 34.5 MPa, a través de un molde metálico fabricado con el diámetro propuesto (2.5 cm), con esto se puede controlar tamaño, masa y fuerza de comprensión. La fabricación de los pelets involucró colocar la biomasa triturada bajo alta presión, forzando a que adquiriera la forma del dado metálico., con una desviación de $\pm 5\%$. El peso de cada pelet oscila en los 10 gramos, con un error de $\pm 0.02\%$.

El método ANOVA se desarrolla para conocer la confiabilidad del ajuste y los resultados de los experimentos donde diferentes factores son elegidos de manera aleatoria para evitar posibles efectos externos o no considerados dentro de las pruebas. La Tabla 5.2 muestra la matriz de magnitudes para cada variable. El total de experimentos es de 27 y fueron hechos sin réplicas. Se utilizó el software de funciones estadísticas Minitab® versión 14.0 para el procesamiento de datos, generación de gráficas de pareto, regresiones lineales y multivariadas, así como el análisis de los residuales. La Figura 5.5, muestra una fotografía de la biomasa en diferentes presentaciones, con las cuales fueron hechos los experimentos.

Tabla 5. 2: Matriz de factores en el diseño multifactorial.

Factor	Valores	Niveles
Temperatura	600°C	Alto
	500°C	Medio
	400°C	Bajo
Forma	Astillas de madera (como se recibió)	Alto (WL)
	Pelet (0.25 mm <Dp< 0.425 mm)	Medio (WM)
	Biomasa triturada (Dp< 0.25 mm.)	Bajo (WS)
Tiempo	60 min	Alto
	30 min	Medio
	15 min	Bajo

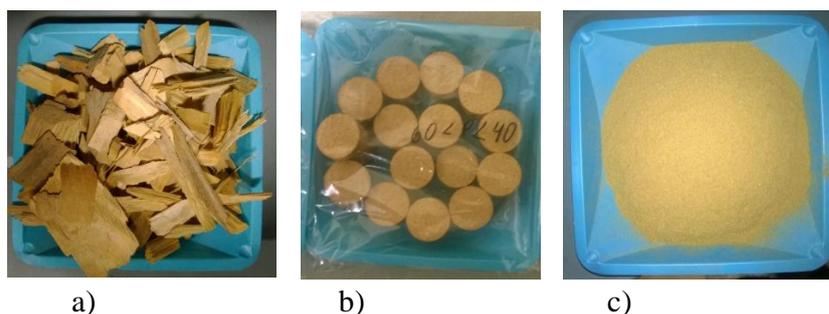


Figura 5.5: Forma de la biomasa utilizada en el pirolizador: a) Astillas de madera no uniforme, b) Briquetas de 2.5cm de diámetro y 3cm de altura y c) biomasa pulverizada.

De cada uno de los experimentos se debe medir, el peso de los productos sólidos (bio-carbón) y líquidos (bio-aceite y agua) colectados y el gas de síntesis es calculado con un rotámetro. Las muestras se evalúan de la siguiente manera: bio-carbono utilizando en bomba de calorimetría para obtener su poder calorífico superior, además se debe realizar un análisis elemental; el bio-aceite también se evalúa con el MICRO analizador para obtener su composición química y se recolectan muestras para analizarse con un espectrógrafo de masas para encontrar los compuesto orgánicos; finalmente, para el gas de síntesis se analizó su composición a través de cromatografía de gases.

6. Modelo Riguroso de Reactores de Conversión Termoquímica

El modelo desarrollado en este capítulo es sin duda la estrategia principal del diseño de reactores en la actualidad, ya que se integra a la clase de análisis y métodos de diseño tanto en la investigación como en la industria. La solución mediante herramientas computacionales es imprescindible, es entonces en donde se requiere la implementación de códigos de programación en software orientado a cálculos y a objetos tales como FORTAN, C++, respectivamente. Además es necesaria la disponibilidad de uso de hardware con capacidades aceptables de solución tanto en procesadores, reloj, memoria RAM, tarjeta de video y hasta espacio de almacenamiento en disco. Por lo tanto, el desarrollo del modelo contempla el acoplamiento de la solución de los métodos clásicos de cinética química de las ecuaciones de combustión con las ecuaciones de transporte (masa, energía y momentum).

El objetivo de encontrar un modelo de cinética de conversión de carbón es encontrar la influencia y afectación de los parámetros físicos con la reactividad. La investigación se centra en encontrar un modelo con el cual se encuentre la interacción con los gases circundantes de manera rigurosa, en el cual exista intercambio de especies e intercambio de energía. Lo novedoso del método es la no-homogeneidad de la partícula sólida, en ella se propone un modelo muy cercano al fenómeno físico real del proceso de gasificación, es decir, la consideración de una interacción de la partícula con diferentes gradientes de temperatura internos, con la fase continua es una implementación no reportada ni propuesta hasta la actualidad.

El modelo se denomina modelo de *combustión no-homogéneo*, el cual contemplará las fases de secado, devolatilización, oxidación, aunque en el caso de la gasificación, las reacciones de reducción sucederán en la fase gaseosa a través de las reacciones homogéneas descritas en Capítulo 4.

6.1. Introducción

El estudio de la descomposición termoquímica de biomasa incluye múltiples reacciones químicas influenciadas por las propiedades físicas de la evaporación, devolatilización, oxidación y reducción de la biomasa. Es entonces que para obtener un diseño real de reactores industriales se parte desde un modelo de predicción de reacción de partícula, en este se consideran los efectos de densidad, conductividad térmica, calor específico, difusividad y permeabilidad. Estas variaciones pueden afectar la reactividad de las reacciones secundarias, así como los vapores del mismo alquitrán [101].

Miller y Bellan [102] realizaron una investigación paramétrica de la temperatura del reactor, velocidad de calentamiento, porosidad y tamaño de partícula inicial sobre la producción de carbón y los tiempos de conversión de partículas esféricas en un modelo de pirólisis. Baxter y Robinson [103] aplicaron modelos cinéticos de ingeniería, transferencia de calor y transferencia de masa para predecir los efectos del tamaño de la partícula, forma, densidad, gradientes de temperatura internos y composición. Los resultados de los históricos de pérdida de masa fueron comparados y validados con una gran cantidad de instrumentos y un horno especial para las pruebas. Al procesar dichos datos se encontró que la etapa de secado y devolatilización son principalmente controlados por la transferencia de calor, y posteriormente en la etapa de oxidación los efectos son principalmente regidos por la transferencia de masa. También se encontró que en el proceso de devolatilización se pierde mayor cantidad de masa, incluso en ciertas condiciones de pirólisis rápida y alta temperatura se pierde hasta el 95 %, esto puede ser probado utilizando algunas de las pruebas ASTM o con equipos de análisis termogravimétrico.

Por conveniencia se han utilizado partículas completamente esféricas aunque algunos investigadores han introducidos factores geométricos en sus modelos, de tal manera que simulan la representación física de un prisma, una hojuela, un cilindro, una barra o una esfera [104,105]. En el año 2000, Janse y Westerhout [106] simularon la pirólisis rápida de una sola partícula de madera con geometrías diferentes, con el objetivo de investigar la influencia de la forma en la reacción, se incluyeron partículas esféricas, cilíndricas y hojuelas. Los resultados mostraron que las partículas que reaccionaron más rápidamente fueron las de forma esférica, y la razón es la razón de área-volumen, dándole

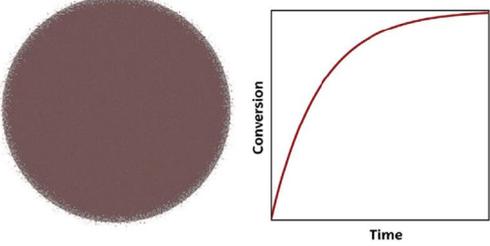
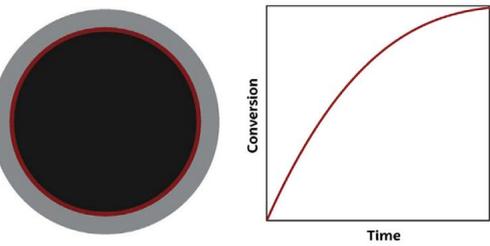
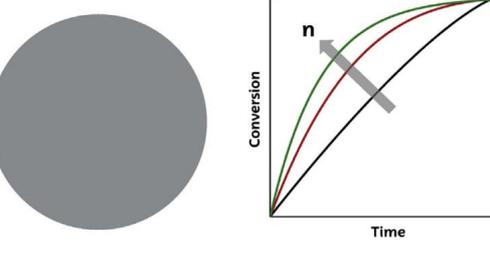
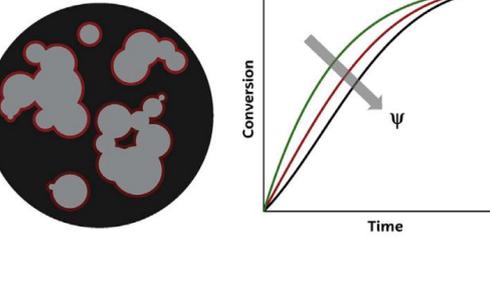
mayor sustento a su conclusión con la baja relación en las hojuelas y a su vez con su relativamente lenta reacción. Sin embargo, esta simulación es para partículas muy pequeñas, con partículas menores a 0.5 mm.

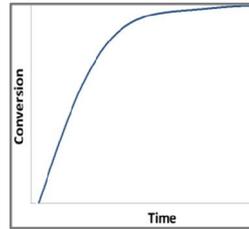
Los modelos convencionales de la combustión de partículas tales como el de reacción homogénea o de encogimiento producen resultados muy alejados porque asumen el equilibrio térmico entre las partículas y el ambiente gaseoso, sin embargo, esta suposición es válida solo para modelos en escala de laboratorio en donde se han encontrado resultados aceptables [107]. En la Tabla 6.1 se enlistan las características de algunos modelos de ajuste cinético: homogéneo, encogimiento, n-ésimo orden y de poro aleatorio, los cuales son una aproximación con una relativa baja exactitud de predicción en el proceso de conversión de sólido de carbón. La variable X se refiere a la conversión durante el proceso de gasificación, esto es la razón de moles de CO producidos en cualquier instante de tiempo, respecto a la cantidad total producida, k es la constante cinética, P_{H_2O} es la presión parcial del vapor de agua, el símbolo ψ es el parámetro de superficie inicial para la caracterización de la estructura porosa, además S_0 y ε_0 son la superficie de área y volumen total de poro, para el caso del modelado de porosidad aleatoria.

El modelado de capas tiene como variables C , para el contenido de carbón de la biomasa, m_{bs} , para la masa inicial en base seca, a , es la fracción másica de cada componente de la biomasa, Ω , es la razón estequiométrica de moles de carbono por moles de agente oxidante, M_c , el peso molecular del carbono, $k_{c,i}$, la constante de velocidad de reacción i , A , es el área superficial, h el coeficiente de transferencia de masa, x_∞ concentración molar del agente oxidante y D_e es la difusividad efectiva. El subíndice i se refiere a cada reacción (6.1-6.4) considera en la conversión del carbón, estas son:



Tabla 6.1. Tipos de modelos para combustión de partículas.

Perfiles de conversión	Modelo	[Ref]
	<p>El modelo homogéneo es basado en la suposición de que la reacción toma lugar sobre la partícula homogéneamente completa. La velocidad de reacción disminuye linealmente con la conversión de carbón, debido a una reactividad constante.</p> $\frac{dX}{dt} = kP_{H_2O}^\alpha (1 - X)$	[108]
	<p>El modelo de encogimiento considera las partículas de carbón de biomasa como granos esféricos en donde las reacciones heterogéneas toman lugar desde la superficie hacia el centro, y el material va cambiando su tipología convirtiéndose en material inerte.</p> $\frac{dX}{dt} = kP_{H_2O}^\alpha (1 - X)^{2/3}$	[109]
	<p>El modelo de n-ésimo orden es un modelo empírico, y carece de sustento teórico para el mecanismo de reacción dentro de la partícula. Es dependiente entonces del orden de reacción n considerado, por lo tanto la gráfica será ajustada en una amplia variedad de curvas en las cuales serán correlacionadas la velocidad de reacción vs el tiempo.</p> $\frac{dX}{dt} = kP_{H_2O}^\alpha (1 - X)^n$	[108]
	<p>El modelo de porosidad aleatoria considera el cambio en los sitios activos disponibles para la gasificación del carbón, dependiendo sobre el crecimiento de poro y la coalescencia por el propio proceso. Este proceso es representado por el traslape de poros cilíndricos, las reacciones superficiales se da en la parte de la partícula no traslapada.</p> $\begin{aligned} \frac{dX}{dt} &= k \frac{S_0}{1 - \epsilon_0} P_{H_2O}^\alpha (1 - X) [1 - \psi \ln(1 - X)]^{\frac{1}{2}} \\ &= k' P_{H_2O}^\alpha (1 - X) [1 - \psi \ln(1 - X)]^{\frac{1}{2}} \end{aligned}$	[110]



El modelo de capas es aplicado en una sola dimensión para partículas esféricas y cilíndricas simulando la conversión termoquímica de biomasa. El sistema es resuelto mediante capas, en el cual se consideran las etapas de: secado, pirólisis y conversión de carbón. El modelo predice el gradiente de temperatura intrapartícula, así como el consumo respecto al tiempo. Para la pirólisis se presenta la siguiente ecuación

$$\frac{dm_{bs}}{dt} = - \sum_{i=1}^3 Ri \quad [111]$$

$$R_i = A_i \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) a_i m_{bs}$$

En el caso de la conversión del carbono se presenta el modelo:

$$\frac{dC}{dt} = - \sum_{i=1}^4 \frac{\Omega_i P M_C}{\frac{1}{k_{c,i} A_{B_2}} + \frac{1}{h_m A_{B_3}} + \frac{1}{D_e \int_{r_{B_2}}^{r_{B_3}} \frac{dr}{A(r)}}} X_{\infty, i}$$

Todos los modelos anteriormente descritos tienen aún limitaciones en la capacidad de predicción de la conversión de carbón, por suposiciones realizadas como la velocidad de reacción y temperatura constante respecto a la geometría en el modelo de homogeneidad; la no-solución de gradientes de temperatura intrapartícula en el modelo de encogimiento; la falta de fundamentos teóricos en el modelo de n-ésimo orden; la excesiva cantidad de experimentos necesarios para validar el modelo de porosidad aleatoria; y en el caso del modelo de capas, la solución es exclusiva de una dimensión espacial y con gradientes de temperatura no resueltos con rigurosidad, como lo sería la forma diferencial de la ecuación de energía. Por lo tanto, todos estos aspectos serán resueltos al considerar el modelo propuesto por Lu y col. [112] el cual se detalla a continuación.

6.2. Modelo matemático de la partícula

Conforme una partícula de biomasa recorra un reactor de una sola partícula con aire como agente oxidante, el sistema intercambiará energía por radiación, convección y reacciones químicas. La partícula entonces sigue los siguientes procesos: secado, devolatilización, combustión de los volátiles, gasificación del carbón, y oxidación del

carbón. Estos procesos pueden ocurrir secuencialmente o simultáneamente, dependiendo de las propiedades de la partícula y las condiciones del reactor. La humedad en la biomasa se encuentra en dos formas: agua libre y agua ligada [113]. El contenido de humedad por encima del punto de saturación es el agua libre, esto quiere decir que existe en forma líquida tanto en los poros como en las células. El contenido de humedad por debajo del punto de saturación existe física o químicamente ligado a los sitios superficiales. El agua libre es alrededor del 30%, el cual es el peso del agua en la biomasa comúnmente medido con el análisis proximal [113]. Para determinar el peso del agua ligada se tendría que hacer una resonancia magnética nuclear [114]. El agua ligada no se vaporiza de manera similar al agua libre (sobrepasando la presión de vaporización), ya que ésta se libera por medio de una reacción química, y este proceso es definido por cuatro métodos básicos: modelo térmico; de equilibrio; de transferencia de masa y de reacción química. El modelo de secado se describe la evaporación del agua con una expresión de transferencia de masa la cual es una diferencia entre la presión de vapor en el equilibrio y la presión de vapor parcial refiriéndose a la evaporación del agua libre y la recondensación del vapor. La velocidad de evaporación del agua ligada procede por una expresión de velocidad de reacción [115], en la Figura 6.1 se ilustra este esquema.

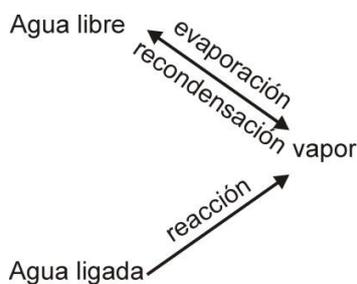


Figura 6.1. Mecanismo de secado de la partícula de biomasa.

La devolatilización o pirólisis involucra el calentamiento de los componentes primarios de la biomasa (material orgánicos) en la ausencia de oxígeno, por lo tanto, en la superficie de la partícula sucede la degradación térmica, transporte de masa y devolatilización de los productos por advección y difusión. Algunos autores hacen distinción de la pirólisis y la devolatilización por la reacción en un ambiente inerte para el primer caso y en el segundo por la presencia de algún ambiente oxidante. Sin embargo, por

el momento se declara que en el presente documento se hace referencia los dos términos como uno mismo, la degradación térmica de las partículas para producir una nube de volátiles.

Aunque existe una gran cantidad de investigaciones y modelos cinéticos estudiados para la pirólisis de madera [116-123], se elige el modelo cinético de madera de dos etapas desarrollado por Di Blasi [124] como el mostrado en la Figura 6.2. Este modelo posee moderación entre la complejidad y simplicidad de solución, también es ajustable para predecir la tasa de producción y su distribución con respecto a la temperatura y velocidad de calentamiento, los cuales son altamente influenciados por el tamaño y forma de la partícula.

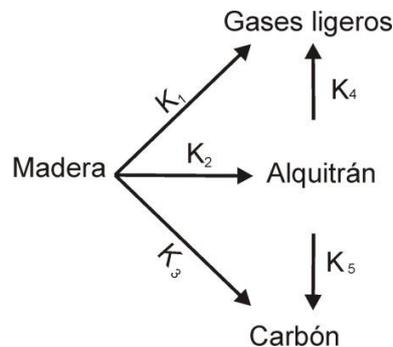


Figura 6.2. Modelo de pirólisis de madera de dos etapas.

La producción de volátiles en la pirólisis incluye una mezcla compleja de más de 100 hidrocarburos [125-127]. Su distribución depende fuertemente de la temperatura del reactor, tiempo de residencia, velocidad de calentamiento, velocidad de transferencia de masa y presión. La mezcla comprende principalmente CO, CO₂, H₂O, H₂, hidrocarburos ligeros y pesados, siendo los primero 5 componentes clasificados como gases ligeros. La cinética de la reacción desarrollada por Thunman y col [128] predice los componentes de estos volátiles para la pirólisis de madera resultado fracciones máxicas de 0.109 para H₂, 0.396 para CO, 0.209 para CO₂, 0.249 para H₂O y 0.127 para hidrocarburos ligeros. Para simplificar el comportamiento de la combustión de los volátiles, los hidrocarburos ligeros y pesados son simplificados como la molécula equivalente C₆H_{6,2}O_{0,2}. Entonces la combustión de los hidrocarburos ocurre en la fase gaseosa a través de un mecanismo de reacción de un solo paso, sin embargo, la química de la combustión de gases es otro

fenómeno de gran complejidad. Este mecanismo de reacción y sus parámetros son basados sobre las recomendaciones de Smoot y Smith [129].

La gasificación y oxidación del carbón incluye 5 clases de reacciones heterogéneas y homogéneas, indicadas en la Tabla 6.2. En la combustión de carbón mineral, la reacción 8 es descrita por expresiones de primer y medio orden [130,131]. La literatura de la reactividad del carbón en la biomasa es menos sustancial que para el carbón mineral, pero algunos reportes han mostrado un valor ligeramente mayor al de la reactividad con carbón mineral [132,133]. La velocidad de la oxidación del carbón de biomasa varía entre una cinética de medio y primer orden, tal como se demostró en el trabajo de Janse y col. [134].

Los parámetros que describen las reacciones químicas y los cambios de fase, junto con sus correspondientes expresiones de velocidad durante los procesos de secado, devolatilización y oxidación aparecen en la Tabla 6.2. Donde las expresiones de Arrhenius describen la dependencia de la temperatura con los coeficientes de velocidad cinética de las siguientes formas:

Para las reacciones de R1-R5, R7 y R11-R13:

$$k_i = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad (6.5)$$

y en las reacciones R8-R10,

$$k_i = A_i T \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad (6.6)$$

Donde los valores de energía de activación E_i , los factores pre-exponenciales A_i y los calores de reacción estándar para todas las reacciones son presentados en la Tabla 6.3.

Tabla 6.2. Reacciones químicas, cambio de fase y expresiones de velocidad cinética.

No. de reacción	Descripción	Expresión de velocidad	Ref
R1	biomasa → gases ligeros	$r_1 = \partial \rho_B / \partial t = k_1 \rho_B$	
R2	biomasa → alquitrán	$r_2 = \partial \rho_B / \partial t = k_2 \rho_B$	
R3	biomasa → carbón	$r_3 = \partial \rho_B / \partial t = k_3 \rho_B$	
R4	alquitrán → gases ligeros	$r_4 = \partial \rho_G / \partial t = \varepsilon k_4 \rho_g Y_T$	
R5	alquitrán → carbón	$r_5 = \partial \rho_C / \partial t = \varepsilon k_5 \rho_g Y_T$	
R6	H ₂ O(agua libre) ↔ H ₂ O(g)	$r_6 = \partial \rho_{fa1} / \partial t = S_a (\rho_{fa1} / \rho_{fa1}^0) h_{m,poro} (\rho_v^{sat} - Y_v \rho_g)$	
R7	H ₂ O(agua ligada) ↔ H ₂ O(g)	$r_7 = \partial \rho_{fa2} / \partial t = k_7 \rho_{fa2}$	[115]
R8	C + ½O ₂ ↔ CO	$r_8 = \partial C_{O_2} / \partial t = S_{a,c} [\rho_c / (\rho_c + \rho_B + \rho_A)] k_8 \varepsilon C_{O_2}$	[133]
R9	C + CO ₂ ↔ 2CO	$r_9 = \partial C_{CO_2} / \partial t = S_{a,c} [\rho_c / (\rho_c + \rho_B + \rho_A)] k_9 \varepsilon C_{CO_2}$	[131]
R10	C + H ₂ O ↔ CO + H ₂	$r_{10} = \partial C_{H_2O} / \partial t = S_{a,c} [\rho_c / (\rho_c + \rho_B + \rho_A)] k_{10} \varepsilon C_{H_2O}$	[131]
R11	½O ₂ + CO ↔ CO ₂	$r_{11} = \partial C_{CO} / \partial t = k_{11} C_{CO} C_{O_2}^{0.25} C_{H_2} O^{0.5}$	[135]
R12	H ₂ + ½O ₂ ↔ H ₂ O	$r_{12} = \partial C_{H_2} / \partial t = k_{12} C_{H_2} C_{O_2}^{1.42}$	[135]
R13	C ₆ H _{6,2} O _{0,2} + 2.9O ₂ ↔ 6CO + 3.1H ₂	$r_{13} = \partial C_{HC} / \partial t = k_{13} C_{HC}^{0.5} C_{O_2}$	[129]

Tabla 6.3. Datos cinéticos y calores de reacción

No. de reacción	A(1/s)	E(kJ/mol)	Ref	Rango de Temp [K]	ΔH (kJ/kg)	Ref
R1	1.11 x 10 ¹¹	177	[136]	573-873	-418	[115]
R2	9.28 x 10 ⁹	149	[136]	573-873	-418	[115]
R3	3.05 x 10 ⁷	125	[136]	573-873	-418	[115]
R4	4.28 x 10 ⁶	107.5	[137]	-	42	[119]
R5	1.0x 10 ⁵	107.5	[138]	-	42	[119]
R6	5.13 x 10 ¹⁰	88	[139]	-	-2440	[139]
R8	0.658 (m/(s-K))	74.8	[133]	-	9212	[139]
R9	3.42 (m/(s-K))	130	[131]	-	14370	[140]
R10	3.42 (m/(s-K))	130	[131]	-	10940	[140]
R11	1012.35	167	[135]	-	10100	[140]
R12	1012.71	171.3	[135]	-	120900	[140]
R13	104.32xTx0.3P	80.2	[129]	-	41600	[141]

Las siguientes suposiciones son permitidas en orden para desarrollar un modelo matemático de combustión más sencillo o simplificado:

- Modelo unidimensional (radial) en estado transitorio para describir el comportamiento de la partícula.
- Existe equilibrio térmico local entre la fase sólida y gaseosa en la partícula, por lo tanto, los gradientes de temperatura son los mismos.
- Los gases se comportan como gas ideal, incluyendo sus relaciones de temperatura, presión, volumen específico y calor específico.
- En total, 12 especies aparecen en el modelo: biomasa, carbón, agua libre, agua ligada, ceniza, CO, CO₂, H₂O, H₂, O₂, alquitrán y gas inerte.

Las ecuaciones de conservación de especies, momentum, y de energía junto con las condiciones de frontera son descritas a continuación.

El balance de masa para la biomasa temporal contiene tres términos de consumo, pertenecientes para gases ligeros, alquitrán y carbón, donde cada uno de ellos es dependiente de tiempo y posición.

$$\frac{\partial \rho_B}{\partial t} = S_B \quad (6.7)$$

$$\text{Donde } S_B = -(r_1 + r_2 + r_3)$$

El balance de masa temporal para el carbón contiene 5 términos fuente, uno es la conversión de biomasa a carbón, y uno para la producción de carbón por las reacciones secundarias del alquitrán, así como las reacciones de gasificación y oxidación.

$$\frac{\partial \rho_C}{\partial t} = S_C \quad (6.8)$$

$$\text{Donde } S_C = r_3 + r_5 - r_8 \frac{2PM_C}{PM_{O_2}} - r_9 \frac{PM_C}{PM_{CO_2}} - r_{10} \frac{PM_C}{PM_{H_2O}}$$

El balance de masa temporal para el agua libre contiene una pérdida asociada con la conversión a vapor y un término fuente asociado con el proceso de adsorción dentro de la partícula, como se determinó en la reacción 6 de la tabla 6.2. El contenido libre de agua también emigra debido a los gradientes de presión en la fase líquida, este flujo es basado

por la ley de Darcy para medios porosos, el cual es proporcional a los gradientes de líquidos totales. Una difusividad efectiva para el agua libre D_{effa1} es derivado para describir la migración con la aplicación de la ley de Fick sobre los resultados de la ley de Darcy. La ecuación 6.9 representa este balance. El coeficiente de transferencia de masa en el poro $h_{m,poro}$, el cual aparece en la reacción de evaporación 6, es determinado por [142]:

$$\frac{\partial \rho_{fa1}}{\partial t} = \frac{1}{r^n} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^n D_{ef,fa1} \frac{\partial \rho_{fa1}}{\partial r} \right) + S_{fa1} \quad (6.9)$$

Donde $S_{fa1} = -r_6$

$$h_{m,poro} = 3.66 \times D_{ef,fa1} / d_{poro,hidráulico}$$

El agua ligada tiene una similar relación para la dirección radial, pero este responde a un gradiente de potencial químico en lugar de gradientes de presión, la fase gaseosa sigue la continuación:

$$\frac{\partial \rho_{fa2}}{\partial t} = \frac{1}{r^n} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^n D_{ef,fa2} \frac{\partial \rho_{fa2}}{\partial r} \right) + S_{fa2} \quad (6.10)$$

Donde $S_{fa2} = -r_7$

Aunque existen diversas investigaciones para describir la difusividad del agua libre y el agua ligada, en el presente trabajo se utiliza el método de Olek y col. [143]. La ceniza contenida en la partícula es considerada inerte, por lo tanto su densidad es constante.

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} = 0 \quad (6.11)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \varepsilon \rho_g Y_i + \frac{1}{r^n} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^n \varepsilon D_{ef,i} \rho_g \frac{\partial Y_i}{\partial r} \right) + S_i \quad (6.12)$$

Las ecuaciones de conservación para todos los componentes gaseosos incluyen los gradientes espaciales y temporales, convección, y términos fuente como sigue:

$$S_{CO_2} = r_{11} \frac{PM_{CO_2}}{PM_{CO}} - r_9 + (r_1 + r_4) \alpha_{CO_2} S_{CO} = r_8 \frac{2PM_{CO}}{PM_{O_2}} + r_9 \frac{2PM_{CO}}{PM_{CO_2}} +$$

$$r_{10} \frac{PM_{CO}}{PM_{H_2O}} + r_{13} \frac{6PM_{CO}}{PM_{HC}} - r_{11} + (r_1 + r_4) \alpha_{CO} S_{O_2} = -r_8 -$$

$$r_{11} \frac{PM_{O_2}}{2PM_{CO}} - r_{12} \frac{PM_{O_2}}{PM_{H_2}} - r_{13} \frac{2.9PM_{O_2}}{PM_{HC}} S_{H_2} = (r_1 + r_4) \alpha_{H_2} + \quad (6.13)$$

$$r_{10} \frac{PM_{H_2}}{PM_{H_2O}} - r_{12} + r_{13} \frac{3.1PM_{H_2}}{PM_{HC}} S_{H_2O} = (r_1 + r_4) \alpha_{H_2O} + r_6 + r_7 -$$

$$r_{10} + r_{12} \frac{PM_{H_2O}}{PM_{H_2}} S_{HC} = r_2 + (r_1 + r_4) \alpha_{HC} - r_4 - r_5 - r_{13} S_1 = 0$$

La ecuación global de continuidad de la fase continua resulta de la suma de las especies y tiene la forma:

$$\frac{\partial}{\partial t} \varepsilon \rho_g + \frac{1}{r^n} \frac{\partial}{\partial r} (r^n \varepsilon \rho_g u) + S_g \quad (6.14)$$

Donde:

$$S_g = r_1 + r_2 - r_5 + r_6 + r_7 + r_8 \frac{2PM_C}{PM_{O_2}} + r_9 \frac{PM_C}{PM_{CO_2}} + r_9 \frac{2PM_C}{PM_{H_2O}} \quad (6.15)$$

La velocidad en la fase gaseosa dentro de la partícula obedece a la ley de Darcy de acuerdo a la siguiente expresión:

$$u = \frac{\eta}{\mu} \frac{\partial p}{\partial r} \quad (6.16)$$

Donde:

$$p = \frac{\rho_g R_g T}{PM_p} \quad (6.17)$$

La mezcla de gas ideal, y la permeabilidad, η , es una función de masa-peso de las permeabilidades individuales de la fase sólida:

$$\eta = \frac{\rho_B}{\rho_{B,0}} \eta_B + \left(1 + \frac{\rho_B}{\rho_{B,0}}\right) \eta_C \quad (6.18)$$

La ecuación de conservación incluye los siguientes términos:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} [\sum_i \rho_i \hat{H}_i + \sum_k \rho_k \hat{H}_k + \sum_j Y_j \hat{H}_j] + \\ & \frac{1}{r^n} \frac{\partial}{\partial r} [r^n \varepsilon \rho_g u \sum_j Y_j \hat{H}_j] = \frac{1}{r^n} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^n K_{ef} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \end{aligned} \quad (6.19)$$

$$\frac{1}{r^n} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^n \left(\varepsilon \rho_g \sum_j D_{ef,j} \frac{\partial Y_j}{\partial r} \hat{H}_j + D_{ef,k} \frac{\partial \rho_k}{\partial r} \hat{H}_k \right) \right]$$

Donde $\hat{H}_l = \hat{H}_{l,f}^0 + \int_{T_0}^T C_{p,l}(T) dT$ l es cualquier especie involucrada, i se refiere a los componentes de la fase sólida, j a las especies en la mezcla gaseosa, y k es el agua libre o el agua ligada en la biomasa.

Esta forma de la ecuación de energía relaciona los análisis teóricos estándar para sistemas multicomponentes [144]. El primer término representa la acumulación de energía con el tiempo, el segundo representa la transferencia de energía por convección, el primero después de la igualdad es la transferencia de calor por conducción, y el último término considera la energía asociada con la difusión de especies en la fase gas y líquida. Este último término generalmente contribuye muy poco al balance de energía global, y es usualmente ignorada con justificación. No aparece ningún calor de reacción en la expresión del balance de energía debido a que el total de las entalpías en ambas fases no se encuentran escritas en términos de la temperatura. Por lo tanto, solo aparecen cuando se modela las fases por separado. La radiación entre la fase gas y sólida en la partícula es incorporada dentro del término de conductividad efectiva, tal como se explica a continuación.

La difusividad efectiva de las especies de gas en la partícula puede ser calculada por el modelo de poros paralelo [145], como en la siguiente ecuación:

$$D_{ef} = \frac{D\varepsilon}{\tau} \quad (6.20)$$

Donde:

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_K} \quad (6.21)$$

Una difusividad idéntica para cada especie y las suposiciones de la difusión de Fick, como en las ecuaciones 6.20 y 6.21 son implicados en el modelo, para evitar la complejidad de la formalidad cuando se hace los cálculos para difusión multicomponente.

La conductividad térmica efectiva de la partícula incluye los componentes de radiación y conducción basados en la teoría [146,147] y con verificación empírica para la madera [106].

$$K_{ef} = K_{cond} + K_{rad} \quad (6.22)$$

Donde la estructura de la partícula es supuesta para considerar la conducción unidireccional,

$$K_{cond} = \varepsilon K_{gas} + (1 - \varepsilon) \left[\frac{\rho_B}{\rho_{B,0}} K_B + \left(1 - \frac{\rho_B}{\rho_{B,0}} \right) K_C \right] \quad (6.23)$$

Donde $K_{gas} = \sum_j Y_j K_j$ y la radiación contribuye aproximadamente con una función e la tercera potencia de la temperatura.

$$K_{rad} = \frac{\varepsilon \sigma T^3 d_{poro}}{\omega} \quad (6.24)$$

La emisividad de la partícula es el resultado de la composición base masa de cada componente sólido: biomasa, ceniza y carbón. Una emisividad volumétrica podría ser apropiada, pero en este caso no se encuentran los datos disponibles, es por ello que se propone el cálculo del volumen total como sigue:

$$\omega = \frac{\rho_A}{\sum \rho_i} \omega_A + \frac{\rho_B}{\sum \rho_i} \omega_B + \frac{\rho_C}{\sum \rho_i} \omega_C \quad (6.25)$$

La conductividad térmica de una partícula de biomasa húmeda es basada en la correlación empírica de Ouelhazi [148], la cual establece la dependencia de la conductividad tanto de la temperatura como del contenido de humedad. La conductividad térmica es anisotrópica, con un valor 2.5 veces mayor en la dirección paralela a las fibras respecto a la dirección transversal.

Las condiciones iniciales dependen de las condiciones experimentales para partículas no reactivas. Esto es, en $t=0$; $p(t = 0, r) = P_{atm}$; $T(t = 0, r) = 300 K$; $(t = 0, r) = 0$; $Y_l(t = 0, r) = 1$; $Y_{i(j,k)}(t = 0, r) = 0$.

Durante la combustión de la partícula de la biomasa, la flama que rodea a la partícula puede afectar la temperatura de la superficie por el calor generado en la flama que

aporta de regreso calor hacia el interior de la partícula. El modelo describe ambos dominios de la interfaz (dentro y fuera de la superficie de la partícula). La condición de frontera de la flama puede ser activada o no durante la simulación. Para el caso de que no se active, como lo será en la simulación de gasificación, las condiciones de frontera en la superficie exterior de la partícula dependen de la presión, transferencia de masa y flujo de calor.

$$p(t, r = r_p) = P_{atm}$$

$$\frac{\partial Y_{i(j,k)}}{\partial r} \Big|_{r=r_p} = \theta_m h_m R_{SA} (Y_{i(j,k),\infty} - Y_{i(j,k),S}) \quad (6.26)$$

$$K_{ef} \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=r_p} = \theta_T h_T R_{SA} (T_f - T) + R_{SA} \omega \sigma (T_p^4 - T^4) \quad (6.27)$$

Donde θ_m y θ_T representan los factores de impacto para el efecto de soplado a través de los poros de la partícula [144] para transferencia de masa y calor, respectivamente. R_{SA} representa la razón de la superficie de área exterior, el cual es el área de la superficie de la partícula dividida por el área de la superficie característica, como sigue:

$$R_{SA} = SA / (4\pi R_p^2) \quad (6.28)$$

El modelo contempla partículas esféricas pero la correlación se puede ajustar para cualquier tipo de forma geométrica. Ahora, siguiendo con el modelo de Masliyah [145] se tiene:

$$Nu = 1.05 + Re^{0.65} Pr^{0.33} \quad (6.29)$$

Se debe recordar que los cálculos del coeficiente de transferencia de masa son análogos a las correlaciones de transferencia de calor. Donde la condición de capa límite en la parte del fluido asocia las siguientes condiciones de frontera:

$$P_{r \geq r_p} = P_{atm}$$

$$Y_{i(j,k)r=r_p+\epsilon_{m_{CL}}} = Y_{i(j,k)\infty} \quad (6.30)$$

$$T_{r=r_p+\epsilon_{C_{CL}}} = T_{\infty}$$

Donde $\epsilon_{m_{CL}}$ y $\epsilon_{C_{CL}}$ son el espesor de capa límite de la transferencia de masa y calor respectivamente. Su determinación es sencilla si la partícula se supone en un ambiente de inerte (mayor cantidad de N_2 en la mezcla de gases). Por lo tanto, se aplica un modelo lineal para aproximar el espesor de capa límite, este método asume que el gradiente en la superficie de la partícula puede ser aproximado por una diferencia algebraica:

$$\frac{dY}{dr} \approx \frac{\Delta Y}{\Delta r} = \frac{Y_\infty - Y_s}{\epsilon_{m_{CL}}} \quad (6.30)$$

La transferencia de masa en la superficie de la partícula también es correlacionada con la siguiente expresión de transferencia de masa empírica:

$$D_{AB} \frac{dY}{dr} = h_m \theta_m (Y_\infty - Y_s) \quad (6.31)$$

Donde el coeficiente de transferencia de masa es calculado por el número de Sherwood:

$$Sh = \frac{d_p h_m}{D_{AB}} \quad (6.32)$$

Existen en la literatura gran cantidad de trabajos experimentales donde se proponen nuevas correlaciones para Sh , una de las más destacadas es las presentadas por Hayrust y Parmar [149] con la relación tipo Frössling, para estimar una razón de CO/CO_2 como productos de combustión, esta correlación tiene excelente ajuste con los datos experimentales en el caso de combustión en lechos fluidizados.

$$Sh = 2\epsilon_r + 0.69 (Re/\epsilon_r)^{1/2} Sc \quad (6.33)$$

Sin embargo, en este caso de estudio se propone la ecuación 6.33, debido a que se llegó a esta a través de un modelo de combustión para partículas de biomasa con diámetros mayores [150].

$$Sh = \frac{2\epsilon_r}{\tau} + \frac{A_{am}}{A_p} \frac{d_p}{\epsilon_{m_{CL}}} \quad (6.34)$$

Donde ϵ_r es la porosidad del reactor, Re es el número de Reynolds, y Sc es el número de Schmidt, τ se refiere a la tortuosidad, A_{am} es el área equivalente de

amortiguamiento, A_p el área de la partícula, d_p es el diámetro de la partícula y ϵ_{mCL} el espesor de capa límite de la transferencia de masa.

Cuando la partícula es rodeada por aire en lugar de nitrógeno, existe formación de flama en la capa límite. Esto impacta en la distribución de especies y el aumento de temperatura, y por lo tanto incide en los resultados del cálculo de transferencia de masa y calor. Sin embargo, la determinación exacta de la capa límite para este caso es muy complicado por la separación continua del flujo convectivo (condiciones de salto en la velocidad de los gases).

Las ecuaciones de conservación de cantidad de movimiento y turbulencia en la fase continua son aplicadas y resultas junto con la conservación de especies y energía de la solución numérica del software Fluent®, descrito en la sección 4.3.

6.3. Metodología de solución

La solución del modelo se encuentra a través de dos tipos de análisis, utilizando un volumen de control Lagrangiano para las partículas sólidas y un método Euleriano para la fase gaseosa. Para los sólidos, el perfil de temperatura resuelto hacia el interior tiene un comportamiento no-homogéneo, una característica no reportada hasta el momento en la literatura, con ello, también se calculan la conversión de especies sólidas en partículas puras y volátiles (líquidos y gases). Las ecuaciones diferenciales parciales al interior del sólido son resueltas en un programa compilado de C++, de donde se ejecutan los cálculos del sólido añadiendo a través de una UDF (*User Define Function*) de Fluent, la cual permite añadir a las ecuaciones de transporte esta interacción a través de los escalares, como lo es la ley de Fourier en el caso de transferencia de calor y la ley de Fick para la transferencia de masa.

Existe una muy fuerte interacción entre el sólido y gas durante la conversión de la partícula de biomasa, por lo tanto, desde la fase continua, las variables pueden ser modificadas con las condiciones de frontera, entonces el modelo tendrá una rigurosa estructura de mallado en la interfaz del mismo, con la finalidad de operar dicha interacción

con mayor precisión. Fluent resolverá los campos de flujo y presión, distribución de temperatura y concentración de especies definidas en la fase gas. En la Figura 6.3 se definen las condiciones establecidas en el modelo Euleriano-Lagrangiano.

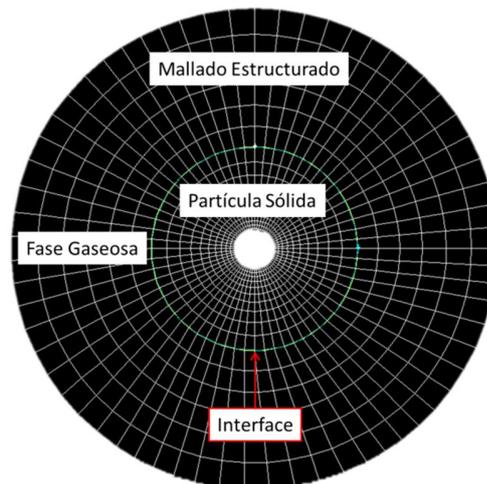


Figura 6.3. Mallado al exterior y al interior de la partícula de biomasa.

En la etapa de selección del modelo para la descripción de la reacción sólido-gas, se debe tener en consideración lo sofisticado del modelo y la consistencia con la exactitud de la información disponible.

En los modelos de combustión de partículas recientemente se han implementado dos tipos de clasificaciones, los llamados: esfera suave y esfera dura. En el primero de ellos, se utilizan partículas con diámetros muy pequeños (menor a 1 mm), y en ellos se pueden modelar reactores de lecho fluidizado con conversión de biomasa instantánea con modelos cero dimensionales, estos son muy utilizados para conocer las trayectorias de las partículas dentro de los equipos. En cambio, en el otro modelo de esfera dura son propuestas partículas de más de 1.5 cm de diámetro, en donde se busca conocer el comportamiento del gas a través de una partícula que cambia su densidad con respecto al tiempo, esto mismo lo convierte en un medio poroso por donde existen reacciones superficiales en los poros de la partícula. El parámetro más importante se refiere a la cinética de conversión de la partícula.

Los nuevos submodelos, derivados de leyes generales tienen el papel más importante en el escalamiento de equipos de banco a equipos industriales, ya sean las

simulaciones a microescala (fenómenos interfaciales) o a macroescala (simulación de reactores). Entonces, el uso de la caracterización de flujos sólido-gas tendrá aplicación multi-escala en donde se debe respetar lo siguiente: **Simplicidad** para que cualquiera pueda entender la simulación, estos son normalmente robustos y rápidos. Sin embargo, su información será superficial y demasiado simple. **Sofisticación** con un nivel limitado, ya que podrían encontrarse submodelos desarrollado durante años y con dificultades en su solución (convergencia), se debe recordar que los modelos serán corridos muchas veces hasta encontrar la validación y optimización de sistemas.

Los pasos para solucionar el problema son los siguientes:

Definir el modelo geométrico del reactor, caracterizar sus entradas, salidas, magnitudes de velocidad, temperatura y propiedades de biomasa.

Discretizar el dominio de transporte en la frontera sólido-fluido de tal manera que el modelo y sus correspondientes ecuaciones se encuentren en un contexto apropiado de aplicación física

Seleccionar los modelos apropiados de turbulencia, radiación, y/o especies.

Especificar las condiciones de frontera asociadas al modelo, entradas, salidas, zonas de sólido y fluido, interfases y/o paredes adiabáticas.

Solucionar el modelo de transferencia de cantidad de movimiento, y después de la convergencia activar el modelo de energía y transporte de especies.

Encontrar los perfiles de temperatura no-homogéneos desde la superficie de la partícula hacia el centro.

Compilar la ejecución del modelo Lagrangiano a través de la solución del modelo de cinética química mediante programación externa al software comercial (codificación y validación de macros). Este modelo debe tener integrado las reacciones heterogéneas que suceden a través de la partícula y posteriormente las homogéneas que ocurren después de consumido el sólido. La ejecución debe ser idónea y para ello se investigará el máximo *time step* posible donde se encuentre la convergencia de la fase continua.

Resolver el modelo acoplado hasta encontrar una solución estable (Estado permanente) la cual se aproximará al equilibrio.

Discutir los resultados de la simulación y analizar la consistencia de estos con el proceso real y todos los fenómenos físico-químicos involucrados. El estudio comprende: tiempo de residencia, reacción de conversión sólido-gas, transferencia de masa y energía, perfiles de temperatura, velocidad y concentración de especies en la fase continua.

Concluir con las recomendaciones y/o indicaciones sobre el diseño de nuevos reactores basado en simulación numérica.

En la Figura 6.4 se muestra un esquema de las consideraciones en la solución del modelo, la cual debe ser por etapas, clasificándolas en tres: solución en frío, solución de las reacciones químicas en la fase gaseosa y solución de las reacciones en los sólidos. Todas ellas, son activadas y desactivadas durante los cálculos globales, y dependiendo de los criterios de convergencia individuales, cada una de ellas se estabiliza en diferente número de iteraciones.

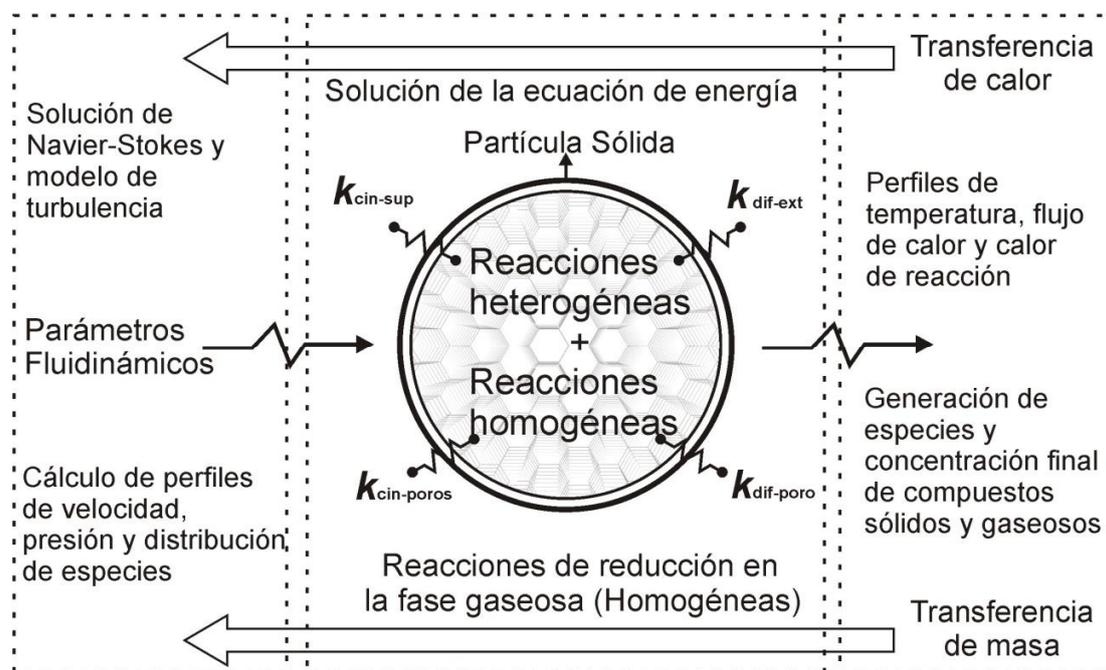


Figura 6.4. Esquema de solución del modelo de reacciones químicas de conversión termoquímica

El software comercial Fluent permite el ingreso y la modificación en diferentes puntos de la simulación, ya sea en la preparación del modelo al modificar características o propiedades de materiales, condiciones de frontera o iniciales que pueden ser manipuladas al inicio o en cada iteración, así como la parte de post-proceso, en donde se pueden extraer los resultados más relevantes en forma gráfica o numérica. Por lo tanto la creación de estas funciones definidas por el usuario (*UDF por sus siglas en inglés, User Define Functions*) requiere de programación a través del lenguaje en C++. Para esto existen dos rutas, una de ellas es a través de funciones para interpretación o funciones para compilación, en el primero, solamente son cargadas las funciones directamente desde el Fluent, para el segundo caso, se necesita una ejecución del código con un compilador de C++, el cual manipulará las funciones que deseen usarse dentro del programa de Fluent, esto permite tener el software operando con funciones en cualquier iteración, además la ventaja mayor es la velocidad de procesamiento, la cual es aproximadamente 100 veces mayor cuando se compilan las funciones fuera de Fluent que al mandarlas ejecutar desde dentro, un diagrama de flujo del procedimiento es mostrado en la Figura 6.5.

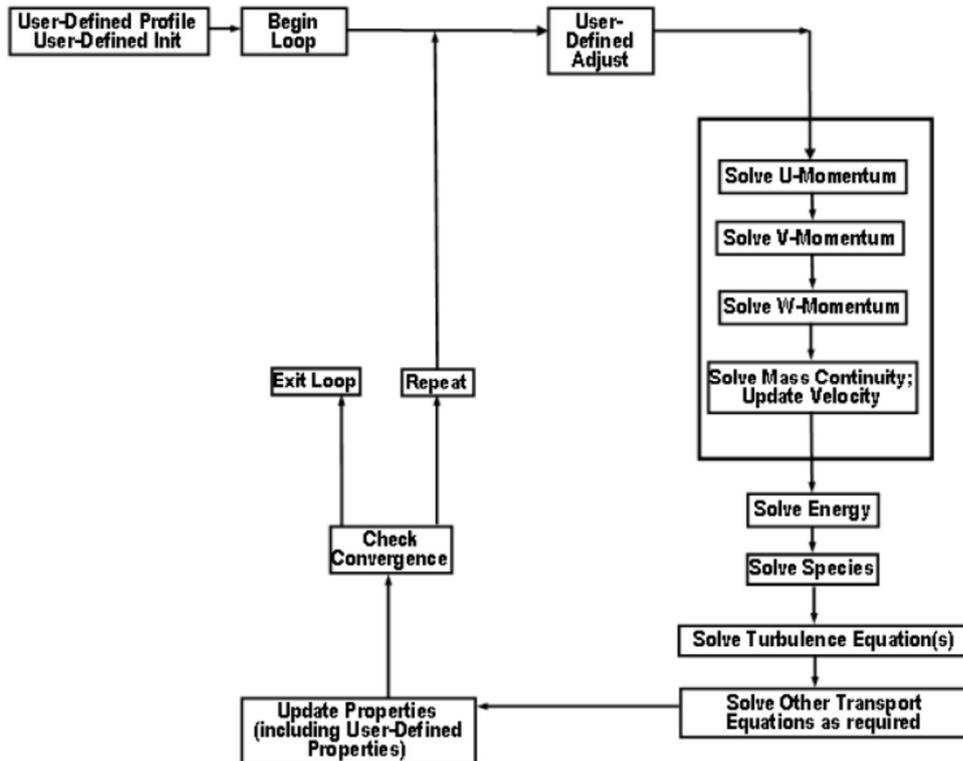


Figura 6.5. Procedimiento basado en presión para la solución en Fluent con UDFs.

Por otro lado, el código desarrollado, el cual ahora se definirá como una herramienta de programación para potencializar los servicios de Fluent, es aplicada para definir la condición de frontera no-homogénea descrita anteriormente, cabe destacar que la herramienta tiene las siguientes ventajas:

- 1.- Incremento en la velocidad de cómputo
- 2.- Ejecución de escalares a las ecuaciones de transporte
- 3.- Programación de código para simulación en paralelo.

Por lo tanto, considerando los actuales avances en hardware se puede usar cualquier sistema de cómputo con multi-procesadores, estos reducen el tiempo de procesamiento de cálculos cuando se ejecuta la simulación, sin embargo, se debe tomar en consideración el tipo de modelo a ejecutar, ya que en simulaciones muy largas, la comunicación entre los procesadores hace más ineficiente el proceso en paralelo. Las Figura 6.6 muestra las arquitecturas de un problema resuelto en serie y en paralelo, donde se menciona un nodo llamado CORETX, el cual administra las funciones básicas gráficas de la solución de todos los nodos.

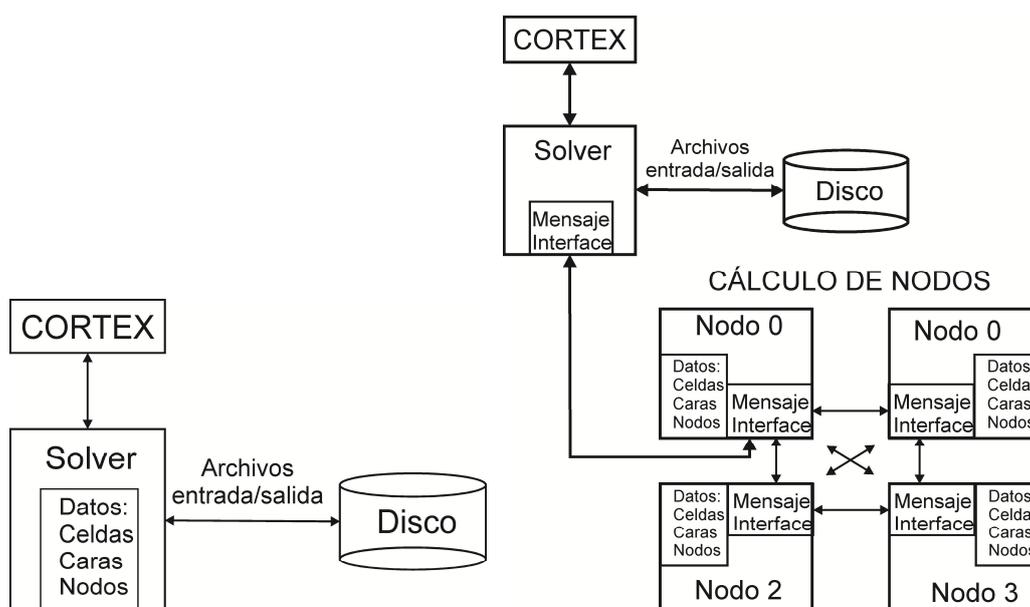


Figura 6.6. Arquitectura de solución en Fluent: en serie (izquierda) y en paralelo (derecha).

La ejecución de Fluent en paralelo divide la malla y los datos en múltiples particiones que son asignados a diferentes procesadores de cómputo llamados nodos. El número de particiones una integración del número de procesadores disponibles una sola unidad de cómputo o en una red de clústeres.

Fluent utiliza un nodo llamado host, el cual interpreta los resultados de todos los nodos restantes, de igual manera distribuye los comandos hacia los otros procesadores a través del nodo 0. Cada nodo simultáneamente ejecuta el mismo programa con sus propios datos locales. La comunicación de los nodos al Host es posible a través del nodo 0 cuando todos los nodos han sido sincronizados unos con otros. La información viaja a través de mensajes de interpretación estándares, los cuales tienen todas las operaciones y archivos en forma de texto o gráfica , según sea el caso.

7. Resultados

En esta sección se presentan los resultados de cada metodología aplicada, desde la simulación termodinámica y simulación numérica con sus respectivos casos de estudio, así como los resultados del diseño experimental. En cada punto se describen ya sea los procedimientos de preparación de biomasa y los equipos utilizados, como las condiciones de simulación. La mayoría de los datos obtenidos se muestran en forma de tablas y figuras para mejor visualización. Se discute cada una de las gráficas generadas, desde el punto de vista fundamental, aplicación práctica y sobre todo la explicación del comportamiento físico al cual se está dirigiendo. No debe perderse de vista el conjunto de análisis lleva a la propuesta de una nueva metodología de diseño de reactores de conversión termoquímica desde el punto de vista fundamental, esto implícitamente mejorará el conocimiento de la fenomenología del reactor, causando la mejora en procesos de reacción y su propia intensificación.

7.1. Resultados del modelado termodinámico

7.1.1. Caracterización y preparación de la muestras

Sorgo, astillas de madera y residuos de granja fueron introducidos en un sistema de gasificación de lecho fluidizado a escala laboratorio. El sorgo fue plantado y cosechado en la granja de Burlison, Texas que forma parte de Texas Agrilife, fue un ES 5150 compuesto de una variedad de elementos con bajo contenido de lignina. La materia prima fue triturada hasta obtener partículas promedio menores a 10 mm. Los residuos de granja, son más específicamente de estiércol vacuno de una fosa donde los almacenan en el Dairy Center en Tarleton University en Stehenville, Texas. Estos residuos fueron primeramente secados con aire ya que tenían demasiada humedad, además de ello, se removió una gran cantidad de tierra que venía mezclada con la biomasa. Los residuos de granja y las astillas de madera fueron molidos a través de cribas de 2 mm de diámetro, usando un molino marca Wiley. Las características de cada muestra fueron evaluadas para obtener su poder calorífico,

análisis químico y próximo de acuerdo a las normas ASTM previamente sugeridas en el Capítulo 2.

Por lo tanto, las características de las biomásas usadas para los procesos experimentales son presentadas en la Tabla 7.1. El poder calorífico superior de los residuos de granja es de 12.3 MJ/kg, el de sorgo es de 19.6 MJ/kg y el de la madera de 17.5 MJ/kg. La amplia diferencia entre el sorgo y el estiércol es explicada al analizar el contenido de carbón y de ceniza de dichas biomásas, entonces, en donde se encuentre mayor contenido de carbón y menor contenido de ceniza esa materia orgánica tendrá un valor del poder calorífico mayor al que tenga la combinación opuesta.

Tabla 7.1. Características de la biomasa (en base seca; * por diferencia).

Materia prima	Análisis próximo % peso			Análisis químico % peso				
	Materia volátil	Carbón fijo	Ceniza	C	H	O*	N	S
Sorgo	71.40 ± 0.012	14.45 ± 0.080	14.16 ± 0.90	42.29	5.74	37.32	0.42	0.07
Madera	85.62 ± 1.61	13.44 ± 1.67	0.93 ± 0.18	48.32	6.62	44.58	0.14	0.32
Estiércol	60.5 ± 2.8	3.6 ± 2.7	35.9 ± 1.7	32.8	2.48	24.46	4.16	0.21

Las composiciones químicas pueden ser expresadas como: $C_{3.52}H_{5.74}N_{0.02}O_{2.33}S_{0.002}$ para sorgo, $C_{4.07}H_{6.6}N_{0.01}O_{2.79}S_{0.003}$ para la madera, y $C_{2.7}H_{2.5}N_{0.3}O_{1.53}S_{0.007}$ para los residuos de granja procesados. Esta información es necesaria para calcular la razón de equivalencia.

7.1.2. Procedimiento experimental

El lecho fluidizado de laboratorio tiene un diámetro de 2 pulgadas, mientras que su longitud es de 33 pulgadas, construido con AISI 316 S.S y cubierto con un horno eléctrico para su precalentamiento. El material del lecho fluidización tiene partículas de tamaño menor a la malla 20 y no mayor a la 40, consistiendo de arena con 50% SiO_2 y 46.8% Al_2O_3 [151].

El sistema es precalentado hasta 400°C y el flujo de aire está a la velocidad mínima de fluidización. Después, la biomasa se ingresa al reactor con para incrementar la

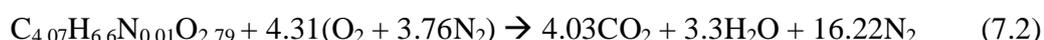
temperatura. La temperatura del reactor es mantenida por la relación entre el flujo de combustible y la razón de equivalencia (RE), Los experimentos son replicados tres veces en cada condición planteada. El flujo enfriado es colectado y medido en un cromatógrafo de gases.

La reacción de combustión estequiométrica es expresada en las ecuaciones 7.1, 7.2 y 7.3 usando la fórmula caracterizada de cada biomasa.

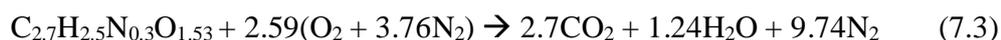
Para sorgo:



Para madera:



Para estiércol procesado:



El modelo desarrollado fue comparado con los datos experimentales que se muestran en la Tabla 7.2. Los resultados de la composición de gas de síntesis, poder calorífico, eficiencia de gas frío (EGF), y eficiencia de conversión de carbón ECC se usaron para la comparación y validación entre los datos calculados y los obtenidos en los experimentos.

Tabla 7.2. Comparación de la composición de gas de síntesis del modelo termodinámico versus los resultados experimentales en mismas condiciones operativas cada una.

	Sorgo		Madera		Estiércol	
	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc
H ₂ (%)	5.24	5.115	9.03	9.849	3.90	6.75
CO (%)	13.56	13.11	18.34	18.16	11.10	12.5
CO ₂ (%)	14.06	15.02	17.94	15.47	17.50	23.71
CH ₄ (%)	4.53 ^a	3.18	4.80 ^a	6.51	2.50	5.07
PCI (MJ/Nm ³)	4.09	3.35	5.63	5.69	3.25	4.12
EGF (%)	42.64	36.79	66.8	67	26	24.05
η _{carb} (%)	82.28	90	86.68	99	63	48.5
T (°C)		730		707		635
RE		0.35		0.33		0.18

Los valores de la función error media cuadrática es calculada entre los resultados del modelo de equilibrio químico y el modelo modificado, dichos datos se presentan en la Tabla 7.3, en estos se constata rápidamente la reducción del error general en la predicción de los elementos del gas de síntesis. La mejor predicción es para el caso del sorgo, al disminuir hasta un error menor al 1.5 %, en el caso de la madera el error es del 3.3 % siendo este un valor bastante aceptable respecto a lo discutido por diversos autores [50,70, 72]. En la predicción de los residuos de granja se obtuvo aproximadamente un error del 3.5%, y con ello se logra una confiabilidad mucho mayor que el obtenido en una primera instancia con el modelo de equilibrio químico.

Tabla 7.3. Valores de la función error RMS obtenidas para el modelo de equilibrio y el de cuasi-equilibrio.

	Sorgo		Madera		Estiércol	
	Modelo en el equilibrio	Modelo modificado	Modelo en el equilibrio	Modelo modificado	Modelo en el equilibrio	Modelo modificado
RMS error	9.0131	1.2065	9.0466	3.2823	8.7081	3.5273

Aunque el contenido de hidrocarburos por encima de C_2H_4 es generado en pocas cantidades, estos se encuentran dentro del gas producido, y para grandes volúmenes de generación de gas esto representa un dato importante a considerar, es por ello que en la tabla 7.4 se muestra una correlación para la cantidad volumétrica producida de hidrocarburos (en porcentaje) como una función de la temperatura, estos datos son ajustados mediante una regresión cuadrática en un rango de temperaturas de 500 a 800°C. Sin embargo estos datos solo fueron obtenidos para la gasificación de astillas de madera y residuos de granja procesada. El factor de correlación en cada una de las regresiones son mayores al 80 %.

Tabla 7.4. Contenido de hidrocarburos formados durante el proceso de gasificación en lecho fluidizado a diferentes temperaturas.

	(%)	Intervalos de temperaturas [°C]			Regresión cuadrática
		500-600	600-700	700-800	
Madera	C ₂ H ₄	0.21	0.87	1.37	$C_2H_4 = -8.82899347 + 0.0245761026 * T_{gasif} - 0.0000146377839 * T_{gasif}^2$
	C ₂ H ₆	0.11	0.41	0.25	$C_2H_6 = -5.93664314 + 0.0186935899 * T_{gasif} - 0.0000138714824 * T_{gasif}^2$
Estiércol	C ₂ H ₂	0	0.013	0.07	$C_2H_2 = -1.99674273 + 0.00568790498 * T_{gasif} - 0.00000399290969 * T_{gasif}^2$
	C ₂ H ₄	0.52	0.94	1.15	$C_2H_4 = -36.482326 + 0.104373369 * T_{gasif} - 0.0000721716527 * T_{gasif}^2$
	C ₂ H ₆	0.1	0.193	0.81	$C_2H_6 = -11.7159867 + 0.0334659636 * T_{gasif} - 0.0000233093674 * T_{gasif}^2$
	C ₃ H ₆	0	0.283	0.63	$C_3H_6 = -23.0589535 + 0.0664461844 * T_{gasif} - 0.0000471728599 * T_{gasif}^2$

Como se planteó al inicio de este trabajo, el contenido de alquitrán implica una serie de afectaciones tanto en tuberías como en equipos de combustión en donde se utilice el gas de síntesis, esta razón implica conocer la cantidad de alquitrán producida en el proceso de gasificación, estas curvas fueron generadas y graficadas en la Figura 7.1, cada curva se refiere a una razón de equivalencia constante, además la variación es con respecto a la temperatura de gasificación. Además la Tabla 7.5 muestra los componentes principales del alquitrán encontrando en la gasificación del estiércol y la madera en un rango de temperatura de 650 – 700 °C, los cuales fueron agrupados por su clasificación química tales como fenoles, furanos, e hidrocarburos aromáticos policíclicos. La mayoría de los químicos en la gasificación de astillas de madera fueron fenoles, furanos y compuestos aromáticos, los cuales son considerados como alquitraneos terciarios (producidos en temperaturas mayores a 800°C). Por otro lado, el alquitrán que se genera con la gasificación de estiércol mostró una composición totalmente diferente, la mayoría tiene una tendencia al grupo de los hidrocarburos alifáticos, oxigenados no-aromáticos y siloxano. El contenido de ceniza en los residuos de granja es de 36% y se compone principalmente por SiO₂ (87%), algunos metales alcalinos, CaO (4.9%), Na₂O (1.6%) y K₂O (0.52%). La presencia de potasio en la

biomasa reduce la producción de alquitranes con anillos aromáticos, mientras que el CO₂ y el contenido de carbón fijo los incrementan [152].

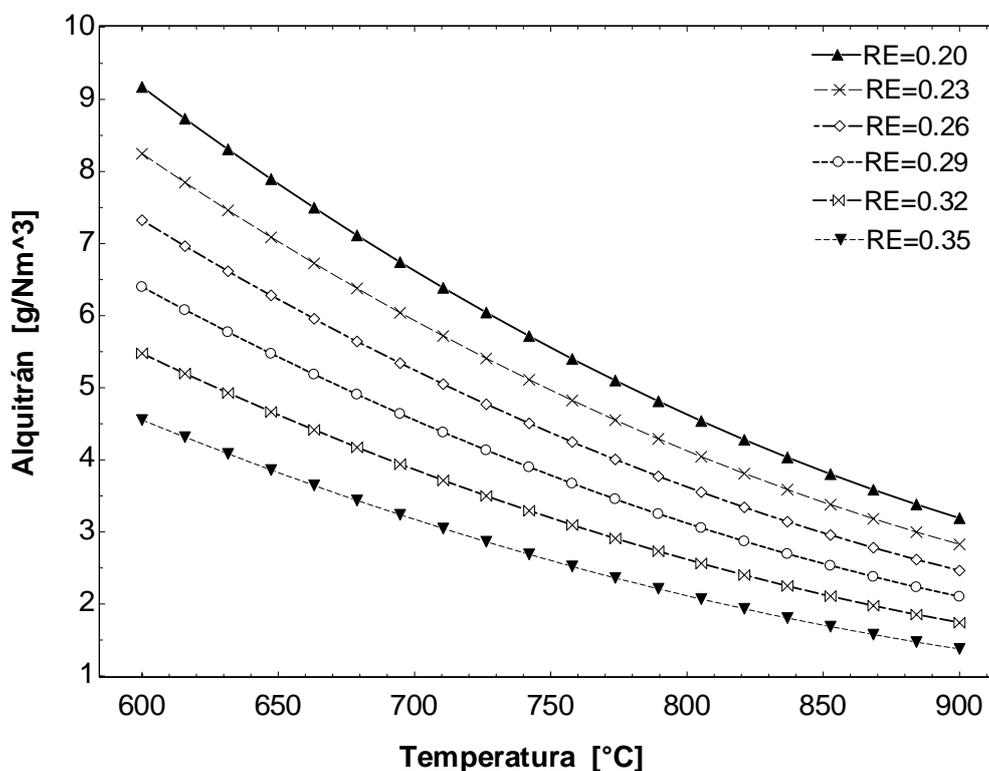


Figura 7.1. Producción de alquitrán a través del simulador termodinámico para gasificación de madera.

La alta presencia de silicatos en la mezcla de los residuos de granja resulta en promover una alta formación de siloxano. Adicionalmente, la Figura 7.1 muestra claramente una reducción en la producción de alquitrán conforme se incrementa la temperatura, esto es debido al craqueo térmico. La producción de alquitrán con RE=0.35 es desde 5 a 15 g/Nm³, menos del 50 % que el obtenido con ER=0.2 que va desde 12.5 a 38 g/Nm³. Algunos valores con tendencia similar fueron obtenidos en la gasificación de un sistema de lecho fluidizado con 8 g/Nm³ en 750°C y 4.2 g/Nm³ en 870°C [153]. También es importante exponer la afectación del oxígeno sobre la producción de alquitrán, es decir, conforme el agente oxidante sea mayor, el contenido de alquitrán será disminuido.

Tabla 7.5. Análisis de alquitrán producido en la gasificación de madera y madera (a) % relativo de los grupos químicos encontrado por GC-MS y (b) % relativo de diferentes anillos aromáticos.

a)

Grupo químico	Cantidad relativa%	
	Madera	Estiércol
<i>Fenoles</i>	59.8	19.8
<i>Furanos</i>	7.1	0.0
<i>Compuestos aromáticos</i>	19.1	18.6
<i>Aromáticos conteniendo N</i>	5.3	3.4
<i>Naftaleno</i>	4.4	0.0
<i>HAPs</i>	3.0	0.0
<i>Siloxano</i>	0.0	13.4
<i>Ftalatos</i>	0.0	3.5
<i>HC alifáticos</i>	0.7	26.5
<i>Otros oxigenados</i>	0.6	14.8

(b)

# de anillo aromático	Cantidad relativa%	
	Madera	Estiércol
0	1.4	41.3
1	75.6	27.3
2	19.0	17.0
3	3.9	0.9
4 <	0.1	0.0
Other	0.0	13.4

7.1.3. Validación del modelo

La simulación del modelo desarrollado fue realizada en el software EES (Engineering Equation Solver) V9.433-3D. Con este mismo se logró obtener la reconciliación de la operación del sistema de gasificación móvil instalado en TAMU. En la Figura 7.2 se observa la interfaz gráfica del simulador termodinámico. Las Figuras 7.3, 7.5 y 7.7 son gráficas comparativas entre los resultados experimentales y los calculados para sorgo, astillas de madera y residuos de granja respectivamente.

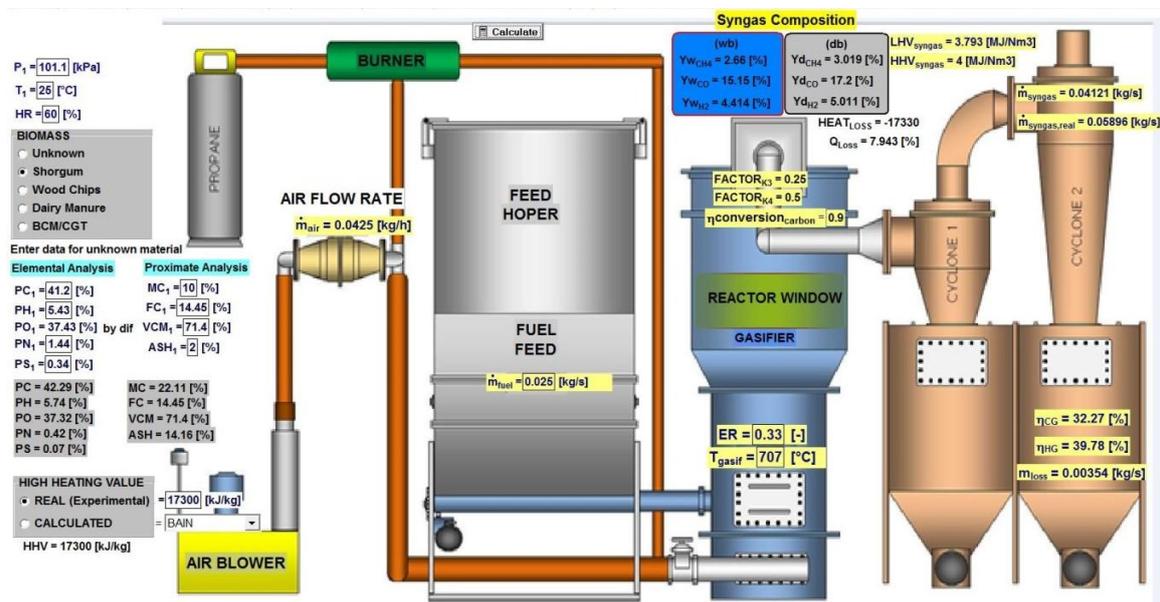


Figura 7.2. Interfaz interactiva del simulador de gasificación de biomasa basado en el modelo de equilibrio químico modificado.

La Figura 7.3 (a) muestra la validación de la composición del gas de síntesis en base seca para condiciones de operación de $740\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $RE=0.35$. La concentración de CO tiene diferencias de 1 a 1.5 % en el rango de temperaturas de 700 - 800 °C. Para el caso del H₂ y el CH₄, las desviaciones tampoco representan magnitudes significativas, ya que son en promedio de hasta 1.5 %. En la Figura 7.3 (b) se comparan los valores del poder calorífico inferior del gas de síntesis. Las dos curvas tienen tendencias similares, pero con un error casi constante de entre 15 y 20% en cada temperatura. La discrepancia entre estas dos gráficas es consecuencia en la relación de metano, la cual influye directamente en el contenido energético del gas.

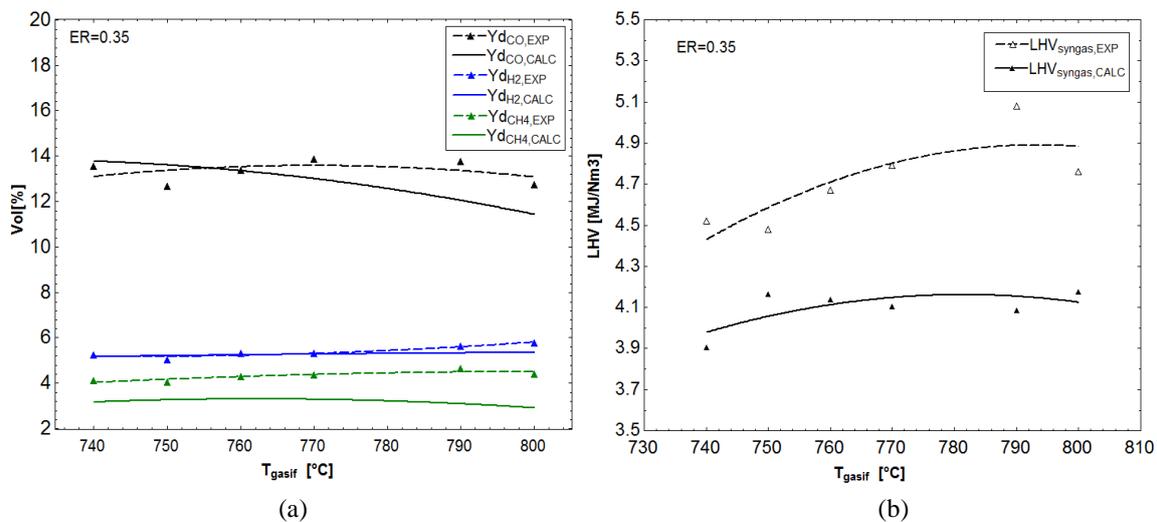


Figura 7.3. Comparación de los resultados experimentales vs el presente modelo para gasificación de sorgo: (a) porcentaje volumétrico de los elementos en el gas de síntesis y (b) poder calorífico inferior.

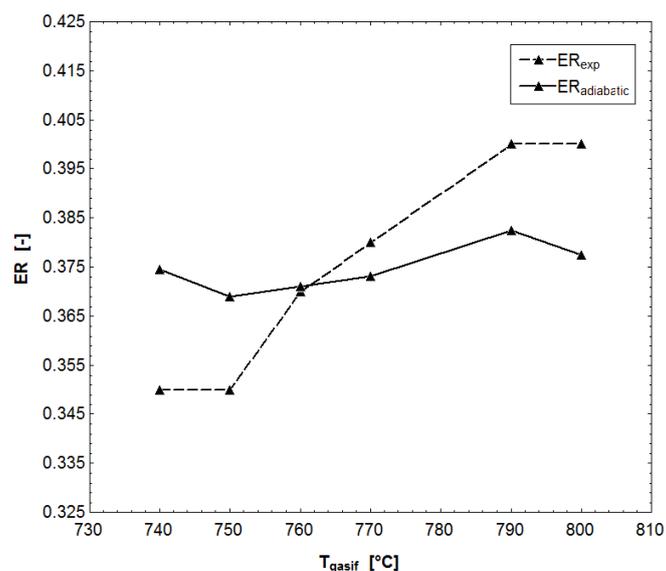


Figura 7.4. Comparación del comportamiento de la razón de equivalencia adiabática y experimental.

La Figura 7.4 ilustra la relación de la razón de equivalencia con la temperatura, tanto para el proceso adiabático como para el comportamiento real. Es importante conocer ambas tendencias con la finalidad de calcular el calor perdido cedido por las reacciones

exotérmicas. Esta pérdida de energía se refiere a un pobre aislamiento y sólidos no convertidos en energía útil.

Los resultados de las corridas de gasificación de astillas de madera fueron llevadas a cabo en condiciones de operación de $540 < T < 780$ °C y $RE = 0.33$. La mayores desviaciones fueron identificadas para los elementos principales del gas de síntesis como sigue; 1.5 % para CH_4 , 1 % para H_2 y 2% para CO , esto se puede observar en la Figura 7.5 (a). Para el caso del poder calorífico, se identificó un máximo en 700°C (5.5. MJ/Nm³). La curva experimental sigue una ecuación cuadrática ajustada a una parábola. La Figura 7.6 compara los datos de la gasificación adiabática y la real con una gran cercanía en sus valores dentro del rango de temperatura de gasificación de 500 a 700 °C. Sin embargo, después de los 725 °C existe una gran diferencia que según indica el comportamiento real, tiene un cambio abrupto en la pendiente y esta misma hace que conforme la temperatura aumente la razón de equivalencia incrementará.

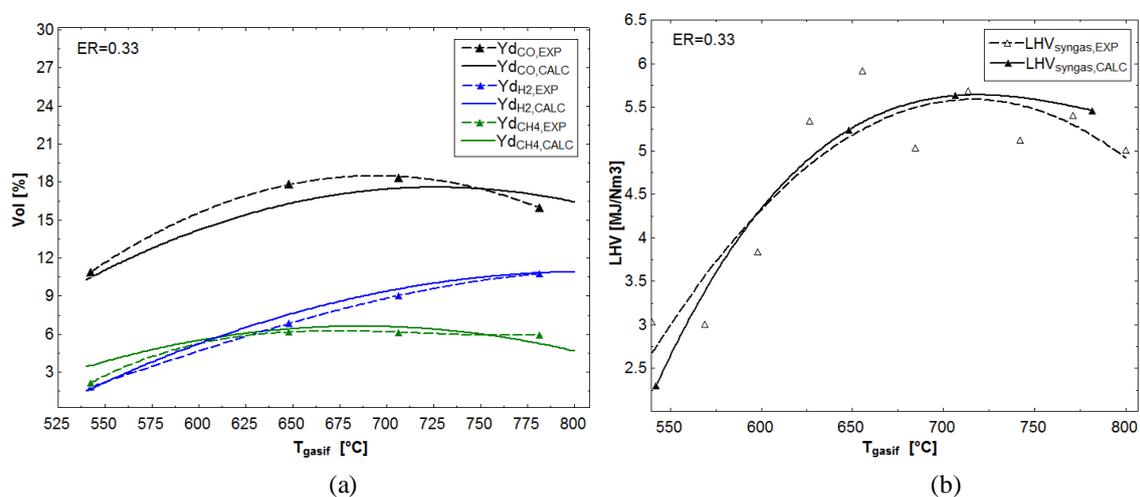


Figura 7.5. Comparación de los resultados experimentales vs el modelo de equilibrio modificado para astillas de madera: (a) porcentaje volumétrico del gas de síntesis y (b) PCI del gas de síntesis.

Los residuos de la madera en diversas formas y de diversas procedencias han sido ampliamente estudiados, y en la mayoría existen desviaciones muy pequeñas cuando se calculan los elementos del gas de síntesis con un modelo de equilibrio termodinámico.

Aunque estos modelos no consideran cambios o transformaciones de los compuestos inorgánicos contenidos en la ceniza de la biomasa, por lo que esta consideración mejoraría aún más el nivel de certidumbre del modelo o simulador. En un estudio hecho por Vassileve y col. [154], un modelo apropiado incluiría una mezcla de reactantes inertes contenidos en la ceniza de la biomasa, el porcentaje en peso de esto sería: SiO_2 – 23.0, CaO – 44.5, K_2O – 7.7, Al_2O_3 – 5.3, MgO – 6.3, Fe_2O_3 – 3.6, K_2SO_4 – 6.3 y el restante de Na_2O .

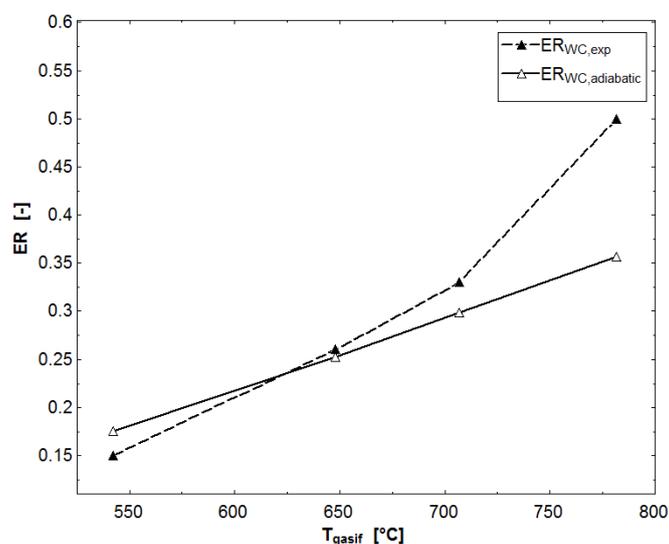


Figura 7.6. Análisis de razón de equivalencia vs temperatura de los datos experimentales con el modelo modificado para astillas de madera.

La Figura 7.7 (a) presenta las concentraciones volumétricas del gas de síntesis para gasificación de los residuos de granja, cabe mencionar que las corridas experimentales fueron mucho más exhaustivas debido a la gran variación en composición de estos residuos, a su vez, esto repercutió en el desarrollo del modelo matemático. El porcentaje volumétrico del CO fue encontrado en el gas con una participación de 7.5 a 10.5 % en el volumen. El pico más alto fue en 700°C para los datos experimentales, y en el caso de la simulación fue en 730 °C. Aunque discrepancias mayores se encontraron en temperaturas menores a 625°C. Pero el punto donde el error alcanza su mínimo es en temperaturas de 780°C, en dicha temperatura se logra una concentración de 8 % a 780 °C. El modelo quedó limitado con un error del 2 % en el porcentaje volumétrico del gas.

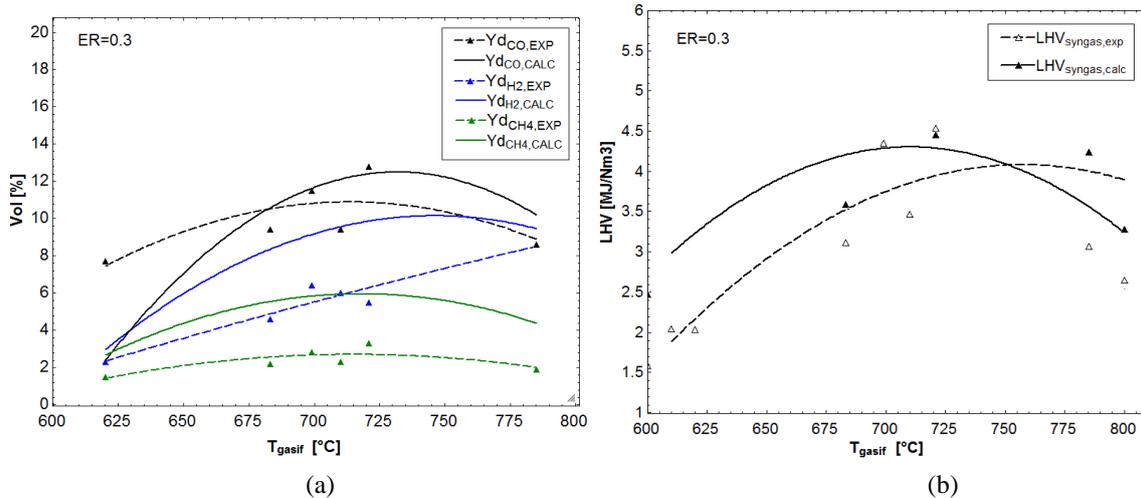


Figura 7.7. Comparación de los resultados experimentales vs residuos de granja: (a) porcentajes volumétrico de los elementos del gas de síntesis y (b) PCI del gas de síntesis

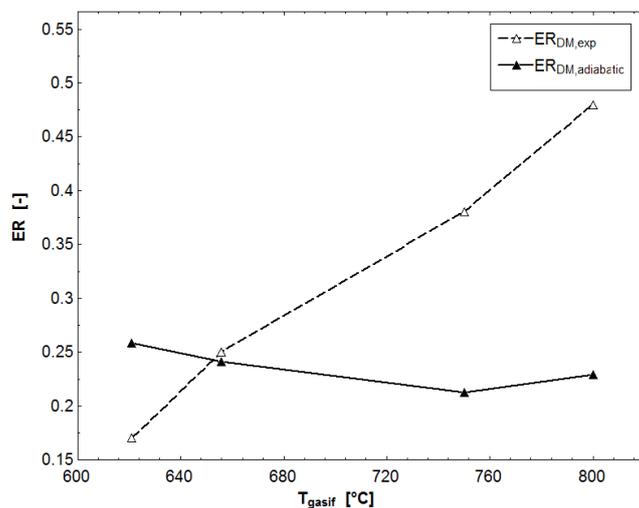


Figura 7.8. Comparación de la razón de equivalencia entre un proceso adiabático y el proceso real de gasificación de residuos de granja.

La Figura 7.8 representa un caso especial de la relación entre la temperatura y la razón de equivalencia, esto es afectado fuertemente por el balance de energía en el reactor, esto es: para el caso de un proceso adiabático donde se considera una pérdida nula de calor, la temperatura aumentará conforme la razón de equivalencia lo haga. Pero por el contrario, el proceso real no puede ser completamente sustentable en ciertos niveles de temperatura, de hecho se tiene que añadir calor al reactor para conservar la temperatura y hacer suceder las reacciones de gasificación. Por lo tanto ésta tendencia es la más alejada al proceso ideal.

7.1.4. Estudios paramétricos

Para obtener una mejor comprensión y realizar un análisis de sensibilidad detallado de los efectos de la temperatura y RE sobre el gasificador, el modelo fue simulado para cada biomasa en amplios rangos de operación: $0.01 \leq RE \leq 0.99$ y $500 \leq T \leq 950$ °C. Siguiendo el mismo orden de análisis, se procede a discutir los resultados del sorgo (Figuras 7.9 y 7.10), madera (Figuras 7.11 y 7.12) y estiércol (Figuras 7.13 y 7.14). La reacción de formación de metano ocurre activamente en temperaturas bajas ($T \leq 600$ °C) como se muestra en la Figura 7.9 (a). También, ER es un importante factor para la producción de CH₄ debido al craqueo térmico (devolatización) la cual ocurre intensivamente en la ausencia de oxígeno.

Con una condición de $RE \leq 0.2$ y $T \leq 650$ °C se produce hasta un 20% de CH₄ en el gas de síntesis (base seca), el cual es cercano a valores obtenidos en un proceso de pirólisis. Las Figuras 7.9 (b) y (c) tienen una tendencia de comportamiento similar, ya que las dos muestran un máximo en las condición de $T = 800$ °C y $RE = 0.25$. Así pues, la Figura 7.9 (d) expone una composición de CO₂ estequiométrica cuando se simula con de RE superiores a 0.5.

En la Figura 7.10 se obtiene el mapeo del poder calorífico del gas producido durante la gasificación de sorgo, los valores máximos encuentran en la zona de baja razón de equivalencia (0.1-0.2), los valores idóneos para un proceso posterior donde se utilice este biocombustible sería en el rango de 5 a 7 MJ/Nm³, por lo que la principal afectación es la razón de equivalencia, ya que no se encuentra demasiado impacto por la elevación de la temperatura. Esto resulta ser diferente a lo que resulta en el modelo de equilibrio, ya que la temperatura de gasificación tiene una gran afectación en la calidad del gas, de tal manera que después de los 900 °C el gas rebasa la línea inferior de la magnitud mínima requerida (4 MJ/Nm³).

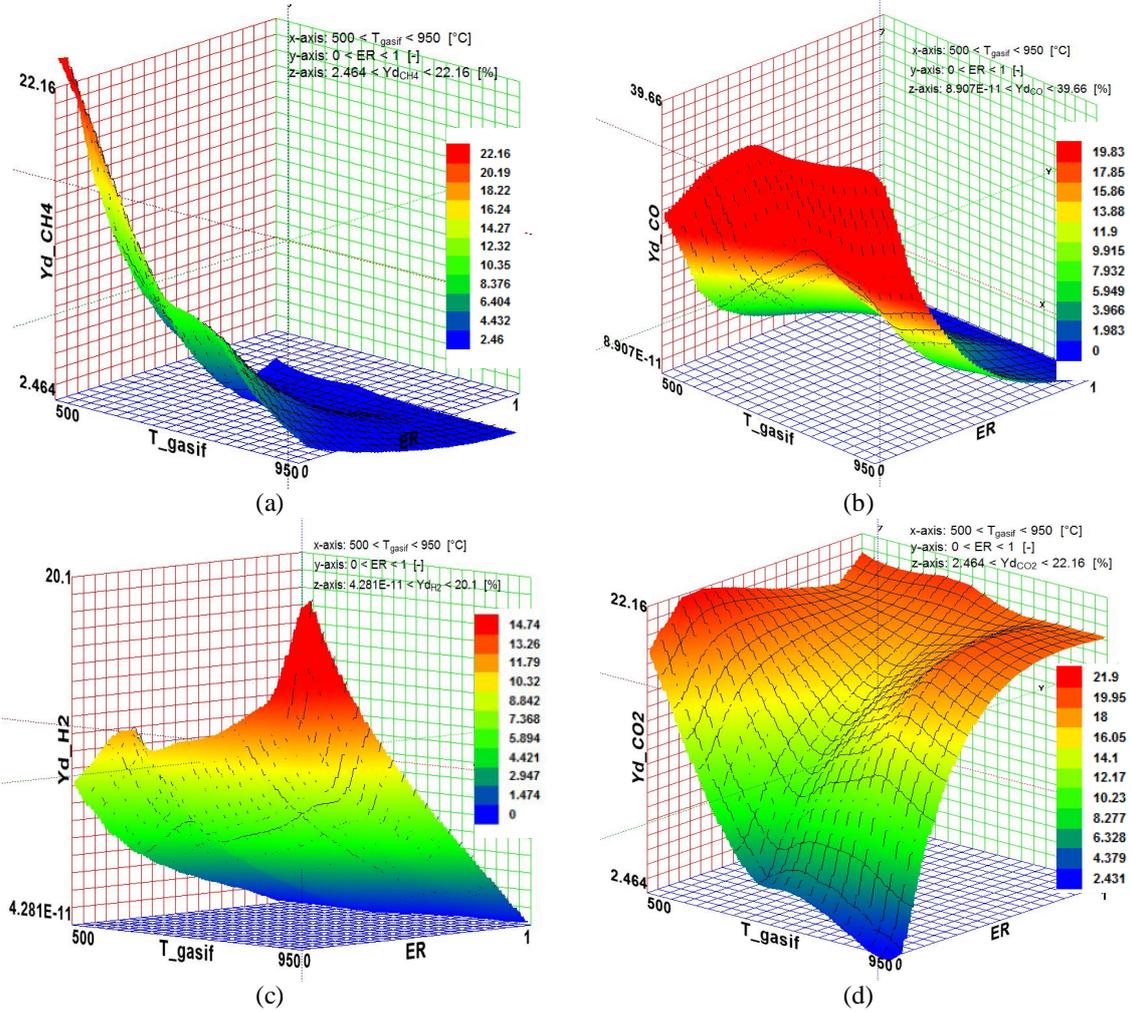


Figura 7.9. Composición volumétrica del gas de síntesis de la gasificación de sorgo: (a) CH₄, (b) CO, (c) H₂ and (d) CO₂.

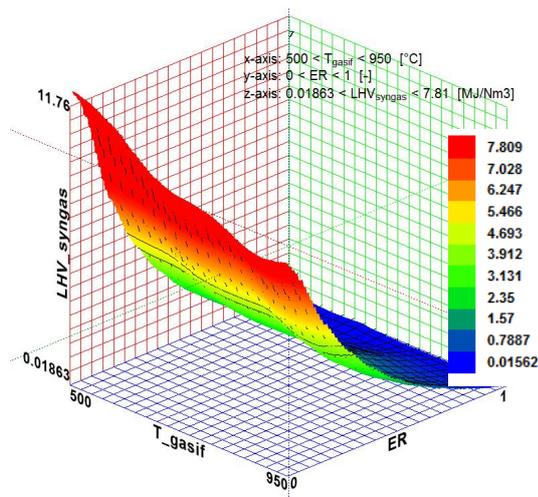
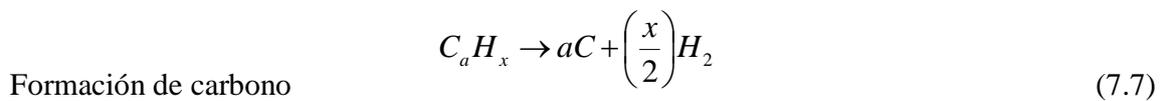
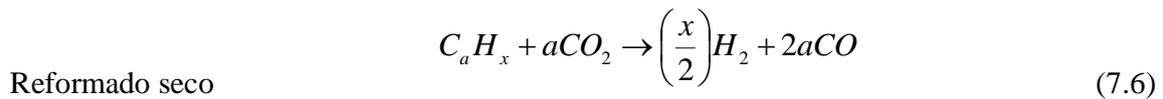
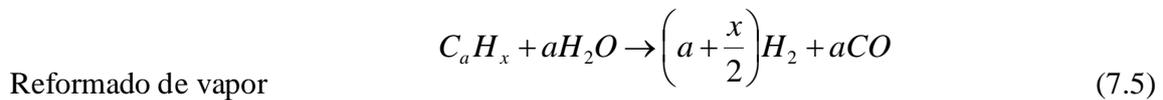
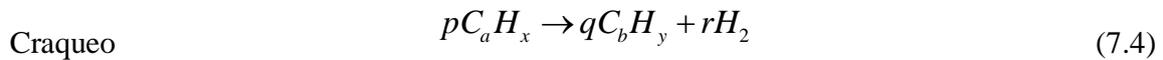


Figura 7.10. Obtención del PCI del gas de síntesis de la gasificación de sorgo en función de la razón de equivalencia y temperatura de gasificación.

Los porcentajes volumétricos de CH₄, CO, H₂ y CO₂ de la gasificación de las astillas de madera han sido expuestos en gráficas de superficie en la Figura 7.11, estos resultados fueron predichos con el simulador del modelo de equilibrio modificado. Un punto máximo del metano (10.9 %) es encontrado en dos condiciones de operación T ≥ 750 °C y RE ≤ 0.25 y T ≤ 650 °C y RE ≥ 0.9. En concordancia con condiciones reales y aceptables de operación en un sistema de gasificación, la variables operativas deberían ser con T ≥ 600°C y RE ≤ 0.6 para al menos conseguir un 5 % CH₄, lo cual causaría que se obtuviera un valor de PCI del gas bastante aceptable para procesos de cogeneración. Por otro lado, los otros componentes como el CO muestran variación de entre 13 y 19 % para el CO₂, y 16 a 22 % para CO₂. Estos resultados son similares a los reportados de los experimentos hechos por Kim y col [155]. La gráfica superficial del PCI es representada por la Figura 7.12, esta misma muestra un dominio de temperatura de 600 °C a 800 °C y RE de 0.2 a 0.3, consiguiendo valores del PCI entre 4 y 7.5 MJ/Nm³. Los cuales, sin duda son valores buenos, y con esto se puede concluir que la gasificación de residuos de madera tiene una mayor amplitud de valores en las condiciones de operación. La Figura 7.12 ilustra el comportamiento del PCI de gas de síntesis producido por la gasificación de biomasa, el cual indirectamente indican la destrucción de hidrocarburos pesados, provocando el incremento de su magnitud en temperaturas altas debido a reacciones de craqueo (7.4-7.7) que promueven la producción de H₂ y CO, así como la producción de hidrocarburos ligeros en estado gaseoso. Esta tendencia fue investigada y más detallada por el trabajo de Yu y col. [156] donde demostró una menor formación de alquitrán (1.1 mg/Nm³) y mayor PCI del gas en temperatura de 800 a 950°C con una RE=0.2.



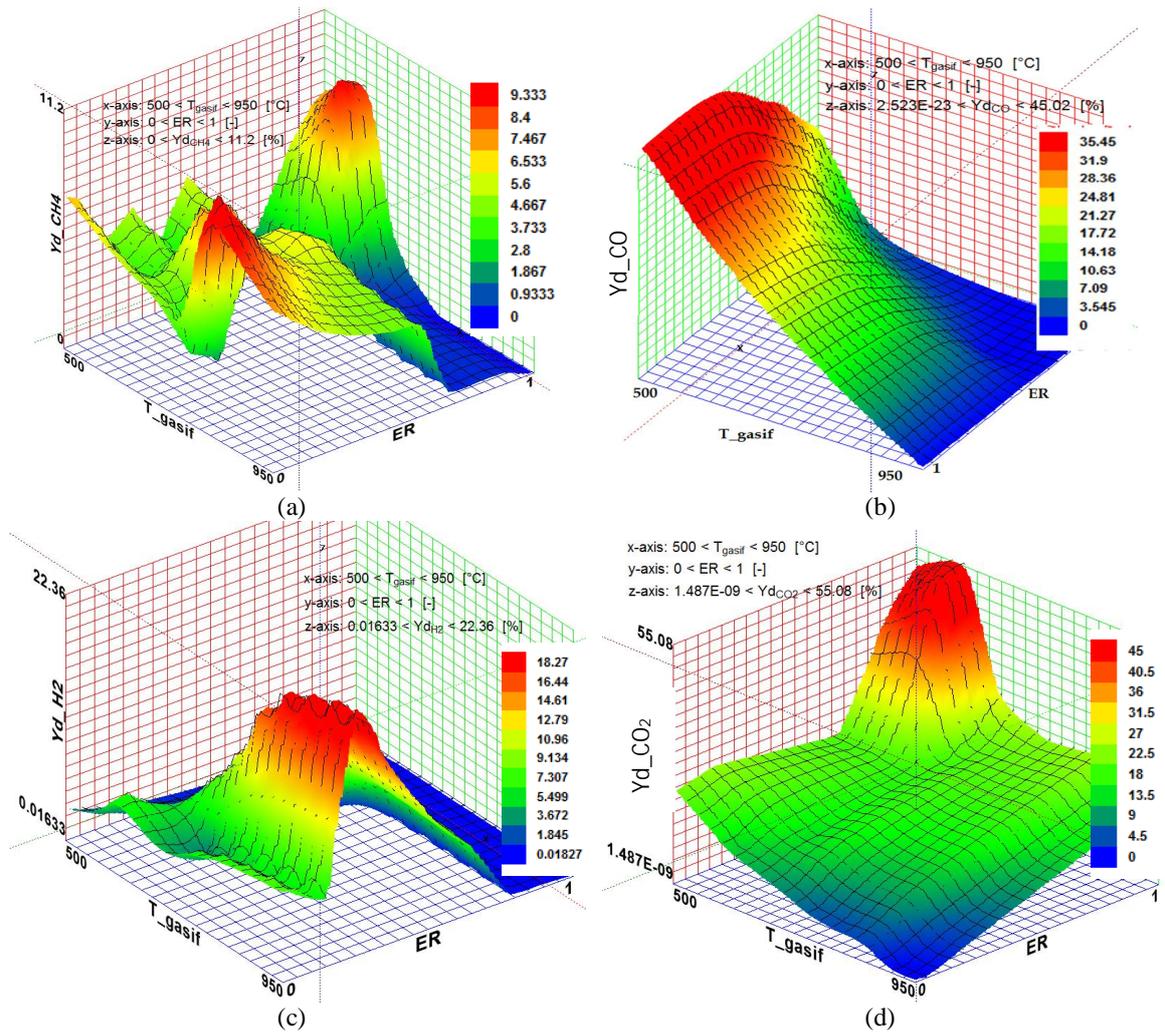


Figura 7.11. Composición volumétrica del gas de síntesis de la gasificación de astillas de madera: (a) CH_4 , (b) CO , (c) H_2 y (d) CO_2 .

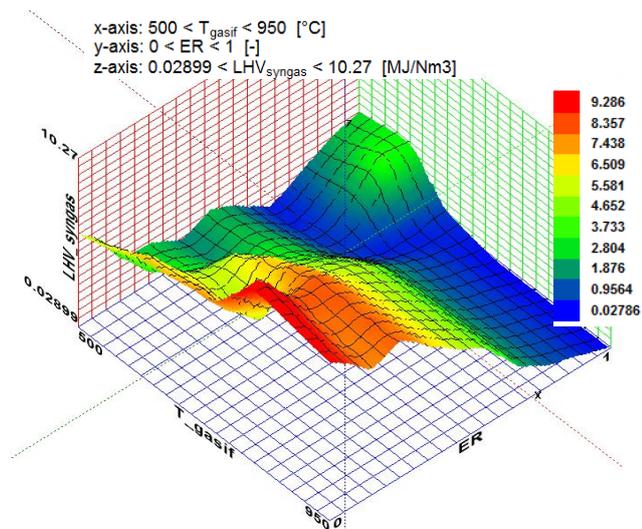


Figura 7.12. Gráfica de PCI del gas de síntesis de la gasificación de astillas de madera

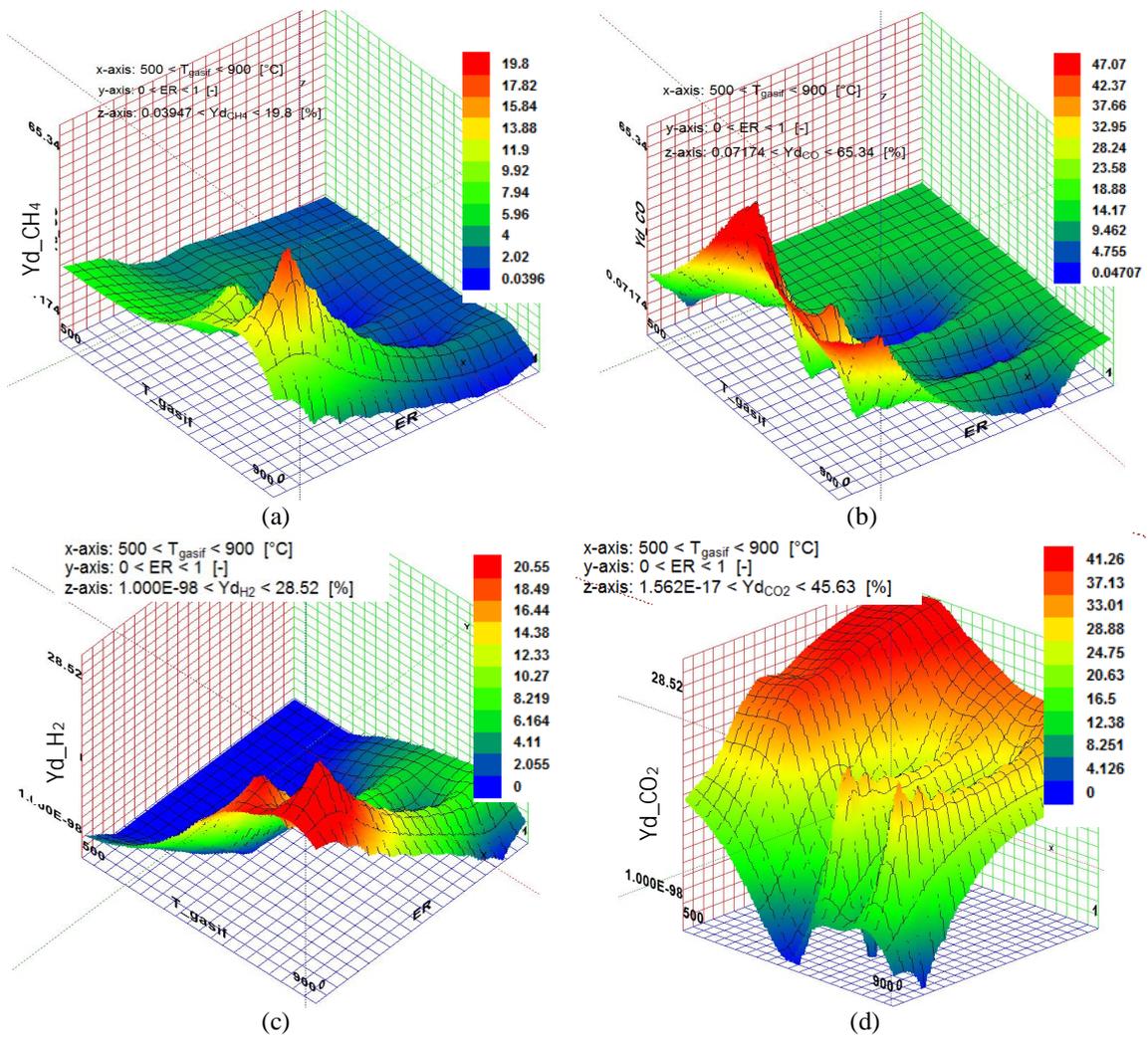


Figura 7.13. Composición volumétrica del gas de síntesis de la gasificación de astillas de madera: (a) CH₄, (b) CO, (c) H₂ and (d) CO₂.

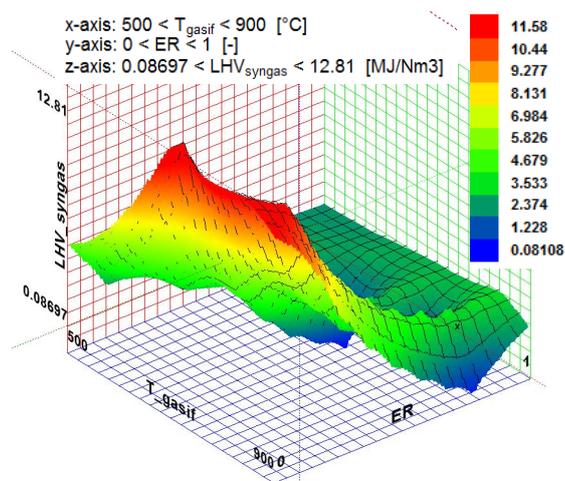


Figura 7.14. Influencia de la temperatura de reacción y la razón de equivalencia sobre la calidad del PCI del gas de síntesis de la gasificación de residuos de granja.

La Figura 7.13 (a) muestra el porcentaje de CH₄ producido por la gasificación de estiércol, teniendo en promedio una producción de 6 ± 1.5 % en un rango de $0.2 \leq RE \leq 0.4$ en cualquier temperatura de gasificación. El caso del CO de la Figura 7.13 (b), tiene porcentajes de producción de hasta 60% cuando el agente oxidante es ingresado a un valor de 10% del aire estequiométrico, pero en el caso de una RE alrededor de 0.2 el CO oscila entre 15 y 30%, para diversas temperaturas, resultados de gasificación en lechos fluidizados con mismas condiciones pueden ser encontradas en [71,157]. La concentración de H₂ es la menor de las tres biomásas, con unidades porcentuales de producción de entre 6 y 11.5, para condiciones de operación de 700 a 800 °C y RE=0.3 como se muestra en la Figura 7.13 (c). La producción de CO₂ es significativamente influenciada por la gran cantidad de aire ingresada al reactor de lecho fluidizado, conforme RE se acerca a 1, el CO₂ se elevará a las concentraciones máximas parecidas a la reacción de combustión estequiométrica. En promedio, su valor es de 27% en temperaturas de operación de 600 a 800°C con una RE=0.45.

El PCI del gas de síntesis producido con residuos de granja es mostrado en la Figura 7.14, en esta figura se observan niveles altos en condiciones de operación de RE menores a 0.25 y temperaturas de gasificación mayores a 700°C, dichas tendencias son similares a las demostradas por Wu y col. [158]. El trabajo de ellos, fue hecho mediante análisis termogravimétrico de la biomasa, complementando los estudios para pirólisis y combustión. Cabe mencionar que en este caso, el trabajar con este tipo de residuos representa en ciertas condiciones de operación, un proceso no sustentable, por el hecho de pérdidas de calor mayores, entonces se debe suministrar calor al reactor para conservar temperaturas de gasificación estables. Casi un 20% de energía es suministrada por resistencia eléctrica, vapor o corriente térmica externa para ayudar a que las reacciones de reducción sigan sucediendo.

7.1.5. Condiciones óptimas de la planta de gasificación de biomasa

A través del simulador en EES y con la función de optimización basada en un algoritmo genético se encontró la máxima eficiencia de gas frío (EGF) y la eficiencia de

conversión de carbón (ECC) en función de las condiciones operativas las cuales pueden ser mantenidas por el usuario final o un arreglo automatizado mediante un lazo de control cerrado. Los límites inferiores y superiores se muestran en la tabla 7.6. El método genético fue usado por la robustez de su algoritmo diseñado para dar un óptimo global confiable incluso en presencia de óptimos locales. Para los cálculos computacionales se consideraron tanto la producción de hidrocarburos pesados, como la generación de alquitrán. Los resultados de la optimización tienen siguen tendencias similares a los patrones encontrados anteriormente, teniendo como menor valor de eficiencia de gasificación cuando se utilizan los residuos de granja (estiércol). Los tiempos de cómputo han sido relativamente bajos en comparación de modelos de mayor complejidad, siendo en promedio 5 minutos en cada corrida, con un número mayor a las 4000 iteraciones del programa y cálculos sencillos de ecuaciones algebraicas altamente no lineales.

Tabla 7.6. Condición de optimización para cada biomasa

Biomasa	Límites				Valor óptimo		EGF [%]	EGF [%]	Tiempo de cómputo [s]
	Temp [°C]		RE [-]		T [°C]	RE[-]			
	Mín	Máx	Mín	Máx					
Sorgo	600	900	0.15	0.5	600	0.16	85.84	52.44	296.5
Madera	600	900	0.15	0.5	849	0.25	99.07	77.73	444.5
Estiércol	600	900	0.15	0.5	748	0.15	64.9	55.48	1082.9

7.2. Resultados de la simulación con el método de fase discreta

7.2.1. Metodología de validación

El reactor de gasificación de lecho usado está basado en el diseño de la compañía Gekgasifier, de una capacidad eléctrica de hasta 10 kW. El tipo de biomasa se muestra en la Figura 7.15, la cual es tratada para su adecuado análisis en el gasificador. El reactor es cilíndrico con un diámetro interno de 25 cm y una altura de 48 cm. La alimentación del cilindro es manual, y se encuentra aislado con colcha mineral, el reactor interno consta de un intercambiador de calor con mangueras flexibles altamente aletadas de acero inoxidable 316 donde interiormente se ingresa el aire y por la parte exterior pasa el gas de síntesis. Se tiene un sistema de limpieza del gas de síntesis el cual consiste de un ciclón y un filtro, para posteriormente utilizar un quemador de remolino para encender el gas producido. En un inicio, el equipo de calentarse al interior hasta una temperatura de 400°C, después se agrega la biomasa y el aire para que la temperatura se eleve por la propia combustión. Un esquema de instalación de termopares es mostrado en la Figura 7.16, se utilizaron termopares tipo K, y las mediciones fueron hechas en repetidas ocasiones ya que se tuvieron que medir 6 puntos con cuatro termopares. Se utilizó una tarjeta de adquisición de datos de la marca National Instruments, la cual tiene cuatro entradas analógicas y registra los datos de temperatura cada 5 segundos, según la recomendación de precisión de los termopares, aunque su tiempo de respuesta es cada 1.5 segundos. Se configuró un pequeño programa en la computadora con el software LabView.

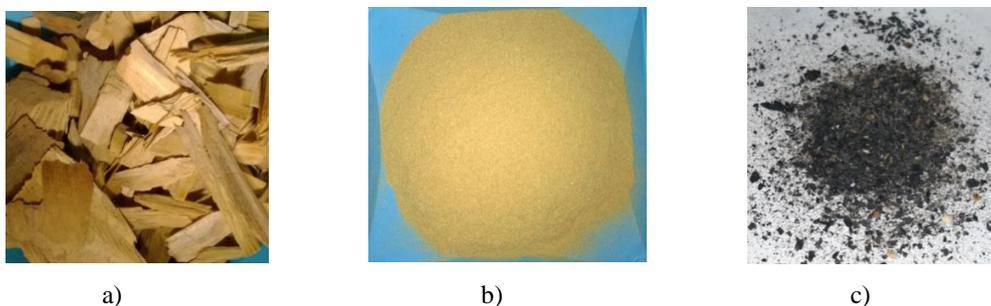


Figura 7.15. Biomasa usada en los experimentos: a) astillas de madera, b) biomasa molida, c) cenizas gasificadas

Las simulaciones fueron realizadas con los datos de caracterización de la biomasa mostrados en la Tabla 7.7. La conductividad térmica y el calor específico son extraídos de correlaciones empíricas mostradas en trabajos anteriores [159,160].

Tabla 7.7. Características termofísicas de la biomasa

Análisis químico		
C	48.33	% en peso
H	6.62	% en peso
N	0.14	% en peso
S	0.32	% en peso
O*	44.59	% en peso
Propiedades térmicas		
Densidad	665	kg/m ³
Poder calorífico superior	17.4315	MJ/kg
Calor específico	1500 + T	J/kg-K
Conductividad térmica	$0.056 + 2.6 \times 10^{-4} T$	W/m-K
Contenido de agua	11.91	% en peso
Ceniza	0.89	% en peso

*Calculado por diferencia

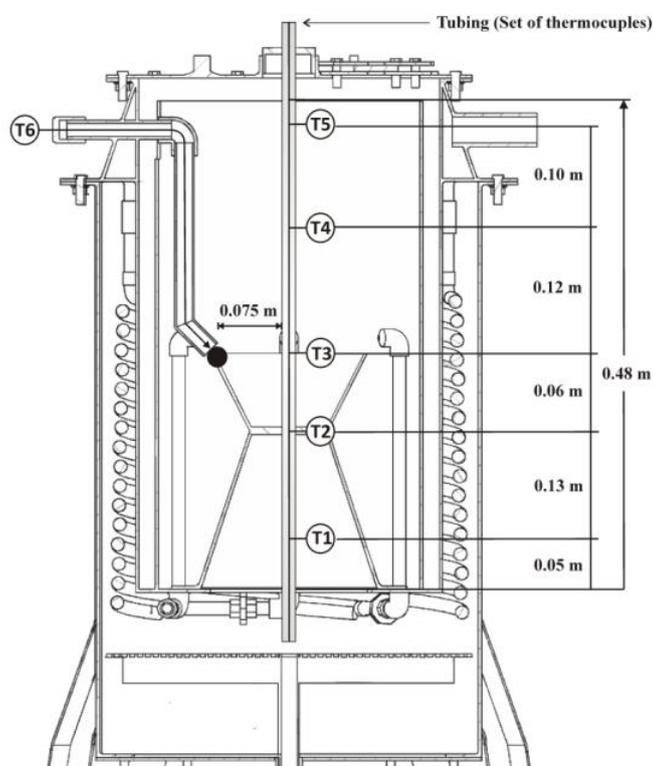


Figura 7.16. Localización de los termopares en el reactor

En la Figura 7.17 se muestran fotografías durante la preparación de la prueba, así como las instalaciones en donde se realizaron. Las pruebas fueron hechas en promedio durante una hora, lo que se consideraría estado estable. La adecuación de los termopares fue con un tubing de acero inoxidable 316 de 3/4 de pulg. con 5 perforaciones de 1/4 de pulg. en donde se instalaron opresores con soldadura de plata, los cuales sirven como bulbo protector para las puntas de los termopares. En la Figura 7.18 se muestra la gráfica de los datos extraídos del programa de LabView en una de las pruebas hechas en el gasificador de lecho fijo. La temperatura más alta (Temperature_0) se encuentra en la pequeña zona de combustión, justo a la salida del aire, en donde el aire estequiométrico logra hacer combustión completa de las partículas de biomasa cruzando dicha zona. La línea de menor temperatura (Temperature_1) es del termopar más próximo a la tapa superior del reactor, en promedio la temperatura en dicho punto es de 400°C.

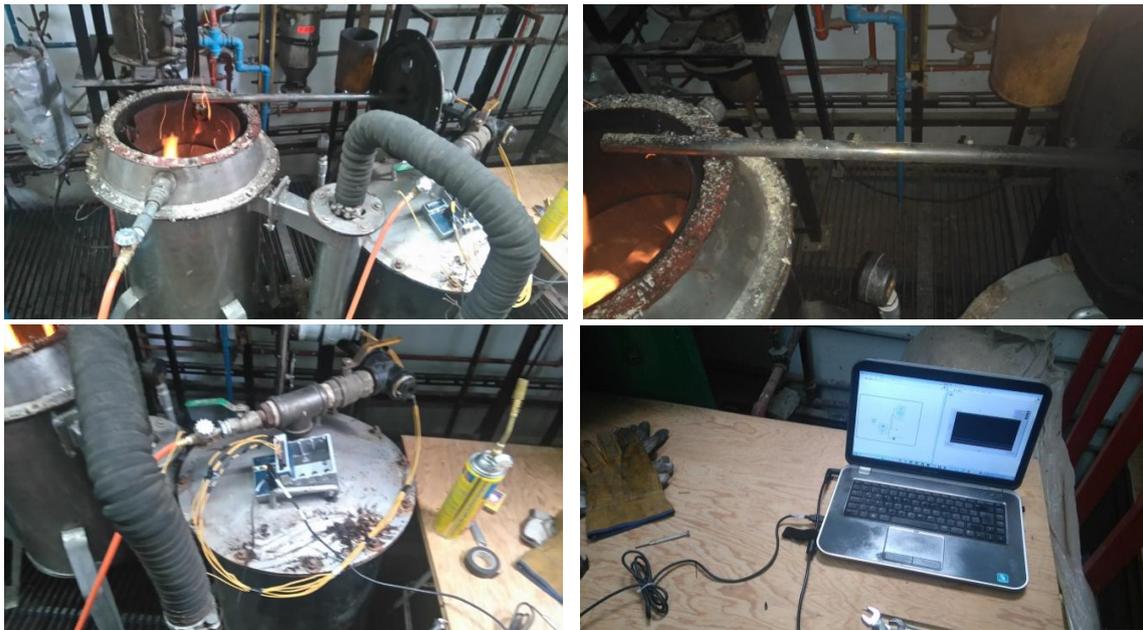


Figura 7.17. Equipos utilizados en el laboratorio de la Universidad de Guanajuato

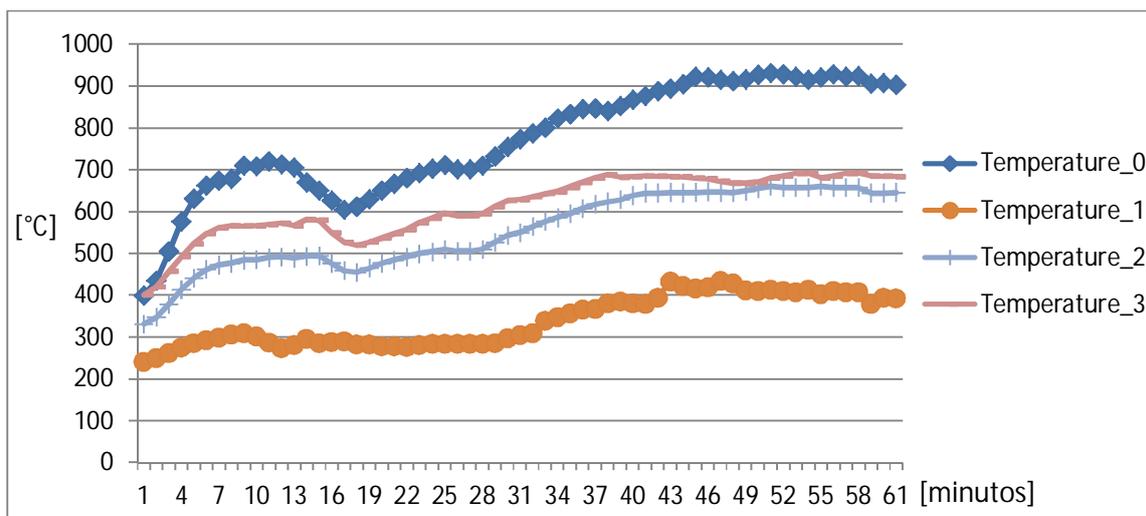


Figura 7.18. Resultados de las mediciones de temperatura

El termopar ubicado 6 cm por encima de la entrada de aire (temperatura_3) alcanza valores de hasta 680°C, en la cual junto con el termopar que se encuentra 13 cm debajo de la entrada de aire (temperatura_2), se considera como zona de gasificación, ya que en la parte superior se debería de tener nula cantidad de agente oxidante, sin embargo, se podría suponer que algo del oxígeno circundante genera reacciones de oxidación parcial. En el caso de la zona inferior (parte baja del cono), tiene sin duda definidas las reacciones de reducción, en donde se producen los últimos elementos del gas de síntesis. Estos resultados serán comparados posteriormente con los resultados de las simulaciones numéricas.

7.2.2. Modelo computacional

El modelo es construido para la geometría de un gasificador de lecho fijo, el mallado es por bloques y estructural, teniendo en la etapa final 86500 celdas rectangulares, ya que es creado en dos dimensiones. Los elementos finales fueron los elegidos después de un análisis de sensibilidad de malla hasta llegar a 126750 celdas, sin embargo los resultados preliminares de estos no tuvieron desviaciones mayores a los encontrados con el mallado seleccionado al final (86500), el cual tendrá ventaja sobre el tiempo de cómputo de las simulaciones.

Tabla 7.8. Condiciones de frontera para cada caso de estudio.

Caso de estudio	Condiciones de frontera			Condiciones del modelo		
Combustión	Combustible	Madera	Agente oxidante	Aire	Número de iteraciones de la fase discreta por cada una de la continua	50
	Velocidad	0.01 kg/s	Razón de equivalencia	RE>=1	Ley de arrastre	Esférica
	Porosidad	0.7			Modelo físico	Modelo de turbulencia acoplado
Gasificación	Velocidad	0.005 kg/s	Razón de equivalencia	0.4>RE>0.2	Tipo de solución	Runge-Kutta
	Porosidad	0.2			Inyección	Superficial
Pirólisis	Velocidad	0.1 kg/s	Flujo de calor	229.1 kJ/mol	Diámetro de Partícula	$D_p < 0.1$ mm
	Porosidad	0	Condiciones de operación	400 °C	Distribución de partículas	uniforme

El refinamiento de la malla es cerca de las boquillas de salida de aire, ya que dicha zona es de especial interés, pues es justamente en esa zona donde suceden las reacciones principales de conversión termoquímica. Las condiciones de frontera como la velocidad como velocidad de entrada presión de salida, tipo y cantidad de agente oxidante son presentadas en la Tabla 7.8, las cuales son basadas en las condiciones operadas durante los experimentos de gasificación. La razón de equivalencia es simulada en con un valor de RE=0.3 porque es el punto medio del rango sugerido para una buena gasificación. Para el modelo de gasificación la pared es considerada adiabática; aunque en el proceso real existe una pérdida de calor hacia el ambiente de alrededor de 10%. El sistema es operado en estado estable, el algoritmo SIMPLE es usado para el acoplamiento por presión y velocidad; el modelo de turbulencia es el $k-\epsilon$ estándar. Las partículas sólidas ingresadas a través del modelo de fase discreta tienen distribución uniforme y son de forma completamente esférica con diámetro de 0.1 mm.

7.2.3. Gasificación

Gran variedad de eventos y reacciones complejas suceden durante la gasificación de biomasa, aunque en el modelado de simulación en fase discreta solo se consideran las reacciones de reducción heterogéneas y homogéneas descritas en secciones anteriores. La Figura 7.19 a) es la gráfica de contorno de temperatura en donde se observa los perfiles de temperatura en toda la geometría del reactor, además se identifican las etapas de secado, devolatilización, combustión y reducción. En la Figura 6 b) el mapa de los vectores de velocidad son mostrados, desde que sale el aire de las boquillas a 15.41 m/s reduciendo en la tobera a 8.5 m/s, la cual es una velocidad idónea para las ecuaciones de reducción. La magnitud a la salida es de 3.85 m/s. El aire es consumido rápidamente en la superficie de las partículas por la rapidez de la cinética. La Figura 6 c) muestra el consumo general del oxígeno desde que entra al reactor hasta donde se consume por completo en el trayecto de atravesando el corazón (tobera-difusor) del reactor. La porosidad cercana a cero (0.2) no afectó demasiado la simetría del reactor ni retardó el recorrido de las partículas. La formación de hidrógeno, monóxido de carbono y metano se muestran en las Figuras 6 d), e) y f) respectivamente. El hidrógeno se produce en valores promedios al final de las reacciones de un 7 - 10%, teniendo valores más altos de hasta 12 %, sin embargo en relación a la reacción de formación de metano y formación de agua, este porcentaje disminuye. Los máximos valores alcanzados el monóxido de carbono es de 13.34 % base molar, teniendo similitud con los porcentajes encontrados en el equilibrio químico. Para el metano se obtienen concentraciones altas en bajas temperaturas y en el inicio de las reacciones heterogéneas, conforme la temperatura aumenta y el metano se reduce hasta niveles cercanos al 3 %.

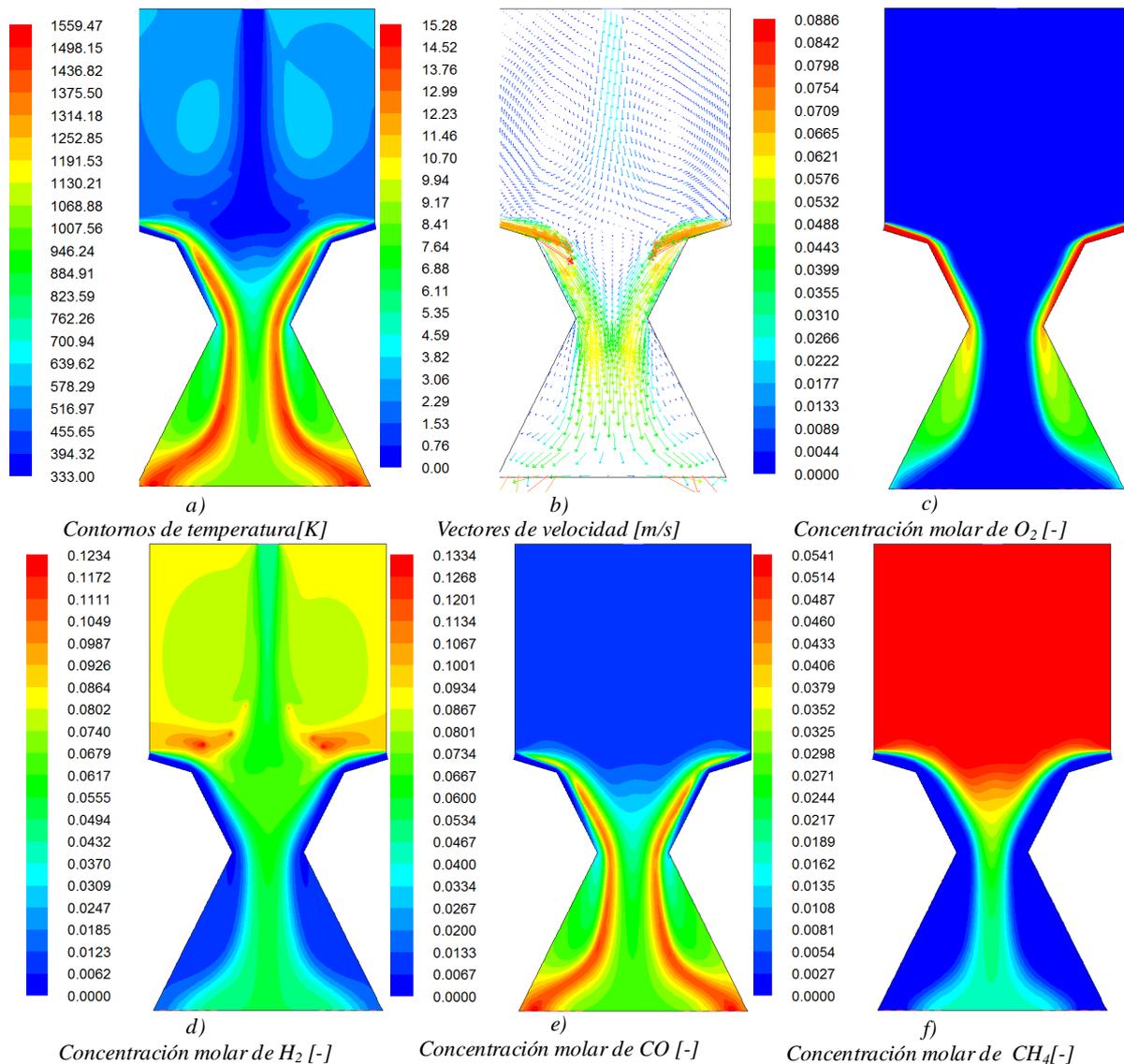


Figura 7.19. Resultados de la simulación Euleriana-Lagrangiana para gasificación de madera

Los valores registrados durante las pruebas del gasificador, fueron tratados y promediados para ser comparados con los resultados de la simulación en la Figura 7.20. Las diferencias en general de todas las mediciones fue de 5%, y las tendencias son las mismas. En términos de magnitud de las temperaturas, las diferencias fueron de alrededor de 25 K. El porcentaje mayor de error se encuentra en el termopar 4, con un 10.9%. Sin embargo, se puede concluir y validar el modelo como aceptable para la determinación de los perfiles de temperatura del reactor de gasificación. Respecto a la concentración de especies a la salida,

los valores registrados fueron solo para CO, CH₄ y H₂, los principales compuestos del gas de síntesis, en la tabla 7.8, se muestra la comparación de nuestros resultados con datos reportados de investigadores que han trabajado con madera de pino.

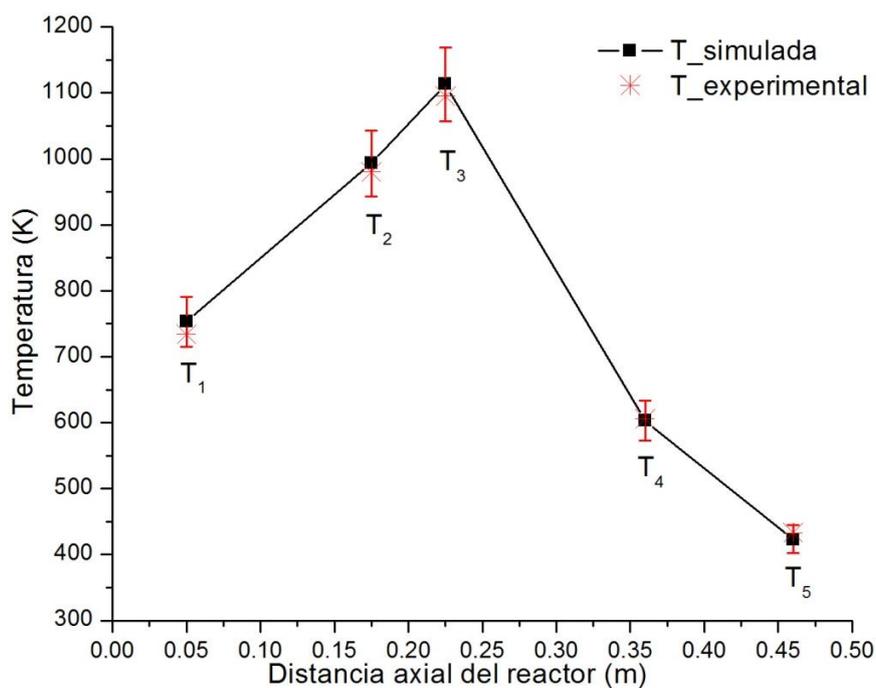


Figura 7.20. Comparación de los perfiles de temperatura entre la simulación y los resultados experimentales.

Tabla 7.9. Comparación de los resultados actuales de la simulación de gasificación con otros trabajos.

Especie	Simulación actual [%]	Experimento actual [%]	Jayah y col. [65] [%]	Centeno y col. [161] [%]	Zhongqing y col. [162] [%]
CO	16.28	16.05	18.1	17.8	17.32
CH ₄	3.38	5.03	2.2	2.5	3.4
H ₂	19.18	18.89	16	17.4	17

7.2.4. Combustión

El modelo de combustión basado en el método de fase discreta fue simulado usando las características de la biomasa presentada para madera de pino. La Figura 7.21 a) muestra los resultados del contorno de temperatura, donde el máximo alcanza 2207.9 K, dicho valor es muy alto porque el reactor se simuló como un proceso adiabático. La temperatura de flama adiabática está por encima de la temperatura registrada en las simulaciones, siendo para la madera de pino de 2217 K. Los vectores de velocidad tienen las magnitudes mayores en la garganta de la tobera, donde terminan las reacciones de combustión.

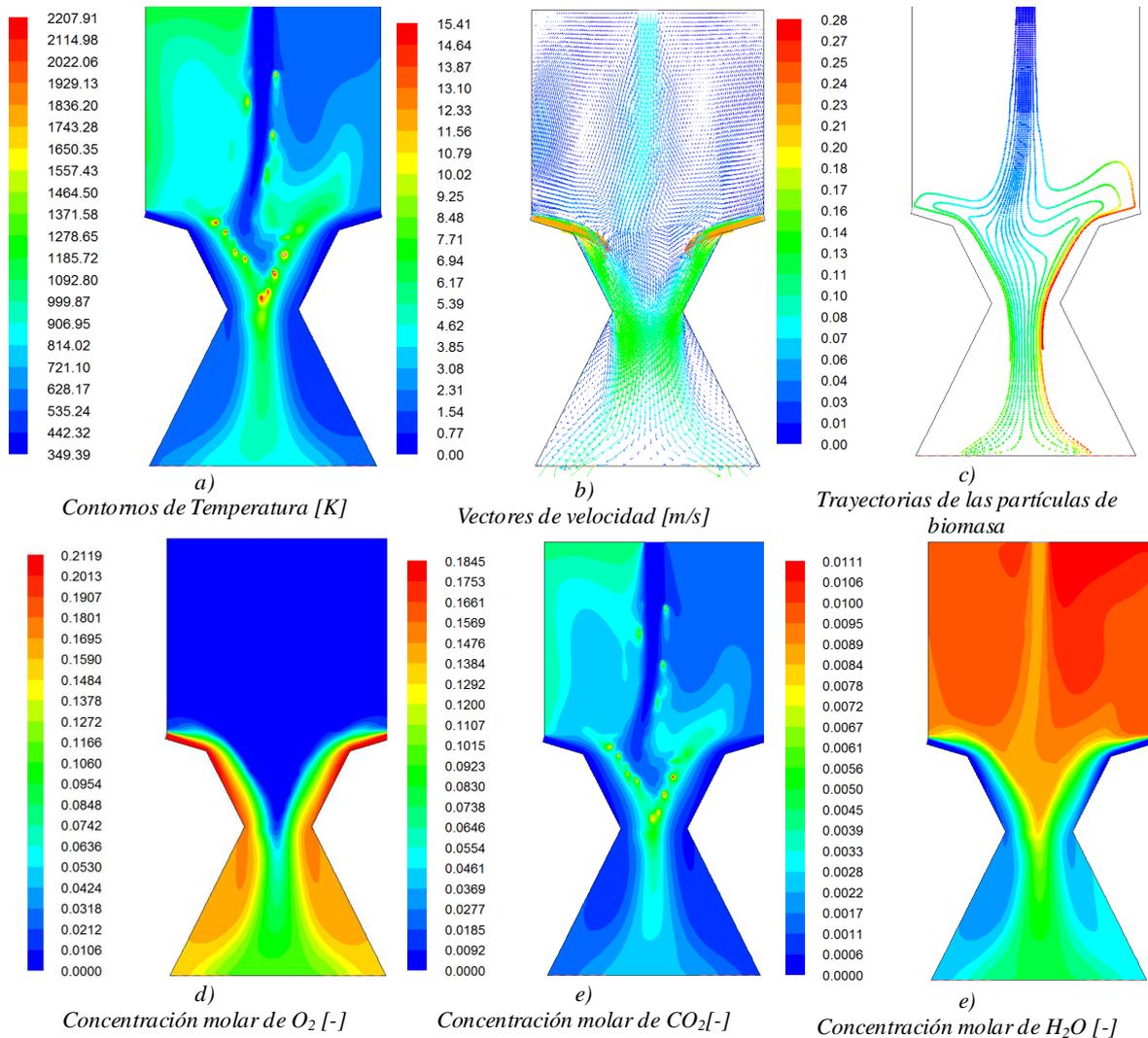


Figura 7.21. Resultados de la simulación de combustión de madera de pino.

La porosidad en la zona superior se establece de 0.7, esto asemeja al reactor lleno de biomasa de manera aleatoria, es por ello que al graficar las trayectorias de las partículas de biomasa no tienen simetría. El tiempo de residencia promedio es de 1.28 s, esto hace suponer que para el tamaño de partícula es suficiente para la combustión completa.

La concentración de O_2 , registrada en la Figura 7.21 d) ilustra como el oxígeno en el modo de combustión es inyectado en exceso, de tal manera que las partículas de biomasa son quemadas y posteriormente, el O_2 restante se mezcla con los gases de combustión. La concentración molar de CO_2 y H_2O son expuestas en las Figuras 7.21 e) y f) respectivamente, estos valores atienden a los porcentajes de la reacción estequiométrica con exceso de aire.

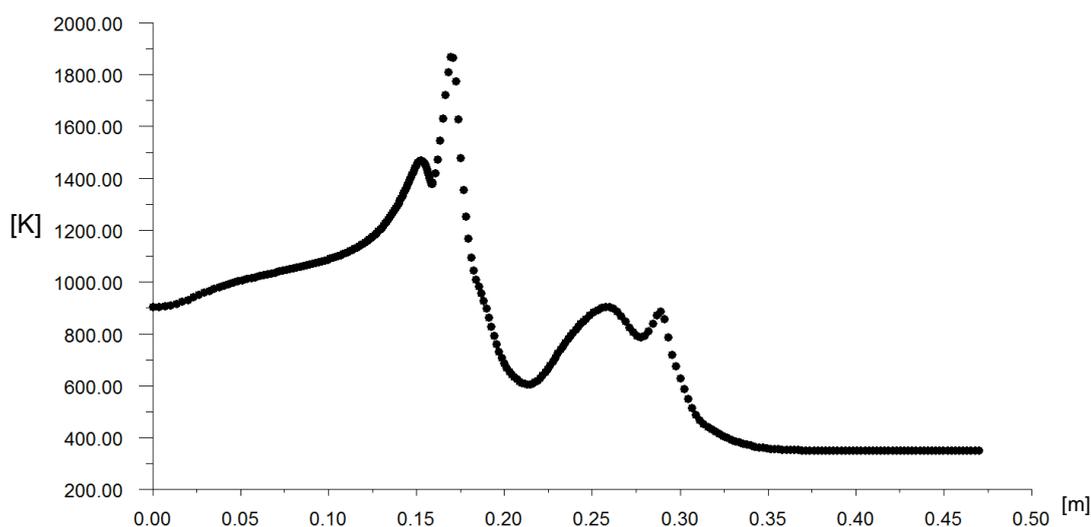


Figura 7.22. Temperatura de combustión en el eje central del reactor a lo largo del reactor.

La Figura 7.22 muestra el comportamiento de la temperatura de combustión cuando las partículas entran en combustión a lo largo de la sección transversal del reactor, la posición de 0 a 0.5 m es desde la base hasta la tapa superior. La zona de combustión completa es alrededor de 0.175 m, en la zona de la garganta del reactor, sin embargo se observan pequeños incrementos de temperatura cuando las partículas de biomasa caen 20 cm desde el tope, esto seguramente es por el aire circundante que se encuentra en esa zona

y que comienza a hacer reacciones de oxidación, además los efectos de radiación son importantes en la zona cercana a mayor temperatura.

7.2.5. Pirólisis

En la simulación de pirólisis, se ingresa un gas inerte (nitrógeno), en lugar del aire que se había inyectado previamente en los casos anteriores, esto provocará un craqueo térmico directamente por temperatura, sin reacciones secundarias más que solo la devolatilización en uno o dos pasos. Distinto a los casos anteriores, la condición de frontera en la periferia del reactor es activada como un flujo de calor el cual mantiene la temperatura mínima de 700 K para provocar las reacciones de devolatilización, alcanzando temperaturas de hasta 1073 K. Estos contornos de temperatura se observan en la Figura 7.23 a). En nitrógeno que entra a reactor, provoca un aumento de velocidad en la devolatilización de la biomasa, y en la Figura 7.23 b) se muestran los vectores de velocidad con magnitudes máximas de hasta 9.7 m/s, teniendo a la salida 3 m/s.

La Figura 7.23 c) traza las trayectorias de las partículas de la biomasa en la zona de pirólisis con el reactor casi vacío, es decir con porosidad cercana a 0. La temperatura en las paredes permanece constante y es de 873 K. Las Figuras d, e) y f) son los contornos de concentraciones de las especies con cierta cantidad de poder calorífico del gas producido en la pirólisis, metano, monóxido de carbono e hidrógeno respectivamente. Las diferencias con respecto a la gasificación son notables, el metano es casi dos veces más que el producido en la oxidación parcial, y los valores de monóxido de carbono son menos del 10 %. El hidrógeno también sale en porcentajes volumétricos menores (6%) cuando se termina el proceso.

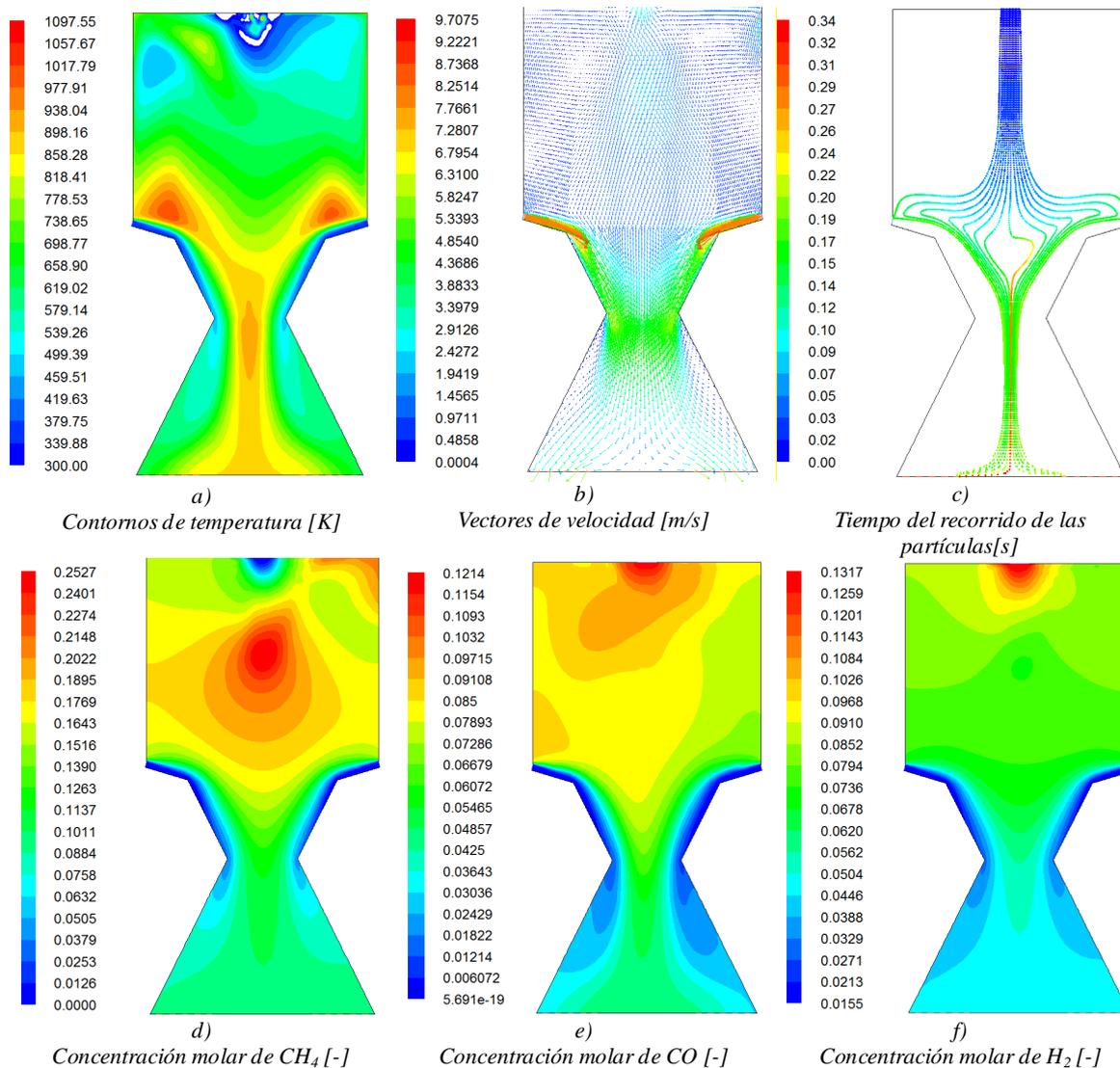


Figura 7.23. Resultados de la simulación de pirólisis por el método de fase discreta

Un resumen de los resultados de la simulación en sus tres modos de operación es mostrado en la tabla 7.10, para observar las diferencias en composición de los gases de salida, así como temperatura de reacción y velocidad de entrada del gas oxidante o inerte depende del caso. Previamente se validó el modelo de gasificación con temperatura y las especies del gas de síntesis, en el caso de combustión, el CO_2 , N_2 y H_2O con los constituyentes mayores con casi 90 % del total, es entonces que de esta manera se puede conocer el comportamiento del reactor cuando se opere en forma de incinerador, con

cualesquiera otro tipo de biomasa. Para pirólisis, el gas de síntesis tiene un ligero menor poder calorífico, sin embargo, al final se debería de considerar que dicha tecnología es para obtener varios productos, carbón vegetal, aceite y gas, es por tal motivo la adición de calor para conservar la temperatura, siendo esta tecnología la única no sustentable en procesos convencionales.

Tabla 7.10. Sumario de los resultados de la simulación de fase discreta en cada caso de estudio

Especie	Combustión fracción molar	Gasificación fracción molar	Pirólisis fracción molar
O₂	0.1070	0.0029	0
CO₂	0.1726	0.1144	0.0462
H₂O	0.0347	0.1000	0.0471
CO	0.0070	0.1028	0.0431
CH₄	0	0.0338	0.0972
H₂	0	0.1918	0.0669
N₂	0.6787	0.4543	0.6895
Temperatura máxima	2207.91 [K]	1559.47 [K]	1097.55 [K]
Temperatura de salida	1343.91 [K]	1300.14 [K]	665.024
Velocidad de entrada	7.2782 [m/s]	12.8681 [m/s]	5.4094 [m/s]

7.3. Resultados del Método de Superficie de Respuesta: (Gasificación en reactor de lecho fluidizado)

La biomasa utilizada para la demostración de esta metodología estadística son los residuos de una granja vacuna, de las cual, sus características en diferentes presentaciones se enlistan en la Tabla 7.11. Los instrumentos y normas utilizadas fueron previamente comentados en el capítulo dos.

Tabla 7.11. Características de la biomasa. (base seca)

Propiedades	Biomasa Como se recibió	Residuos Procesados	Biomasa fresca
<i>Poder calorífico superior (MJ/kg),</i>	8.7±1.6	12.3±1.4	17.3±0.9
<i>Análisis proximal (% en peso)</i>			
Contenido de materia volátil	49.1±2.9	60.5±2.8	71.2±1.4
Carbón fijo	2.2±0.8	3.6±2.7	15.2±0.8
Ceniza	48.8±3.1	35.9±1.7	13.6±0.8
<i>Análisis elemental (% en peso)</i>			
C	16.6	32.8	37.81
H	2.27	2.48	5.37
N	1.1	4.16	2.43
S	0.23	0.21	0.58
O (por diferencia)	31.0	24.46	47.36
H/C	1.64	0.91	1.70
O/C	1.40	0.56	0.94

Los experimentos realizados usando los residuos procesados fueron hechos usando el reactor escala mostrado en la figura 3.3, para después correlacionarlos con el prototipo industrial de la Figura 3.4, el proceso es el mismo y se aplica la tecnología de lecho fluidizado. El reactor de laboratorio tiene un horno eléctrico alrededor del reactor con 2” de diámetro de espesor y 33” de longitud, el reactor es de acero inoxidable AISI 316. El alimentador se encuentra en la zona baja conectando con la parte inferior del reactor tubular. El alimentador es controlado por un motor de corriente directa y usado para

moderar la velocidad de suministro de biomasa. Un termopar tipo K fue instalado para medir las temperaturas en el lecho fluidizado. Además otros dos orificios para medir la caída de presión son utilizados para conocer la caída de presión en el reactor. El lecho fluidizado es compuesto de un material mineral con medida de malla entre -20 y +40 (diámetro promedio de 0.63 mm). Más de un tubo fue colocado en la salida para tener alternativas de escape del gas en caso de taponamiento o ensuciamiento de los tubos principales. Un ciclón es usado para remover las partículas sólidas, así como un sistema de lavado de gas después del ciclón para remover las partículas ligeras volátiles y disminuir la temperatura del gas de síntesis. Reguladores y tanques de oxígeno y nitrógeno fueron instalados en la alimentación del sistema. Las muestras de gas fueron analizadas usando un cromatógrafo de gases SRI con un detector de conductividad térmica. El gas trazador fue argón, y este detecta la mezcla de gases de H₂, N₂, O₂, CO, CH₄, CO₂, C₂H₂, C₂H₄ y C₂H₆. La calibración fue hecha con tanques de mezcla de gases proporcionados por la compañía *Airgas Distribution* con desviación en la medición de $\pm 2\%$.

Con la composición elemental del análisis químico mostrado en la tabla 7.10, la reacción de combustión estequiométrica dice que por cada kilogramo de biomasa se requiere 5.54 kg de aire, es decir, obtener RE=1. Sin embargo, parte de los experimentos realizados son utilizar un aire enriquecido, es decir, que la relación ideal de 21 % oxígeno y 79 % nitrógeno será modulada incrementando el porcentaje de oxígeno en la mezcla hasta 40%. Los parámetros para evaluación de la calidad en la conversión será el poder calorífico del gas, eficiencia de conversión de carbón y eficiencia de gasificador frío, estos parámetros se calculan de acuerdo a las ecuaciones descritas en el capítulo 3 y 5.

7.3.1. Análisis del modelo estadístico

La gasificación con aire enriquecido fue llevada a cabo e investigada bajo las condiciones de operación de: temperatura, RE_m (razón de equivalencia modificada) y contenido de oxígeno. La tabla 7.12 muestra la composición de los productos más relevantes en el gas de síntesis (H₂, CO, CH₄ y CO₂) y poder calorífico inferior (PCI). Las corridas experimentales 1 a 16 pertenecen a los puntos del oxígeno del diseño Box Behnken

(DBB), mientras que las corridas 13 a 24 fueron propuestas por el diseño central compuesto (DCC) para la gasificación de aire real, ambos diseños incluyen temperatura y la equivalencia de RE_m .

Los rangos de la composición volumétrica en el DBB son de 2.3 – 11.5% para H_2 , 6.2 – 20.3% para CO, 1.3 – 6.1% para CH_4 , y 16.8 – 31.8% para CO_2 . Los rangos para el DCC son 2.3 – 9.1% for H_2 , 6.2 – 12.8% para CO, 1.3 – 4.1% para CH_4 , y 16.8 – 20.1% para CO_2 . El PCI va desde 1.78 – 8.00 MJ/Nm³ para el DBB y 1.78 – 5.74 MJ/Nm³ para el DCC. Estos datos de poder calorífico y composición de gas de síntesis son similares a los obtenidos para gasificación de biomasa similar en otros sistemas de gasificación reportador en la literatura [163-165].

Tabla 7.12. Composición de gas de síntesis del diseño Box Behnken y el diseño Central Compuesto.

Diseño	exp	Condiciones de operación				Gas de síntesis (vol%)				
		Temp (°C)	RE_m	RE	O_2 (vol%)	H_2	CO	CH_4	CO_2	PCI (MJ/m ³)
Puntos DBB (Diseño Box-Behnken)	1	630	0.25	-	40	4.1	14.1	2.3	31.6	3.51
	2	617	0.1	-	30	3.3	10.0	1.8	26.0	2.74
	3	625	0.4	-	30	3.5	10.7	1.9	25.8	2.87
	4	708	0.25	-	30	7.1	14.5	3.3	23.8	4.85
	5	730	0.4	-	40	6.6	16.6	3.4	31.8	5.54
	6	709	0.25	-	30	7.6	15.4	2.8	25.7	4.90
	7	702	0.1	-	40	8.5	19.0	4.4	27.1	6.25
	8	790	0.4	-	30	8.2	13.7	3.5	23.5	5.02
	9	790	0.1	-	30	11.5	18.9	5.3	22.1	7.33
	10	800	0.25	-	40	11.0	20.3	6.1	26.4	8.00
	11	690	0.25	-	30	4.8	10.4	2.4	24.0	3.61
	12	700	0.25	-	30	6.5	13.0	2.6	24.5	4.34
Puntos del diseño traslapado	13	620	0.25	0.3	21	2.3	7.7	1.5	19.8	2.03
	14	700	0.4	0.48	21	2.9	6.2	1.3	18.2	1.78
	15	705	0.1	0.12	21	8.4	15.3	4.1	20.1	5.67
	16	785	0.25	0.3	21	8.6	8.6	1.9	16.8	3.07
Puntos DCC (Diseño Compuesto Central)	17	600	0.4	0.48	21	2.1	5.9	1.1	20.0	1.59
	18	699	0.25	0.3	21	6.4	11.5	2.8	18.8	4.35
	19	710	0.25	0.3	21	6.0	9.4	2.3	18.2	3.47
	20	610	0.1	0.12	21	2.9	7.2	1.4	19.6	2.04
	21	683	0.25	0.30	21	4.6	9.4	2.2	19.7	3.11
	22	800	0.4	0.48	21	6.2	7.1	1.7	18.0	2.65
	23	721	0.25	0.30	21	5.5	12.8	3.3	18.8	4.54
	24	800	0.1	0.12	21	9.1	12.1	3.2	18.7	5.74

El gas producido basado en los diseños DBB y DCC fue estadísticamente analizado para construir los modelos de predicción usando el análisis de varianza (ANOVA) como se muestra en la tabla 7.11. Cada modelo fue seleccionado con el polinomio de más alto orden, con el fin de ajustar la R^2 lo mejor posible. Así, el modelo cuadrático fue elegido para H_2 , para CH_4 , CO_2 y PCI hay una interacción de dos factores en el modelo aplicado, y para el CO es solamente utilizado un modelo lineal. Usualmente, un modelo de regresión con un valor P menos de 0.05 es considerado significativo, lo cual indica que solo existe un nivel de confianza de 95 %. Todos los modelos para cada variable obtuvieron un valor menor a 0.0001. También. El efecto de cada término sobre la respuesta fue evaluado con valores de P menores a 0.05. Excepto por la magnitud del PCI, los términos de temperatura y RE_m de los modelos fueron altamente correlacionados con la producción de las especies del gas de síntesis, mientras que la concentración de oxígeno del agente gasificante fue significativamente correlacionada con las variables dependientes con un valor de P menor a 0.01. La R^2 y su ajuste fueron usadas para evaluar el modelo. Es conocido que la R^2 incrementa al incluir variables independientes, mientras que el ajuste de R^2 incrementa con la eliminación de variables insignificantes. Debido a que el modelo será usado para las predicciones de los productos, el R^2 fue usado para evaluar la regresión de los modelos. Ya que las diferencias entre el R^2 ajustado y el R^2 predicho son menos de 10% en todos los modelos excepto en H_2 , éstos pueden ser usados para navegar en el espacio de diseño. Sin embargo, incluso el modelo de regresión del H_2 estará en aceptable concordancia para ser usado en las predicciones siempre y cuando haya una diferencia menor a 20% [166].

Los coeficientes de regresión resultantes para H_2 , CO, CH_4 , CO_2 , y el PCI se encuentran en la tabla 7.13. Los valores P son útiles para comparar el impacto relativo de cada variable sobre la respuesta final, mientras que el coeficiente resultante de la sumatoria de los cuadrados son los términos reales que predicen la respuesta de los productos. Las condiciones de operación con mayor influencia por temperatura fueron el H_2 , CH_4 y el PCI, y para concentración de oxígeno el CO y CO_2 .

Tabla 7.13. Validación del modelo para los modelos de superficie de respuesta usando ANOVA.

Término	H ₂		CO		CH ₄		CO ₂		LHV	
	$\sum X^2$	Valor p	$\sum X^2$	Valor p	$\sum X^2$	Valor p	$\sum X^2$	Valor p	$\sum X^2$	Valor p
Modelo	143.52	0.0000	310.86	0.0000	31.18	0.0000	403.44	0.0000	54.97	0.0000
A-Temp	93.93	0.0000	56.51	0.0013	15.37	0.0000	28.43	0.0000	27.89	0.0584
B-ER	14.41	0.0011	42.41	0.0042	3.93	0.0019	6.54	0.0039	4.64	0.0064
C-O ₂	10.42	0.0036	199.33	0.0000	7.01	0.0001	375.99	0.0000	12.57	0.0000
AB	4.30	0.0412			1.11	0.0690	0.013	0.8839	3.22	0.0191
AC	3.98	0.0485			3.72	0.0024	4.53	0.0130	3.25	0.0187
BC	0.064	0.7876			0.014	0.8318	13.45	0.0002	0.17	0.5573
A ²	1.42	0.2181								
B ²	0.33	0.5416								
C ²	0.92	0.3164								
Residual	11.92		81.26		4.99		10.01		8.17	
Cor Total	155.45		392.12		36.17		413.45		63.14	
R ²	92%		79%		86%		98%		87%	
Adj R ²	87%		76%		81%		96%		82%	
Pre R ²	74%		70%		71%		95%		76%	

7.3.2. Efectos de las condiciones de operación

7.3.2.1. Efectos de condiciones de operación para producción de H₂

Las gráficas de superficie de respuesta para la producción de H₂ con las variables independientes (ER_m y temperatura) son presentadas con diferentes concentraciones de oxígeno en la mezcla del aire, como se muestra en las Figuras 7.24 (a) a (c). Como se había discutido, el incremento de la producción de H₂ es en términos lineales dependiente de la temperatura (A=3.6) y oxígeno (b=0.97), mientras que para su disminución se encuentra en función de la RE (B=-1.2). De la correlación empírica, el valor más alto de producción fue de 13.0 % a 790°C, RE_m=0.1 con 40% de oxígeno en la mezcla del agente gasificante. El efecto directamente proporcional de incrementar temperatura e H₂ puede ser explicado por la reacción endotérmica agua-gas (C+H₂O ↔ CO+H₂) que es favorecida en temperaturas altas. Además, los hidrocarburos pesados en altas temperaturas producen H₂ por la reacción de carbonización (C_nH_m → nC+m/2H₂), la cual ayuda a reducir la cantidad de alquitrán

conforme la temperatura se eleva. El hecho, de encontrarse un máximo de H_2 para un bajo RE_m, muestra la poca interacción de este término respecto a la producción, por lo tanto, el aumentar la cantidad de agente gasificante no resultará en un incremento sustancioso de producción de H_2 . El contenido de agua en la producción de alquitrán también ayuda en la formación de H_2 . La Figura 7.24 (d) muestra los valores de la respuesta de los datos experimentales vs los calculados del modelo de regresión. Los valores fueron colocados cerca de la línea recta, lo cual indica si el modelo se encuentra cercano a los valores reales.

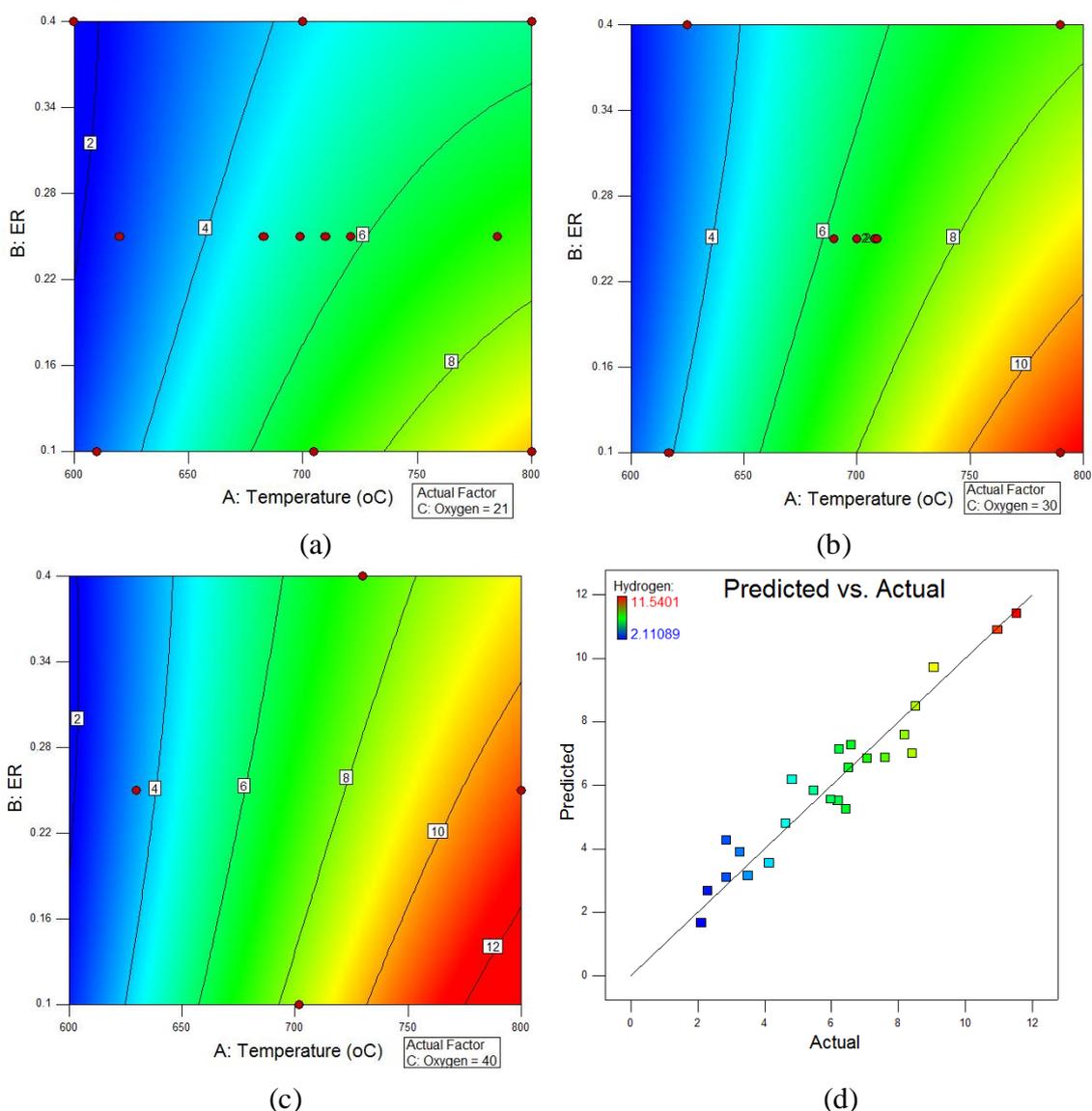


Figura 7.24. Superficie de respuesta y los efectos de las condiciones de operación sobre la producción de H_2 : (a) 21% oxígeno (b) 30% oxígeno, (c) 40% oxígeno, y (d) gráfica de predicción vs experimental.

7.3.2.2. Efectos de las condiciones de operación para producción de CO y CO₂

Tanto la producción de CO como de CO₂ fueron afectados principalmente por la concentración de oxígeno en la mezcla del agente gasificante ($C = 4.12$ para CO, y $C = 5.74$ para CO₂), y en segundo lugar la condición de temperatura. De hecho, el efecto de la temperatura provoca que cuando se incrementa su magnitud se incrementa la producción de CO ($A = 2.42$) y a su vez, se reduce el CO₂ ($A = - 1.92$). Conforme aumenta la concentración de oxígeno, la reacción exotérmica de oxidación del carbón ($C + O_2 \rightarrow CO_2$; $C + 1/2O_2 \rightarrow CO$) se hace predominante en el proceso, lo cual lleva a una mayor producción de CO y CO₂ tal como se muestra en las Figuras 7.25 y 7.26. La composición del CO varía en un rango de 5.9 - 15.3% para una RE estequiométrica, de 10.4 - 18.9% con una concentración de oxígeno de 30%, y desde 14.1 - 20.1% para una concentración de oxígeno de 40%, mientras que para el CO₂ comienza en 16.8 - 20.1%, 22.1- 26% y 26.4- 31.8% para las mismas variaciones respectivamente. En general, más CO₂ es producido comparado con el CO conforme la temperatura aumente de 600 a 800°C donde las reacciones de oxidación son favorecidas. Así, la relación CO/CO₂ es obtenida menor a 1, para la mayoría del amplio rango de las condiciones de operación. Las tendencias de esta razón han sido estudiadas en trabajos previos de enriquecimiento de aire en la gasificación, con temperaturas de hasta 950°C [167]. Entonces, la producción de CO/CO₂ también tiene relación cuando incrementa la cantidad de H₂, principalmente por la conjunción de la reacción de Boudouard ($C + CO_2 \rightarrow 2CO$), y la reacción agua-gas ($C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$). La temperatura también tiene efecto en la reacción de reversa de cambio de agua-gas ($CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$) [168] y la reacción de CO₂ con alquitrán ($Alquitrán + CO_2 \leftrightarrow xCO + zH_2$) contribuye a una mayor formación de CO [169]. Las razones de H/C y O/C del tipo de biomasa afectan en la formación de especies del gas de síntesis, es decir, en bajos contenidos de hidrógeno y oxígeno en el combustible. Esto se explica más claro bajo la siguiente comparación: Para la gasificación de aire de astillas de madera con H/C (1.72) y O/C (0.74) se producen altos valores de H₂ (14%) y CO (25%) en 800°C, mientras que para los residuos de granja vacuna procesada se tiene H/C (0.91) y O/C (0.56) produciendo 9% de H₂ y 12% de CO en la misma temperatura de 800°C.

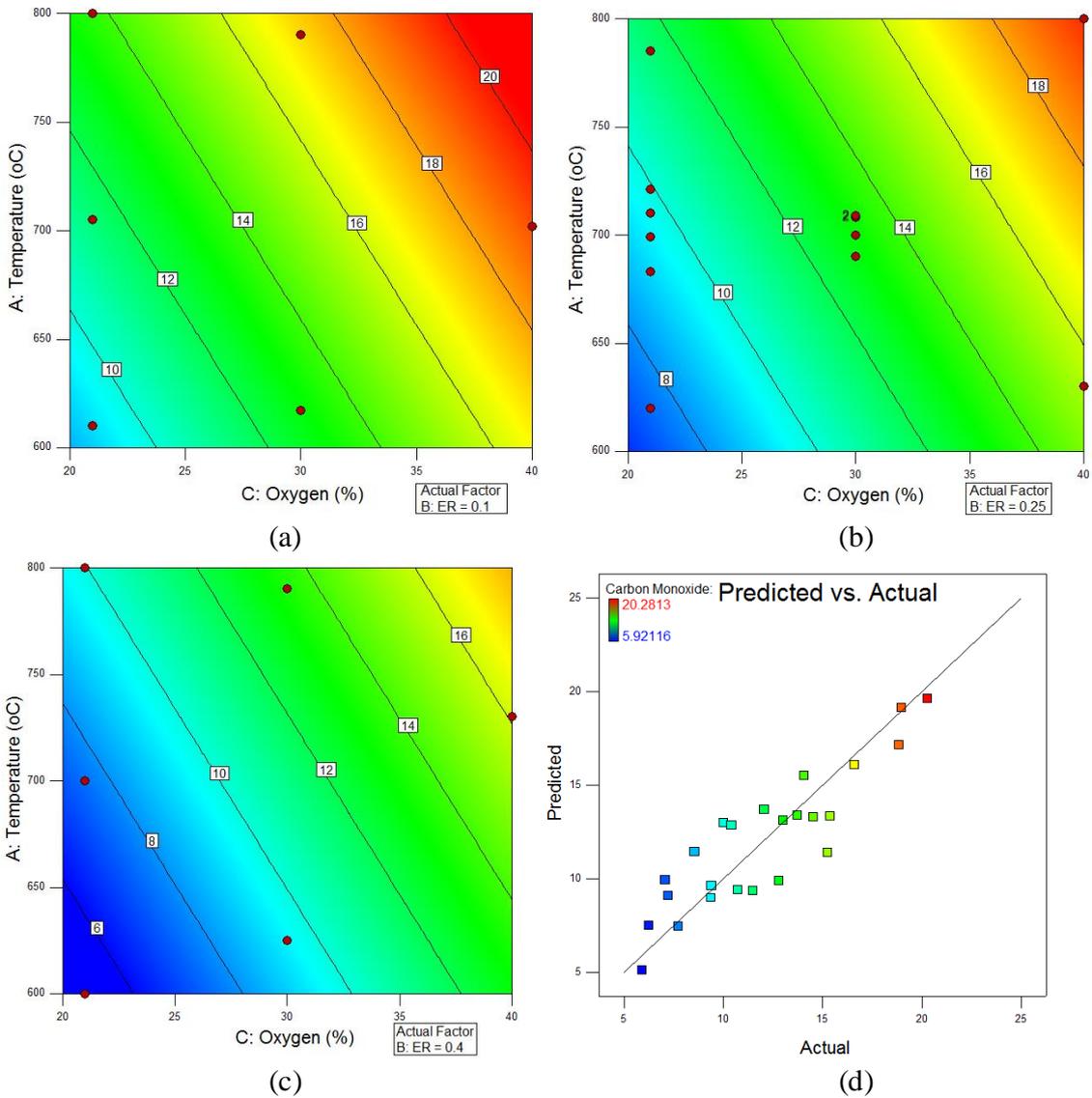


Figura 7.25. La superficie de respuesta y los efectos de las condiciones de operación sobre la producción de CO (a) 21% oxígeno (b) 30% oxígeno, (c) 40% oxígeno, y (d) gráfica de CO experimental vs calculada.

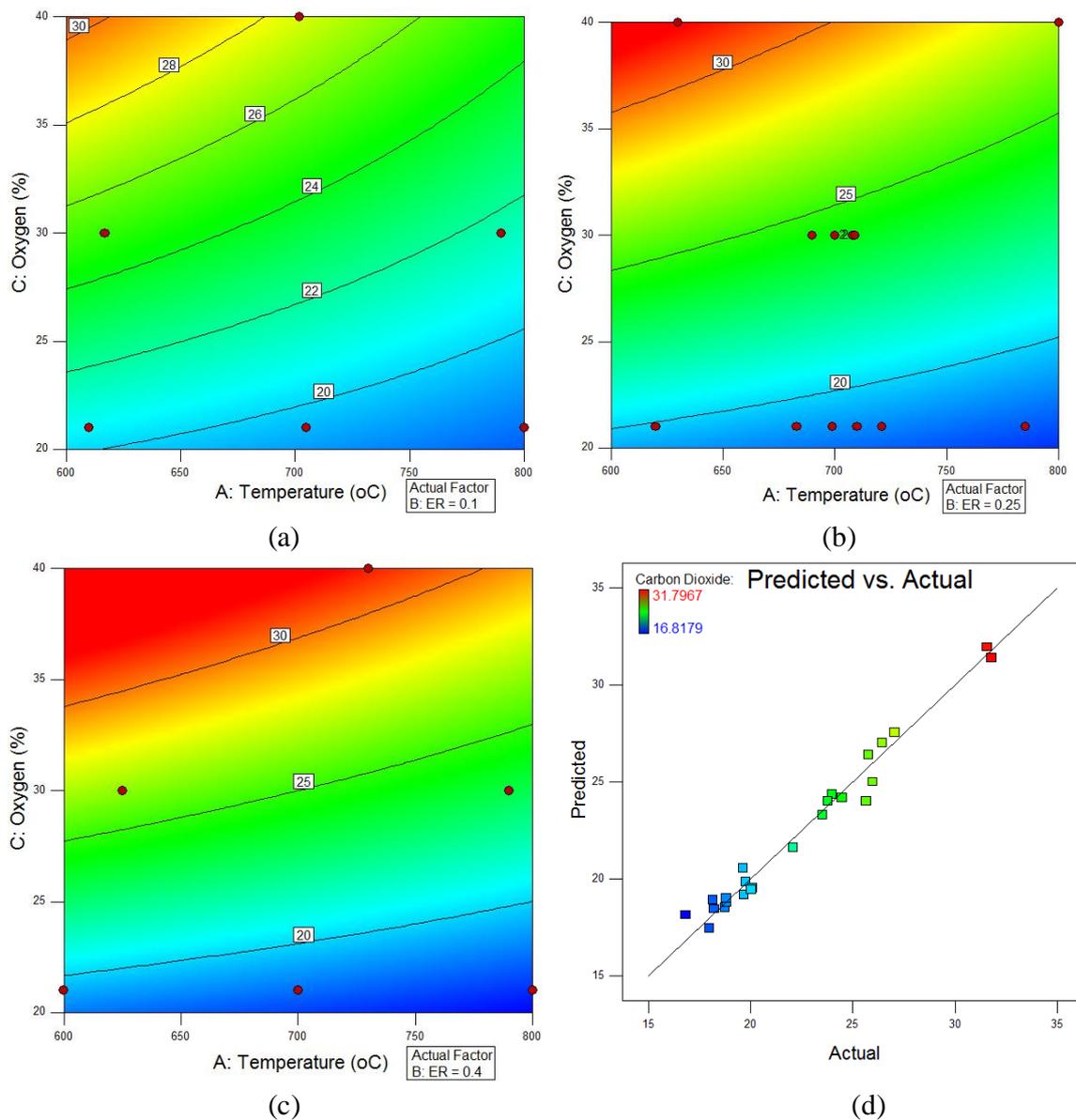


Figura 7.26. La superficie de respuesta y los efectos de las condiciones de operación sobre la producción de CO₂ (a) 21% oxígeno (b) 30% oxígeno, (c) 40% oxígeno, y (d) gráfica de CO₂ experimental vs calculada.

7.3.2.3. Efectos de condiciones de operación para producción de PCI

El poder calorífico inferior (PCI) fue calculado con la composición del gas de síntesis considerando CO, CH₄ y H₂. Las gráficas de respuesta de este mismo son

mostradas en la Figura 7.27, teniendo rangos de 1.59 a 5.74 MJ/Nm³ para gasificación con aire y de 2.74 a 8 MJ/Nm³ para una mezcla enriquecida. Los valores más altos de PCI registrados en los experimentos (próximos a 8 MJ/Nm³) fueron en las condiciones de operación de 800°C, RE_m=0.25 y concentración de oxígeno de 40%.

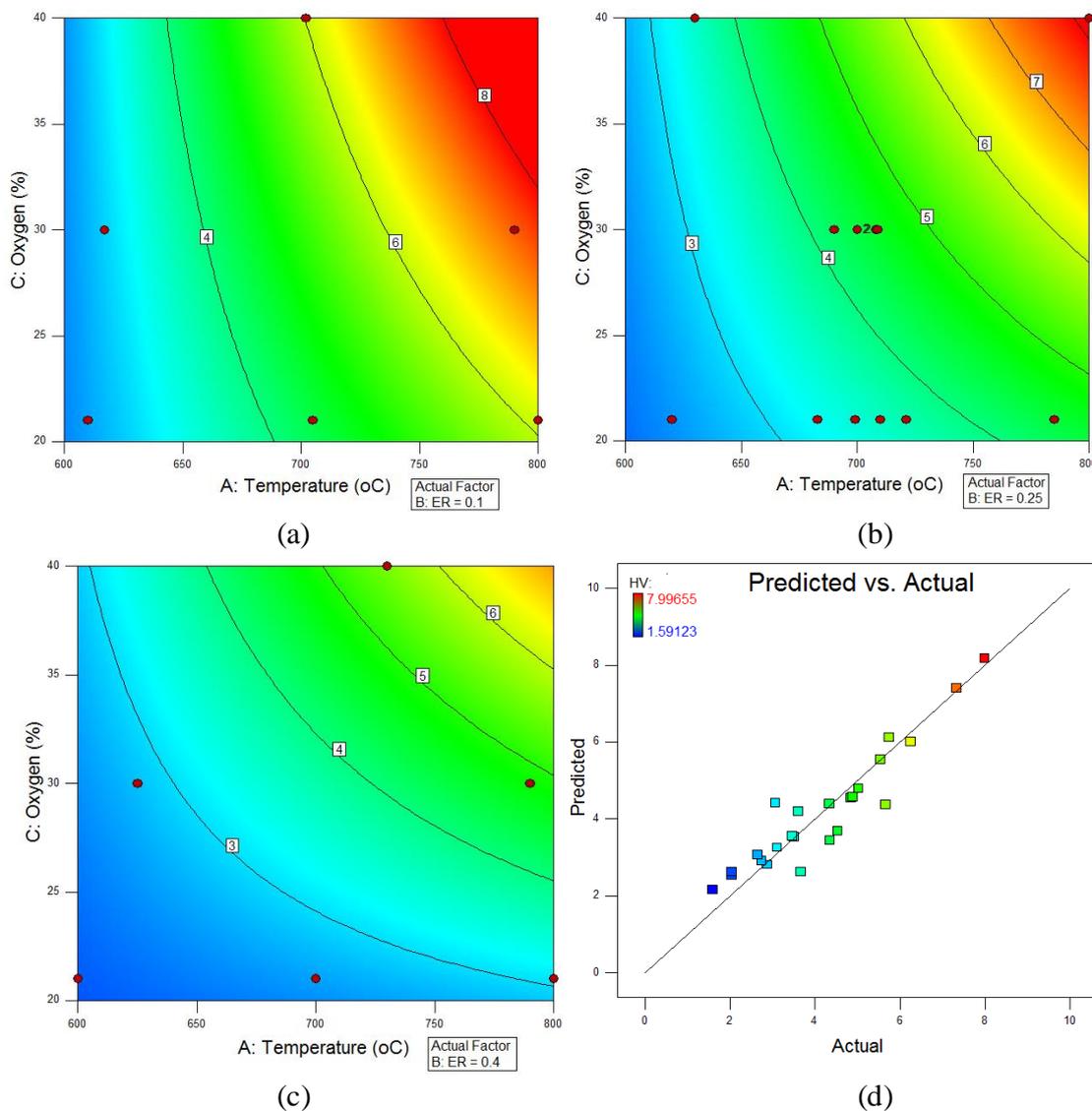


Figura 7.27. Gráficas de superficie de respuesta y los efectos de la razón de equivalencia sobre el PCI: (a) RE=0.1, (b) RE=0.25, (c) RE=0.4, y (d) resultados experimentales vs resultados calculados.

Dentro del rango de operación, las condiciones óptimas para el mejor PCI es en 800°C, RE=0.1 y concentración de oxígeno 40%, obteniendo un valor de hasta 9.3 MJ/Nm³. Las variables que más impactan son la temperatura (A=1.9) y la concentración de oxígeno (C=1.04), las cuales tienen una relación y tendencia muy similar a la producción de CH₄. Efectivamente, tanto la correlación empírica del PCI como el de CH₄ son ajustadas para un modelo con interacción de 2 factores. El incremento de estos valores por temperatura es una tendencia opuesta al equilibrio químico. Esto puede ser debido a la reacción endotérmica ($pC_xH_y \rightarrow qC_nH_m + rH_2$) que incluye el craqueo del alquitrán que usualmente no es considerado en los modelos termodinámicos, esto genera incremento en la producción de los hidrocarburos ligeros tales como el eteno y acetileno. Sin embargo, resultados similares fueron reportados para la gasificación de estiércol vacuno con aire [170] y mezcla de aire-vapor [171]. También se concluye que una mayor concentración de oxígeno ayuda a romper las moléculas con altas temperaturas en reacciones endotérmicas.

7.3.3. Eficiencia de gas frío y conversión de carbón

Ambas eficiencias fueron calculadas para todo el rango operativo de temperaturas, RE_m y concentración de oxígeno, la tabla 7.14 resume los resultados en diferentes pruebas experimentales elegidas aleatoriamente. La eficiencia de gas frío del gasificador es afectada en mayor medida por la temperatura, con rango de 18 a 34 % para 600°C, 40 a 45 % para 700°C y 46 a 63 para 800°C. Una gran producción de H₂, CO y CH₄ en condiciones altas de temperatura causa el incremento en la eficiencia, y el incremento de la concentración de oxígeno también lleva significativos aumentos de la eficiencia (18 - 63%) para concentraciones de 21 a 40%. Aunque la eficiencia más alta fue encontrada para una RE_m de 0.25 en cada una de las temperaturas (600, 700 y 800 °C). Esto a su vez, se relaciona con una producción baja en el CO₂. Para el caso de la eficiencia de conversión de carbón, la variable de mayor efecto sobre la respuesta global es la RE_m, por ejemplo cuando se disminuye a 0.1 junto con la temperatura de 600°C, la eficiencia de conversión de carbón se reduce hasta 49%, siendo el punto más alto (95%) en temperatura de 800°C con RE_m =0.25. Las condiciones con poco oxígeno asemejan el proceso de pirólisis de tal manera que se produce mayor cantidad de bio-aceite y bio-carbono. Algunos trabajos reportados coinciden

con esta aseveración, ya que en unidades bajas de la razón de equivalencia pueden producir de 2 hasta 9.5% más veces de alquitrán [172,173]. Una temperatura menor de 700°C, no tiene la cantidad de energía suficiente para romper las moléculas de hidrocarburos pesados ($pC_xH_y \rightarrow qC_nH_m + rH_2$). Por lo tanto, esto resultará en eficiencias de conversión de carbón bajas.

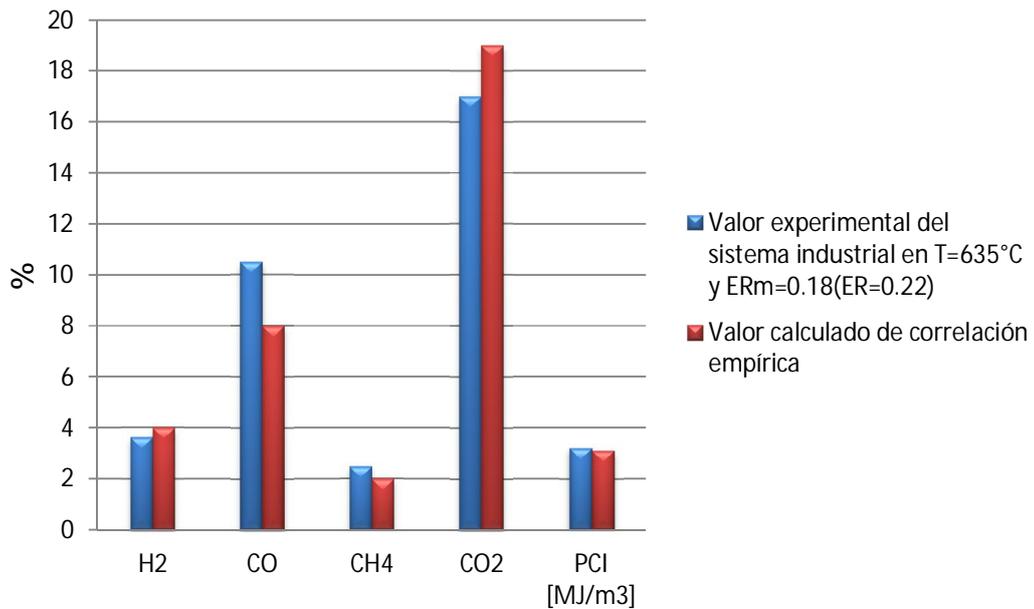
Tabla 7.14. Efectos de la condiciones de operación sobre la eficiencia de conversión de carbón y del gasificador

Exp	Temp [°C]	ERm	Oxígeno (vol%)	EGF (%)	$\eta_{cc}(\%)$
1	630	0.25	40	32	82
2	617	0.1	30	19	50
13	620	0.25	21	34	75
20	610	0.1	21	18	49
5	730	0.4	40	44	93
6	709	0.25	30	45	81
7	702	0.1	40	40	70
9	790	0.1	30	59	85
10	800	0.25	40	63	95
24	800	0.1	21	46	77

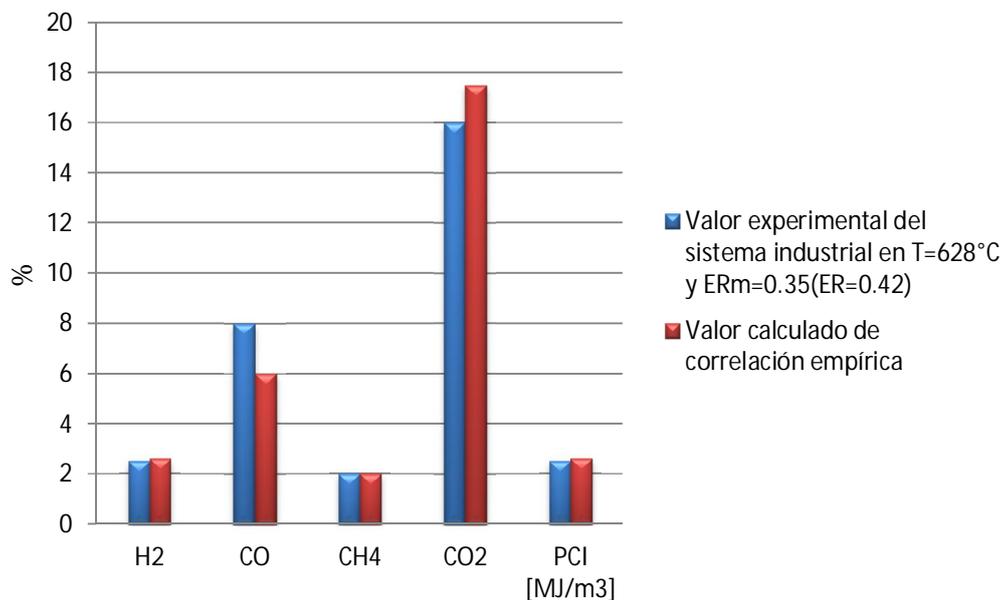
7.3.4. Aplicación de las ecuaciones empíricas del prototipo de laboratorio al sistema de gasificación escala industrial

El sistema de gasificación de lecho fluidizado con capacidad de 100 kW construido en la Universidad de Texas A&M fue usado para gasificar los residuos de estiércol vacuno, estos resultados son comparados con las correlaciones empíricas de los modelos estadísticos (DBB y DCC). Las composiciones del gas de síntesis en dos condiciones de operación distintas han sido comparadas y mostradas en la Figura 7.28. La desviación general tiene error de menos de 10% en cada predicción de H₂, CH₄, y LHV. Mientras que para los componentes de CO y CO₂ mostraron una diferencia máxima de 30%. Sin embargo, cuando la suma del CO y CO₂ son incluidos con todos los componentes del gas de síntesis, el error entre la predicción y los resultados experimentales se reduce a menos de 3%. Es posible que un equilibrio térmico no sea tan estable en el sistema de gasificación de laboratorio ya que algunas reacciones de gasificación secundarias no son contempladas en

el sistema de escala mayor. La razón es la activación constante de la resistencia para mantener una temperatura de gasificación constante en el prototipo de laboratorio, esto produce una mayor reacción de oxidación de carbono que a su vez producirá mayor cantidad de CO_2 .



(a)



(b)

Figura 7.28. Gasificación con aire del prototipo de escala industrial en diferentes condiciones de operación. Comparación de la composición de gas calculada vs mediciones experimentales: (a) $T=635^\circ\text{C}$ y $RE_m = 0.18$ (b) $T=628^\circ\text{C}$ y $RE_m = 0.35$.

7.4. Resultados del Método Multifactorial (Estudio de la cinética física de la pirólisis lenta de madera)

En esta sección se enlistan los resultados más importantes obtenidos del estudio experimental sobre la degradación térmica de la madera en ausencia de oxígeno, donde se pueda ver claramente las interacciones de los factores entre sí, y su impacto en el rendimiento de conversión de la biomasa mediante pirólisis lenta. Los resultados de los análisis proximal y elemental de la biomasa son mostrados en la tabla 7.15, incluyendo el valor del poder calorífico.

Tabla 7.15: Propiedades de la biomasa (residuos de madera)

Variable	Magnitud	Unidad
Poder calorífico superior	17431.55	kJ/kg
Contenido de humedad	11.91 ± 1.21	%
Materia volátil	86.36 ± 1.03	% en peso (base seca)
Carbón fijo	12.78 ± 1.81	
Ceniza	0.85 ± 0.06	
Carbono	48.32 ± 1.92	% en peso (base seca)
Hidrógeno	6.63 ± 0.30	
Nitrógeno	0.14 ± 0.07	
Azufre	0.32 ± 0.06	
Oxígeno	44.58 ± 2.54	

La tabla 7.16 muestra los resultados de 17 experimentos realizados para diferentes tipos de pelets, en ellos se tabulan los porcentajes de cada subproducto: la composición del carbono residual de la pirólisis, la fase acuosa compuesta por alquitrán y agua, así como el gas de síntesis producido, en promedio se tiene una disponibilidad energética de conversión (eficiencia) a partir de la biomasa original del 76.67 %, ya que los productos pueden ser utilizados para uso industrial como lo es el caso del gas de síntesis, para uso comercial como lo es el carbón vegetal, y en el caso del bio-combustible líquido se tiene que procesar químicamente para producir diésel verde y potencializar su disponibilidad energética. También la Figura 7.29 tiene el promedio de la descomposición de la biomasa por pirólisis

de pelets a diferentes tamaños de partículas, ya que la nomenclatura usada es *WS* para las partículas con diámetro menor a la malla 60 (0.25 mm), *WM* para diámetro de partículas entre malla 40 (0.4 mm) y malla 60, y *WL* para pelets fabricados con diámetros superiores a la malla 40.

Tabla 7.16. Resultados de experimentación solo con pelets

EXP	% BIO-CARBONO	% BIO-COMBUSTIBLE	% SYNGAS
1	27.77	13.15	26.97
2	29.46	13.82	26.03
3	31.14	9.83	33.2
4	27.94	10.33	31.22
5	29.2	10.17	30.43
6	36.61	24.88	24.06
7	33.91	27.01	22.46
8	35.5	26.31	23.35
9	29.91	10.56	46.3
10	29.12	10.85	44.54
11	28.59	11.49	46.03
12	36.04	12.66	23.16
13	33.24	12.89	24.24
14	35.95	11.17	25.79
15	38	10.13	24.38
16	45.95	12.32	13.69
17	46.95	11.65	14.8

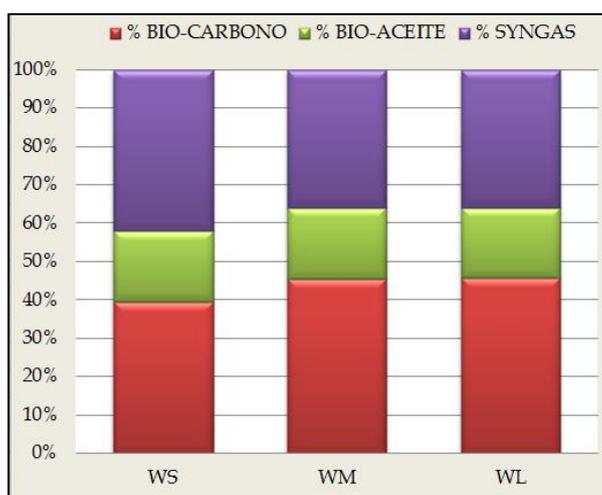


Figura 7.29. Porcentaje de transformación de pelets hechos con diferente tamaño de partícula.

Las Figuras 7.30 y 7.31 son generadas a través del software Minitab V14.0. En la primera se obtiene la variación en pérdida de peso del material inicial, donde se nota que es ligeramente mayor en el caso de los pelets fabricados con partículas de diámetro menor a 0.4 mm y mayor a 0.25 mm. Lo anterior, coincide con el diagrama de caja que muestra el máximo punto de conversión del mismo pelet etiquetado como WM. La Figura 7.31 es la conversión de los productos en promedio general después de la pirólisis con todos los pelets, teniendo como resultados de producción: 35.209 % sólido, 28.36% líquido y 27.1 % de gas.

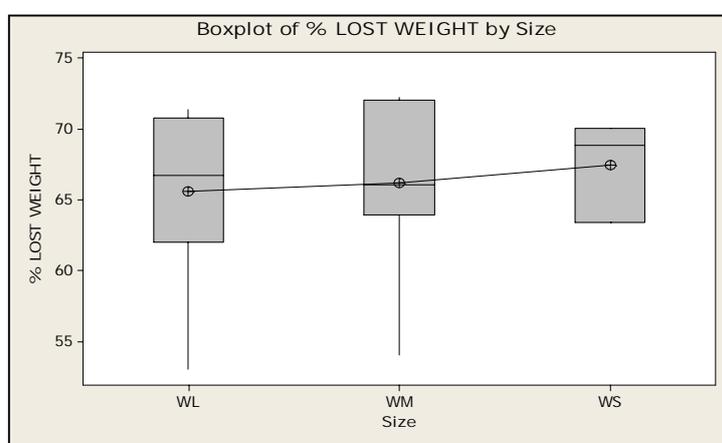


Figura 7.30. Diagrama de caja para pérdida de materia vs pelets.

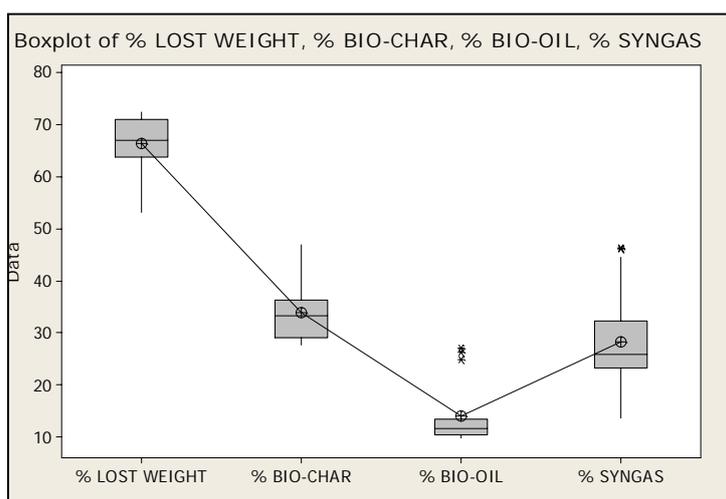


Figura 7.31. Diagrama de caja para pérdida de peso promedio y producción de sólidos, líquidos y gases para todos los pelets.

Los resultados promedio de la cromatografía de gases y análisis elementales de los productos sólidos y líquidos son presentados en la tabla 7.17. Se utiliza la relación de Channiwala [42] para calcular el poder calorífico superior del carbón residual y el bioaceite como sigue:

$$PCS = (0.3491*PC + 1.1783*PH + 0.1005*PS - 0.1034*PO - 0.0151*PN - 0.0211*CEN)$$

Las unidades de dicha correlación están en MJ/kg, y en donde PC es el porcentaje en peso (%p) del contenido de carbono en el combustible, PH es el contenido de hidrógeno del combustible en %p, PS es el contenido de azufre del combustible en %p, PO es el contenido de oxígeno del combustible en %p, PN es el contenido de nitrógeno del combustible en %p, y CEN es el contenido de ceniza en el combustible en %p.

La relación para calcular el poder calorífico del gas es descrita por:

$$PCI = (0.1263*CO + 0.358*CH_4 + 0.1079*H_2)$$

Las unidades están dadas en MJ/m³, y donde CO, CH₄ y H₂, son los porcentajes volumétricos del monóxido de carbono, metano e hidrógeno contenidos en el gas de síntesis. Sin embargo, en el caso de que aparecieran hidrocarburos de la familia C₂ para efectos prácticos se suman al metano, solo en el caso del cálculo del poder calorífico.

La Figura 7.32 (a) y (b) son imágenes del pirolizador utilizado, en estas imágenes se observa el reactor con y sin la resistencia respectivamente. El equipo es de la marca Parr, y cuenta con un sistema de control de velocidad en el agitador, así como monitoreo de temperaturas con dos termopares tipo K instalados en el centro y en la superficie. En la Figura 7.32 (c) se observa la máquina universal utilizada para la fabricación de briquetas de biomasa.

Tabla 7.17. Contenido energético de los productos

Bio-carbón					
C	H	O	N	S	PCS
[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	MJ/kg
72.553	3.529	23.00	0.5813	0.3361	25.730
Bio-combustible líquido					
C	H	O	N	S	PCS
[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	MJ/kg
66.545	9.465	21.14	2.6343	0.206	22.662
Gas de síntesis					
H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	PCI	
[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	MJ/Nm ³
14.5484	9.0879	21.3795	15.07	8.314	

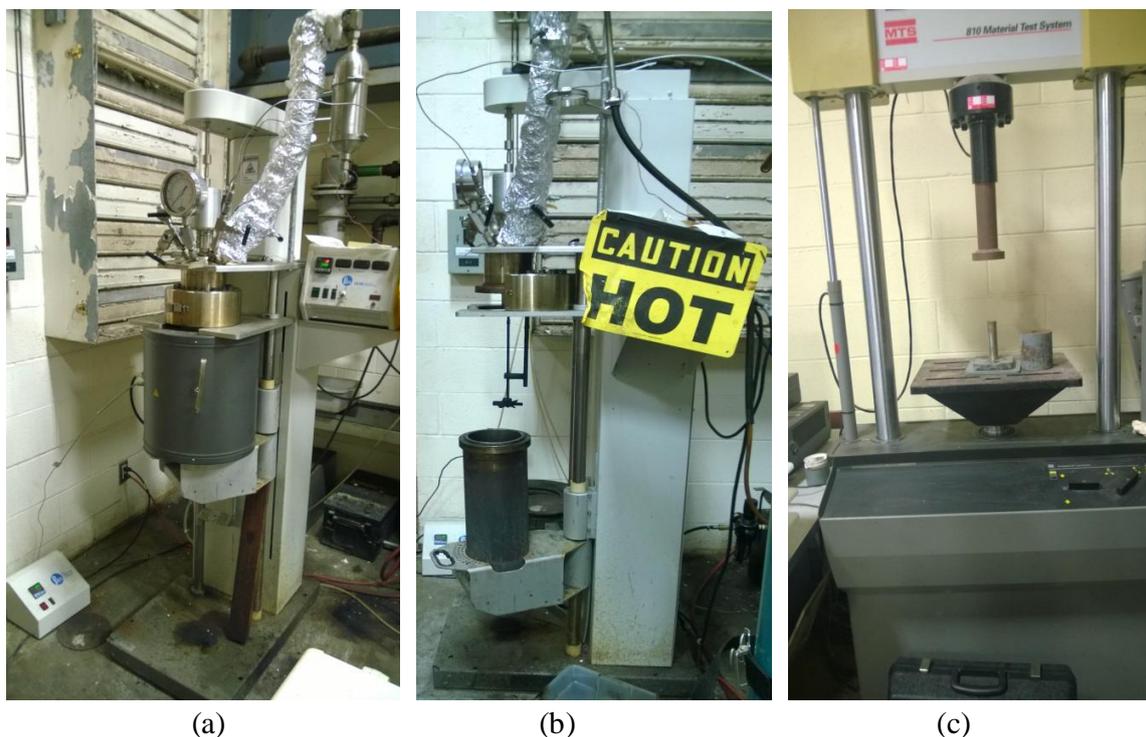


Figura 7.32. Equipos de experimentación de pirólisis y fabricación de pelets

El consumo de masa y la devolatilización dentro del reactor de pirólisis fue estudiado, para diversas presentaciones de la biomasa, la Figura 7.33 (a) es una imagen de la biomasa después de haber sido pirolizada en su forma original, y en la 7.33 (b) se observan algunas briquetas completamente carbonizadas después de haber pasado por la pirólisis lenta.

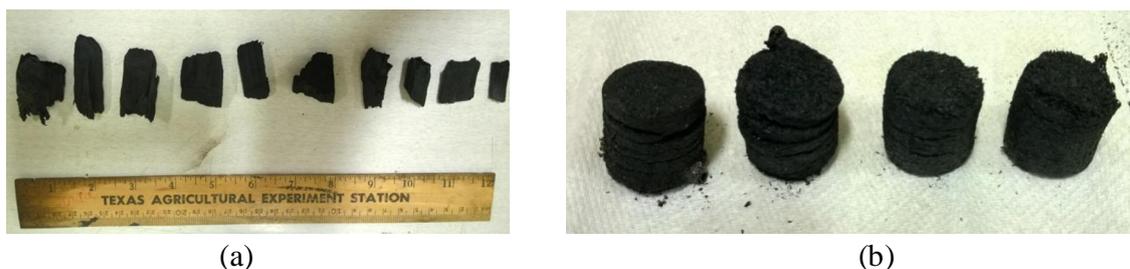


Figura 7.33. Residuos sólidos después de ser pirolizados: (a) astillas de madera y (b) pelets.

En la Figura 7.34 (a) se presenta la biomasa molida después de haber sido pirolizada, además el 7.34 (b) muestra los residuos líquidos obtenidos en la misma pirólisis, se observa claramente dos fases, en la parte inferior es solo agua contenida en la biomasa, y en la parte superior el aceite donde se encuentran algunos hidrocarburos condensables los cual se catalizan para tener un bio-combustible útil (diésel verde), sin embargo, aún el proceso sigue teniendo un costo alto, y no se ha explotado esta alternativa para la generación de bio-combustibles líquidos.



Figura 7.34. Productos de la pirólisis lenta de astillas de madera: (a) sólidos y (b) mezcla de aceite y agua.

El sistema de colección de muestra de gas de síntesis es ubicado después del condensado donde se atrapan los gases condensables, tanto el vapor de agua como hidrocarburos ligeros dispuestos en forma de aceite. Se utiliza una bolsa TEDLAR con una capacidad de recolección de 3 litros para la recolección de muestras que inmediatamente después son analizadas en el cromatógrafo de gases SRI. Estas bolsas son reutilizables con previa extracción del gas a través de una bomba de vacío, las imágenes son exhibidas en la Figura 7.35.



Figura 7.35. Sistema de colección de muestras de gas de síntesis (a) ubicación y (b) bolsa TEDLAR de 3 litros.

La tabla 7.18 contiene los resultados de todos los experimentos realizados mediante el diseño multifactorial, resultan ser 27 donde la temperatura se mantiene respectivamente en 400, 500 y 600°C, la forma de la biomasa son: las virutas de madera como se recibió, pelet y polvo de biomasa y en el caso del tiempo los tres niveles fueron 15, 30 y 60 minutos, estos datos fueron importantes para conocer la cinética física de consumo de la biomasa, en función del tiempo y temperatura.

Tabla 7.18. Distribución de productos (sólido, gas, aceite y agua)

Exp. No.	T(°C)	Forma	Tiempo [°C]	Ysól (%)	Yaceite (%)	Yagua (%)	Ygas (%)	
1	400	Virutas de madera	15	38	10.13	13.745	24.38	
2			30	38	12.38	12.935	23.75	
3			60	51.52	10.88	16.59	4.42	
4		Pelet	15	45.95	12.32	14.02	13.69	
5			30	36.97	11.17	13.035	25.79	
6			60	33.24	12.89	14.815	24.24	
7			Biomasa pulverizada	15	46.38	11.65	13.585	14.8
8				30	39.66	12.18	14.25	19.66
9				60	36.64	12.66	13.77	23.16
10	500	Virutas de madera	15	29.2	10.17	15.1	30.43	
11			30	35.5	16.31	12.42	23.35	
12			60	45.55	11.55	13.48	15.94	
13		Pelet	15	27.94	10.33	15.255	31.22	
14			30	36.61	14.88	12.225	24.06	
15			60	28.59	11.49	6.945	46.03	
16			Biomasa pulverizada	15	42.59	10.02	11.69	24.01
17				30	37.23	11.76	13.73	23.55
18				60	35.89	11.74	13.7	24.97
19	600	Virutas de madera	15	29.46	13.82	15.345	26.03	
20			30	31.51	11.7	16.91	22.97	
21			60	34.79	16.93	17.59	13.1	
22		Pelet	15	27.77	13.15	16.055	26.97	
23			30	33.91	17.01	13.31	22.46	
24			60	29.12	10.85	7.745	44.54	
25			Biomasa pulverizada	15	31.14	9.83	12.915	33.2
26				30	38.89	11.04	8.17	33.73
27				60	29.91	10.56	14.535	30.46

El conjunto de Figuras 7.36 a 7.38 son la interacción entre todas las variables combinadas, de tal manera que sea más sencillo identificar el efecto de cada parámetro respecto a la producción de las tres clases de productos: biocarbón, bioaceite o gas de síntesis. La mayor producción de carbón residual es simplemente a través de las virutas de madera en su forma original, alcanzando un valor máximo de 58 % en peso a unas condiciones de temperatura de 400°C y durante 60 min de exposición, teniendo en promedio un poder calorífico cercano a los 30 MJ/m³, de acuerdo a pruebas realizadas a través de la bomba de calorimetría.

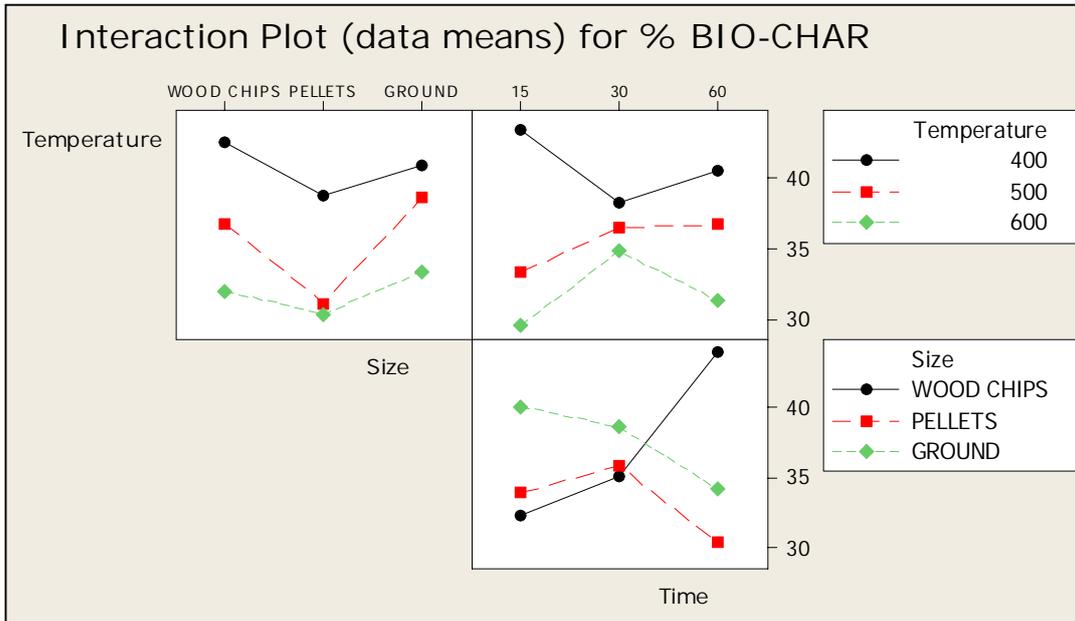


Figura 7.36: Interacción de todos los factores con sus niveles en la producción de Bio-carbón.

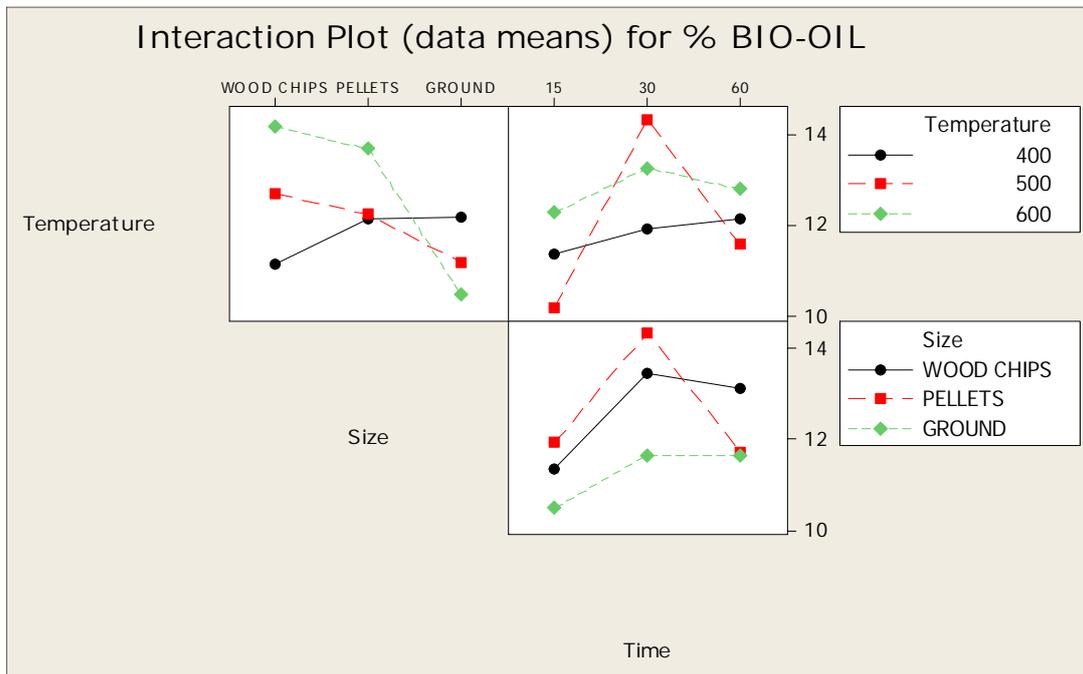


Figura 7.37. Interacción de todos los factores con sus niveles en la producción de Bio-aceite.

En el caso de producción de bio-combustible líquido, la mejor producción sería a una temperatura de pirólisis de 500 °C, con tiempo de residencia de 30 minutos y siendo los

pelets la mejor opción de utilizar. El rango de valores que se alcanza es de entre 10 y 15 % de producción, relativamente poco, pero que sin duda representa un gran aporte energético si se puede mejorar para la producción de diésel verde, sumándose como una materia prima más para la investigación en este campo, aunque aún resulta ser un proceso costoso para mejorar su propiedades.

Para la obtención de gas de síntesis, los mejores rendimientos podrían ser a temperatura de 500 °C y tiempos de 60 minutos, encontrando ligeramente mejor a los pelets solo en un par de experimentos, pero que si se tiene la biomasa triturada, es la opción que podríamos recomendar, ya que las diferencias son mínimas en producción respecto a los pelets (menor de 2%). Los niveles de producción más altos llegan a ser de hasta 35 %. En este caso, el tiempo de residencia hace buena concordancia, ya que brinda el tiempo suficiente para la devolatilización de la biomasa, provocando que la mayor parte del carbón fijo y cenizas permanezcan en la parte sólida, causando que el gas producido alcance demasiado poder calorífico, de hasta 8 MJ/m³, sacrificando el carbón residual que se quedará con mucho menor contenido energético.

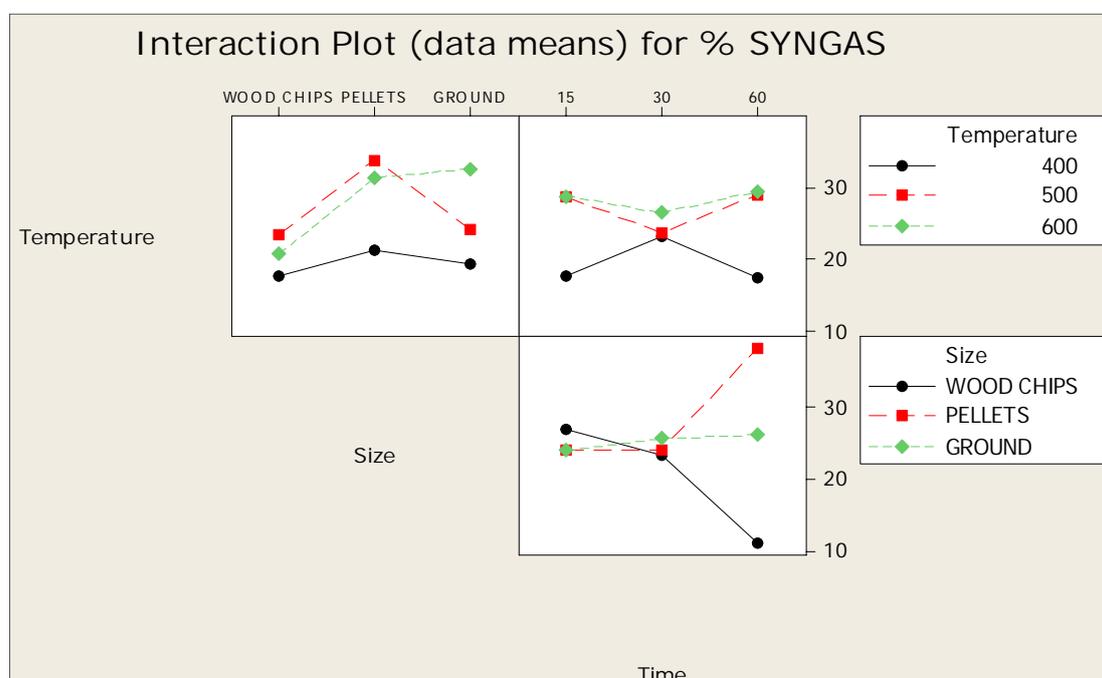


Figura 7.38. Interacción de todos los factores con sus niveles en la producción de gas de síntesis

Con los datos de la tabla 7.17 se hace realiza una regresión lineal en función de dos variables independientes tales como lo son la temperatura y el tiempo de residencia, con el objetivo de conocer la pérdida de peso de los pelets, eso permitirá obtener una función del consumo de la materia, aunque después se puedan correlacionar los porcentajes de transformación de la biomasa. La gráfica de los residuales es la Figura 7.39, y la ecuación de consumo es la siguiente:

$$\%_{p\acute{e}rdida\ de\ masa} = 42.2 - 0.01 * tiempo + 0.0443 * temperatura$$

Donde las unidades de tiempo están en minutos y de temperatura en °C.

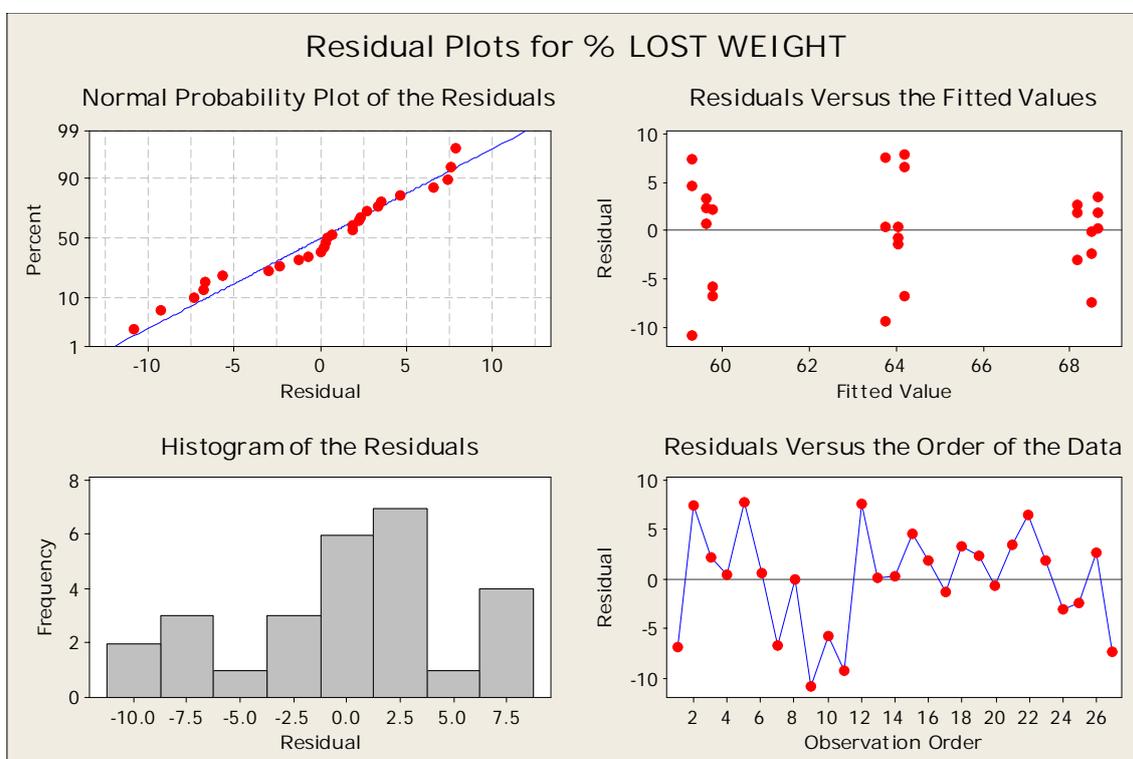
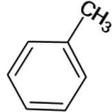
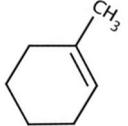
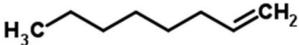
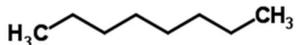
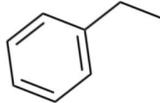
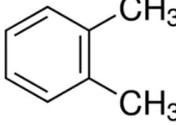
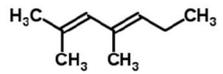
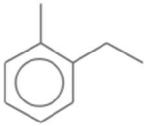
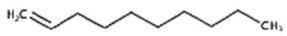
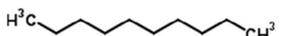
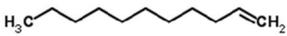
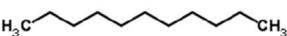
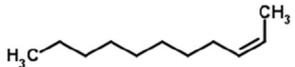
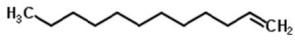
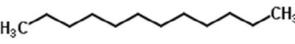
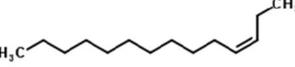
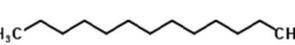
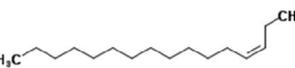
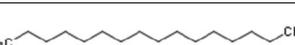
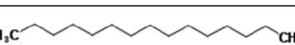
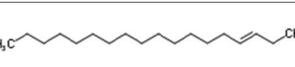
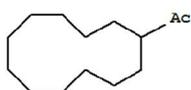
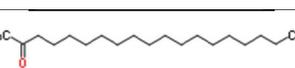


Figura 7.39. Gráfica de residuales del modelo de regresión lineal de pérdida de masa de los pelets

Al hacer un análisis por espectrometría de masas, se obtienen los compuestos orgánicos identificados en la tabla 7.19. Fueron filtrados solamente 25 elemento, ya que la mayoría de ellos se encuentran en porcentajes de menos de 0.1%, y se puede descartar su presencia en el aceite. Los elementos con mayor porcentaje contenido son; el tolueno, octeno, noneno, nonadecano, sin embargo, tienen aparición, moléculas de hidrocarburos poliaromáticos, parafinas y compuestos cíclicos de 1 hasta 4 anillos.

Tabla 7.19. Compuestos identificados en el análisis por espectrometría de masas

#	Retención (min)	Compuesto identificado	PM (kg/kmol)	Fórmula condensada	Estructura química
1	4.793	Tolueno	92	C_7H_8	
2	4.896	1-metil-cyclohexano	96.170	C_7H_{12}	
3	5.637	1-Octeno	112.21	C_8H_{16}	
4	5.956	Octano	114.22	C_8H_{18}	
5	8.243	Etil-benceno	106	C_8H_{10}	
6	9.489	o-Xileno	106.16	C_8H_{10}	
7	9.56	1-Noneno	126.23	C_9H_{18}	
8	9.911	Nonano	128.25	C_9H_{20}	
9	10.416	2,4-dimetil-2,4-heptadieno,	124.22	C_9H_{16}	
10	12.875	1-etil-2-metil-benceno	120.19	C_9H_{12}	
11	13.482	1-Deceno	140.26	$C_{10}H_{20}$	
12	13.811	Decano	142.28	$C_{10}H_{22}$	
13	17.087	1-Undeceno	154.29	$C_{11}H_{22}$	
14	17.383	Undecano	156.3	$C_{11}H_{24}$	

15	17.549	2-Undeceno, (Z)-	154.29	$C_{11}H_{22}$	
16	20.393	1-Dodeceno	168.31	$C_{12}H_{24}$	
17	20.661	Dodecano	170.33	$C_{12}H_{26}$	
18	23.457	3-Tetradeceno, (Z)-	196.37	$C_{14}H_{28}$	
19	23.7	Tridecano	184.36	$C_{13}H_{28}$	
20	26.319	3-Hexadeceno, (Z)-	224.42	$C_{16}H_{32}$	
21	26.54	Hexadecano	226.44	$C_{16}H_{34}$	
22	29.214	Pentadecano	212.41	$C_{15}H_{32}$	
23	33.96	3-Octadeceno, (E)-	252.47	$C_{18}H_{36}$	
24	42,286	1-cyclododecil- Etanona,	210.35	$C_{14}H_{26}O$	
25	42.668	2- Nonadecanona	282.5	$C_{19}H_{38}O$	

7.5. Resultados del modelo acoplado de simulación

El primer caso de estudio consiste en una cámara de combustión cónica tipo tambor con un flujo premezclado de metano y aire, el esquema es presentado en la figura 7.40. Sin embargo, para comprobación de la funcionalidad de la herramienta y tomando en cuenta que el tiempo de cómputo sería mucho mayor considerando tres dimensiones, solo se toma en cuenta en el plano central un análisis bidimensional.

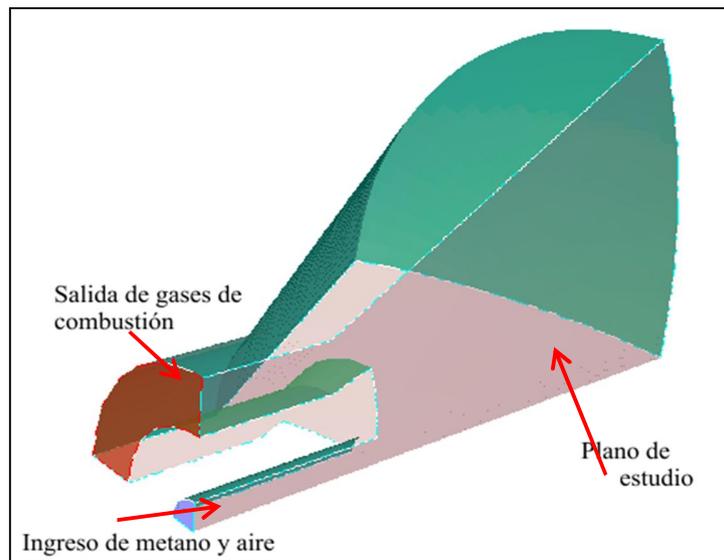


Figura 7.40. Representación del combustor tipo tambor (1/4 del volumen).

El modelo preparado (modelado y discretizado) cargado en Fluent, activando el modelo de transporte de especies bajo las reacciones tipo volumétricas, en donde la interacción entre la turbulencia química seguirá la solución del método de velocidad de finita- disipación de Eddy. El modelo de turbulencia elegido es el k-epsilon estándar, el cual es adecuado para el tipo de flujo de fluido (especies, velocidad y presiones), asumiendo que no se requiere un modelo de turbulencia tan robusto, y además la zona de interés es la interfase entre las partículas sólidas y el fluido. Por lo tanto, la solución para la implementación de la herramienta se define en los puntos que se describen a continuación.

7.5.1. Solución del combustor

La primera simulación con la entrada de la mezcla en “frío” es para obtener el tiempo de cómputo y el número de iteraciones de convergencia, la Figura 7.41 muestra la distribución de los vectores de velocidad, en donde se observa la zona de mayor velocidad justo después de la entrada de la mezcla alzando en promedio de 80 m/s.

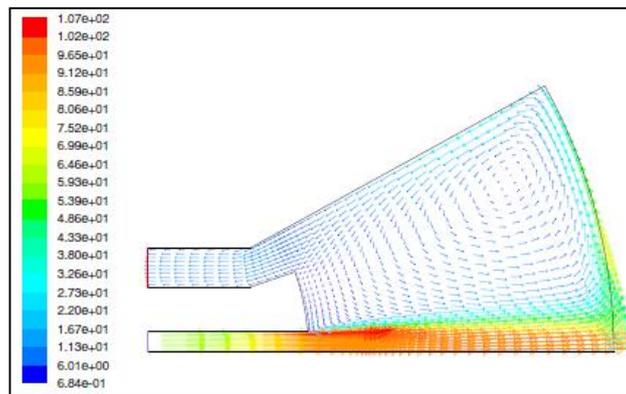


Figura 7.41. Vectores de velocidad dentro de la cámara de combustión

Después de obtener los resultados en frío, la simulación se realiza nuevamente activando la ecuación de energía y de transporte de especies. Algunos de los resultados como el contorno de temperatura y de formación de óxido de nitrógeno son mostrados en la figura 7.42. La máxima temperatura dentro de la cámara de combustión es de casi 2000 K y se nota la uniformidad dentro de ella, ya que se asumió estado estable.

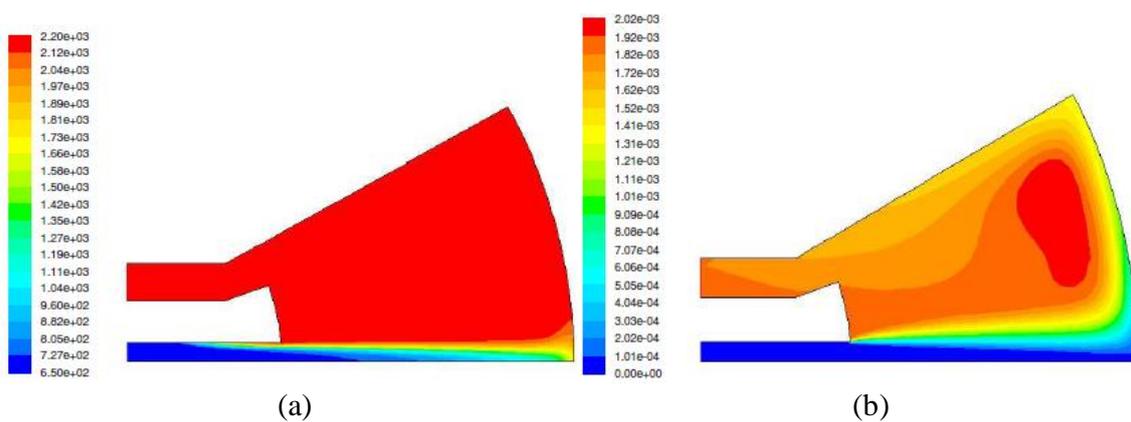


Figura 7.42. Gráfica de contornos de: (a) temperatura [K] y (b) formación de NO [%].

7.5.2. Solución del combustor con una partícula homogénea

Después de haber estudiado la cámara de combustión, se agrega un objeto con capas 6 al exterior y 6 al interior para representar la interfase del sólido-gas entre los gases de combustión y la partícula sólida. En la Figura 7.43, se observa el mallado del combustor incluyendo el objeto, esto es con la finalidad de obtener el perfil de temperatura por difusividad debido a la transferencia de calor del fluido caliente (gases) hacia el interior de la partícula sólida.

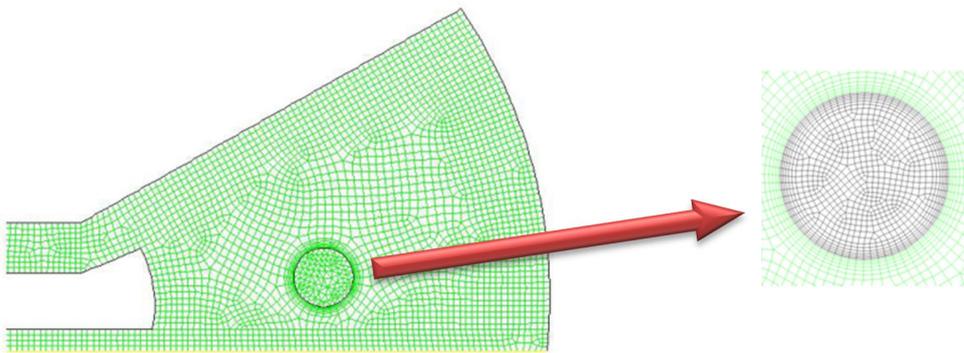


Figura 7.43. Geometría mallada del combustor con objeto sólido.

Al agregar un objeto nuevo, en el caso de la ecuación de energía, el programa resuelve una función escalar como la representada en la ecuación 7.5.1, donde, siguiendo las consideraciones adecuadas del fenómeno físico, se puede llegar a obtener un perfil de temperatura de acuerdo a la ley de Fourier (difusividad térmica) definida en el área limitada por el objeto sólido, es ahí entonces donde se vincula las ecuaciones de transporte (método Euleriano) con la solución definida de la transferencia de calor en la parte sólida.

$$\frac{\partial \phi_k}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(F_i \phi_k - \Gamma_k \frac{\partial \phi_k}{\partial x_i} \right) = S_{\phi_k} \quad (7.5.1)$$

Donde el primer término se refiere al término de acumulación, el segundo al convectivo y el tercero a la difusión, y del lado derecho, el término fuente o de generación. En el caso de calor, ϕ será temperatura, y en el caso de masa, será concentración de especies. El balance de calor por interfase para cada célula se hace agregando un objeto

circular y modificando la malla con una zona interfacial externa e interna de 6 capas con. La información de la pendiente (gradiente de temperatura entre el gradiente de espesor) puede ser extraída puntualmente en cada nodo, celda u objeto definido, tal como se muestra en la Figura 7.44.

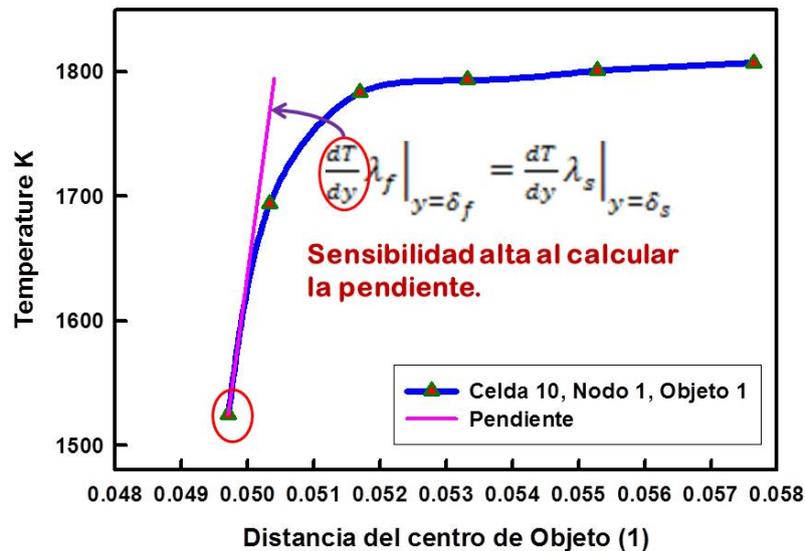


Figura 7.44. Pendiente de la difusividad térmica hacia el interior del sólido.

7.5.3. Solución del combustor con partículas de interfase heterogénea

Siguiendo con el mismo modelo de la cámara de combustión, ahora se colocan cuatro objetos en diferentes zonas. Esto permite visualizar de mejor manera la transferencia de calor hacia el interior de las partículas sólidas, teniendo altos gradientes de temperaturas en la zona de los gases de combustión. Sin embargo, las partículas son establecidas con un diámetro relativamente grande respecto a la cámara debido a que se requiere observar muy específicamente la condición de frontera no-homogénea, ya que la temperatura en la parte superior de la partícula será diferente a la de la parte inferior, entonces la velocidad de la transferencia de calor al interior por difusividad térmica también variará de acuerdo a la posición. El proceso también es influido por las propiedades térmicas del mismo material sólido, tales como la conductividad térmica, densidad y porosidad, siendo las dos primeras fuerte y directamente proporcionales a la temperatura.

Las Figuras 7.45-7.47 muestran la distribución de nodos que asigna Fluent cuando hace la asignación de procesos por default dependiendo del número de nodos, comenzando en 5 particiones para el primer caso, 8 para el segundo y 19 para el tercero. Esto lleva a la disminución de tiempo de cómputo conforme la carga del procesador sea asignada uniformemente, ya que la otra limitante es la comunicación de la información que forzosamente pasa a través del host (nodo 0).

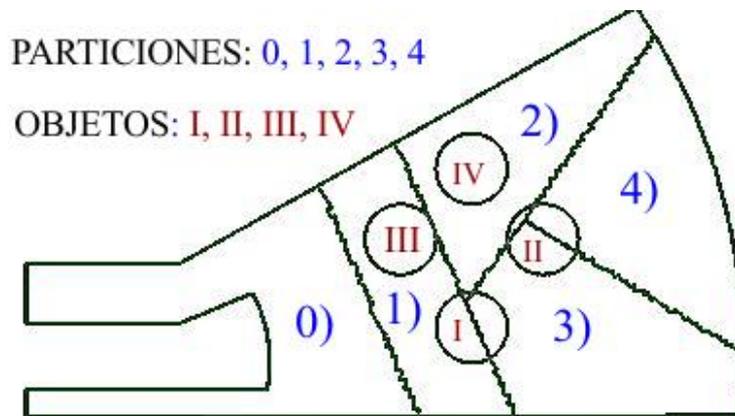


Figura 7.45. Partición que Fluent™ realiza para 5 nodos y su distribución.

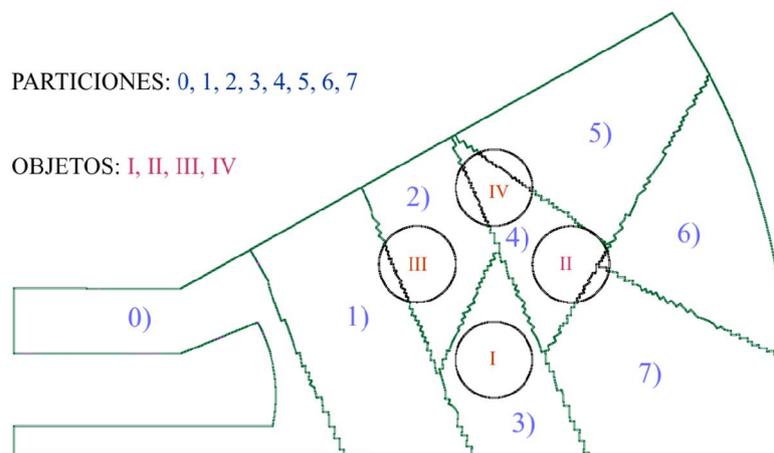


Figura 7.46. Partición que Fluent™ realiza para 8 nodos y su distribución.

PARTICIONES: 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18

OBJETOS: I, II, III, IV

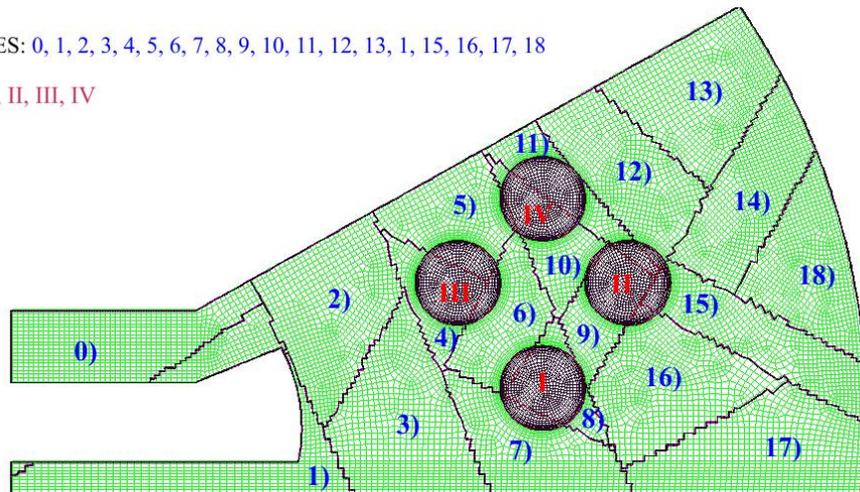


Figura 7.47. Partición que Fluent™ realiza para 19 nodos y su distribución.

7.5.4. Perfiles de temperatura

El interés principal en el estudio, es obtener el perfil de temperatura dentro del sólido, entonces para extraer la información de cada celda de la partícula, se debe tener identificado la numeración de cada celda y cual nodo es el que hizo el cálculo, favorablemente, las celdas se encuentran establecidas desde un inicio y conforme se ejecuta la simulación, su numeración permanece constante desde que se asigna el número el cargar el modelo mallada, hasta la solución donde se encuentra la convergencia del problema. Un ejemplo de esto, se representa visualmente en las Figuras 7.48 y 7.49, en donde se obtienen los perfiles de temperatura en función de la distancia al centro del objeto. El salto de tiempo utilizado para las simulaciones fue $\Delta t=0.035s$.

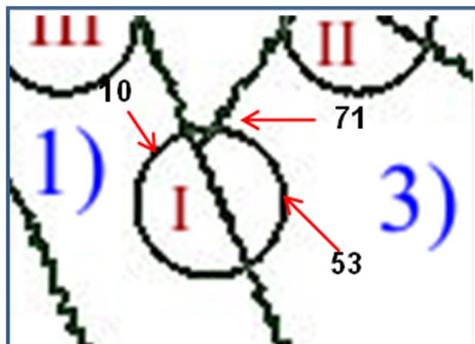


Figura 7.48. Posición de celdas en objeto 1.

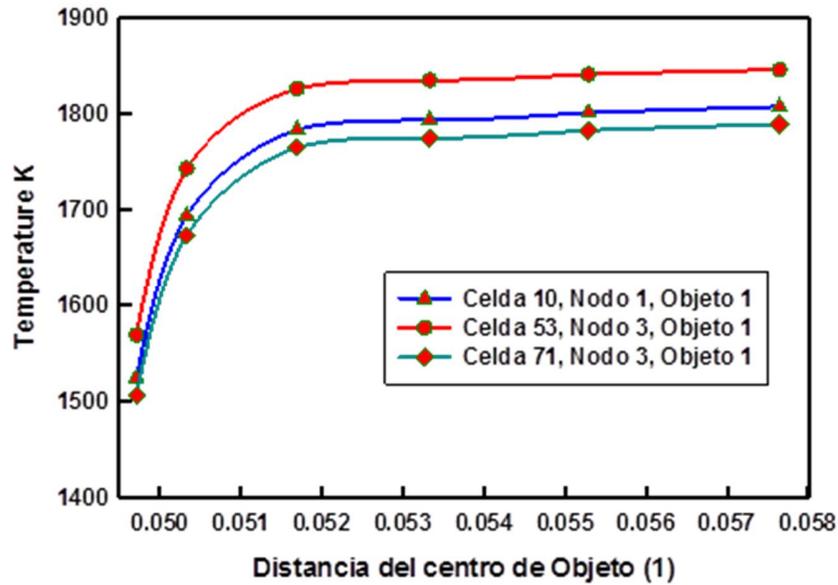


Figura 7.49. Perfiles de temperatura para las celdas 10, 53 y 71 del objeto 1.

Tal como se muestra en la figura 7.49, los cálculos son hechos por diferentes nodos, por lo tanto, para generar cada perfil de temperatura se extrae la información por medio de una UDF y se reacomoda cada valor de temperatura y así construir las gráficas de las Figuras 7.50-7.52.

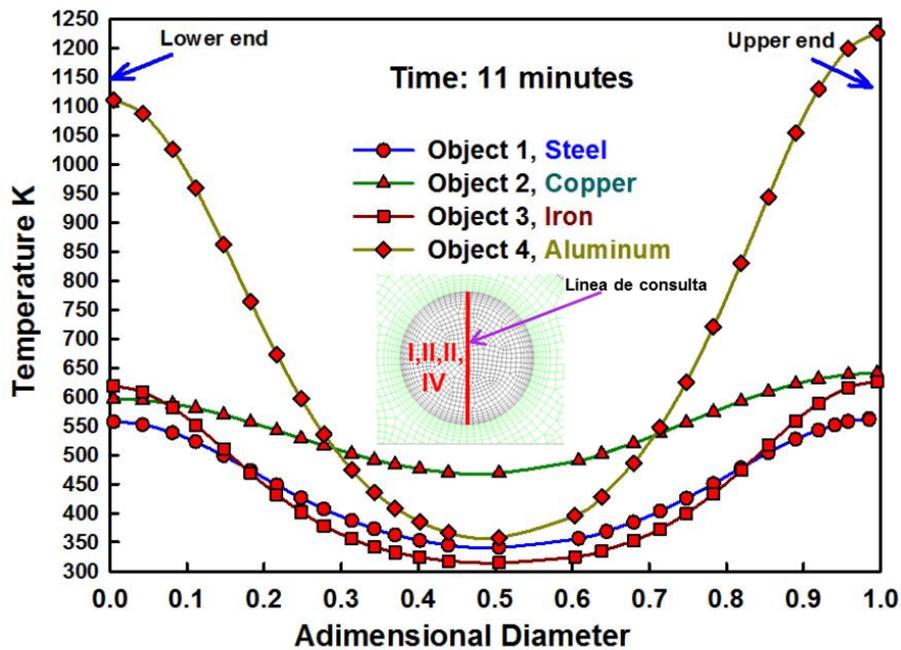


Figura 7.50. Perfiles de temperatura para cuerpos de diferente material

La Figura 7.50 muestra el perfil de temperatura de los cuatro objetos simulados dentro del combustor de tambor, trazando una línea vertical que pasa por el centro de cada objeto, cada objeto tiene propiedades distintas, las cuales fueron cargadas como función de la temperatura (conductividad térmica y calor específico), así, su magnitud variará dependientemente de la temperatura. De las propiedades ya conocidas en cada material, se sabe que el aluminio es el más conductivo térmicamente, le sigue el cobre, el acero y finalmente el hierro. El tiempo en el que fueron graficados los valores de la temperatura fue después de 11 minutos de iniciada la combustión. En todos los casos se puede observar claramente como la temperatura es mayor en la parte superior del objeto respecto a la parte inferior, y es que precisamente ese fenómeno permite demostrar que los objetos dentro de una cámara de combustión tiene en su perímetro circundante gradientes de temperatura importantes, trayendo como consecuencia que la rapidez de la transferencia de calor hacia el interior de la partícula sea más rápida o lenta dependiendo de la temperatura de los gases en el exterior.

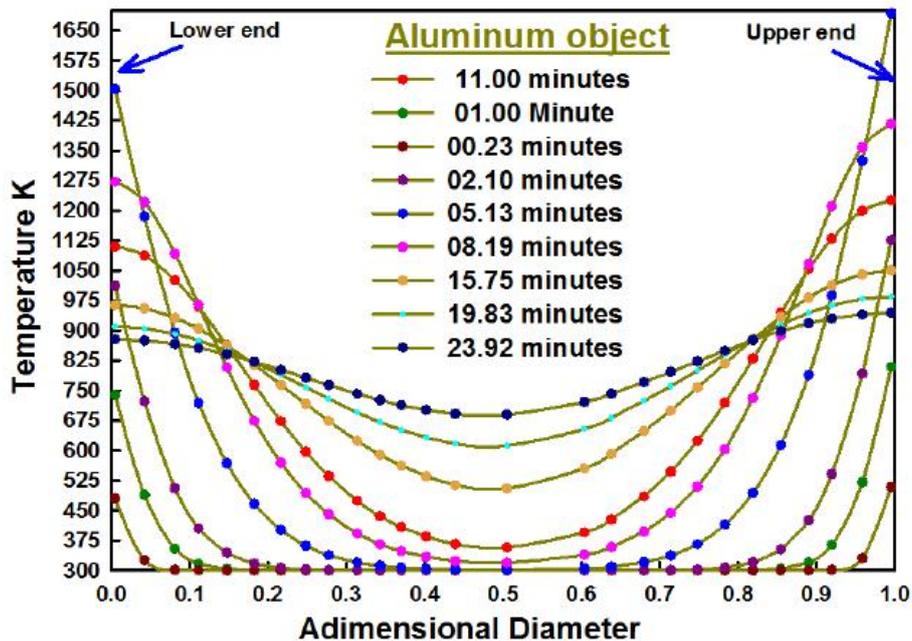


Figura 7.51. Perfiles de temperatura para un objeto de aluminio en diferentes tiempos

La Figura 7.51 muestra solamente el perfil de temperatura del material más conductor (aluminio) en diferentes tiempos, siendo el límite inferior 1 minuto, y el límite

superior 23.92 minutos, en este rango de tiempo se puede observar el proceso de homogeneización de la temperatura en todo el objeto, es decir, en los instantes iniciales la temperatura exterior es alta respecto al centro de la partícula, sin embargo, conforme el tiempo transcurre, todo el sólido tiene el diferencial de temperatura que hay entre el exterior y el centro tiende a cero, indicando que el sólido ha llegado a un estado estable. En el caso de la Figura 7.52, el material del objeto es cobre, y debido a sus propiedades termofísicas (capacidad térmica, densidad y conductividad térmica) alcanza el estado estable en menor tiempo, se puede observar que la línea con menor gradiente de temperatura es la de 19.83 minutos, en la cual se nota que hay un perfil de temperatura casi lineal en donde la temperatura mayor se encuentra en la parte superior del objeto.

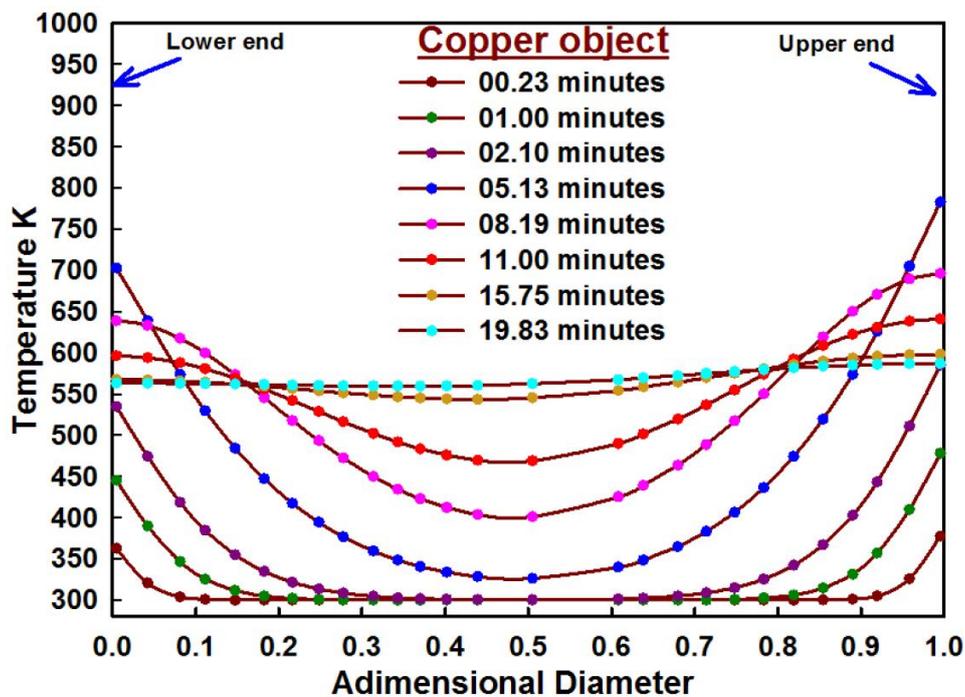


Figura 7.52. Perfiles de temperatura para un objeto de aluminio en diferentes tiempos

La Figura 7.53 muestra los contornos de temperatura dentro de la cámara de combustión en un tiempo de 18.9 minutos. Para la parte fluida se observan coloraciones distintas en toda el área, esto indica la diferencia de temperaturas en diferentes zonas, de hecho, las zonas que rodean a los cuatro objetos sólidos no mantienen la misma temperatura, por ejemplo, en el objeto 1 (aluminio), el cual se encuentra localizado en la

zona inferior, tiene temperaturas que oscilan de 1582 a 1710 K, sin embargo, en el caso del objeto 4 (Cobre), las temperaturas varían de 1710 hasta 1838 K, además es notable una temperatura menor en el lado izquierdo al derecho, confirmando la no-homogeneidad que sucede en la interfase fluida del sólido, por lo tanto la difusión de calor al interior será igualmente distinta dependiendo de la posición radial del sólido.

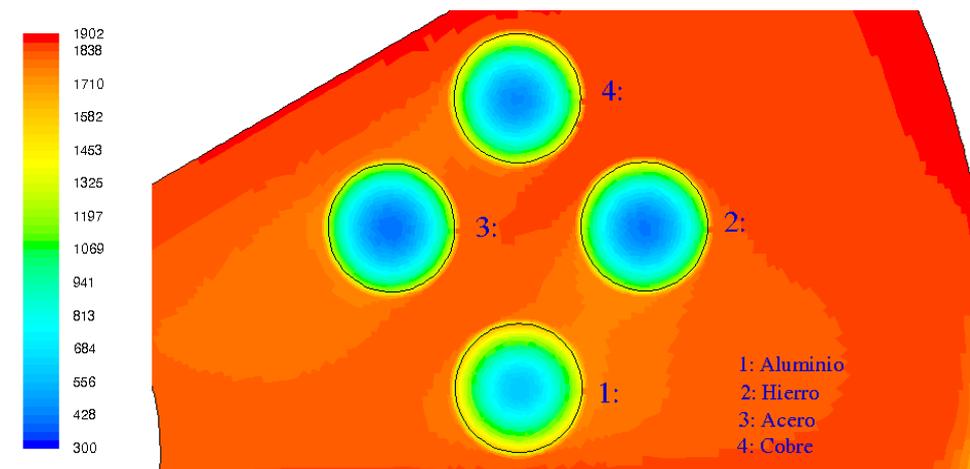


Figura 7.53. Contorno de temperatura en K de cuatro objetos con propiedades metálicas después de 18.9 minutos.

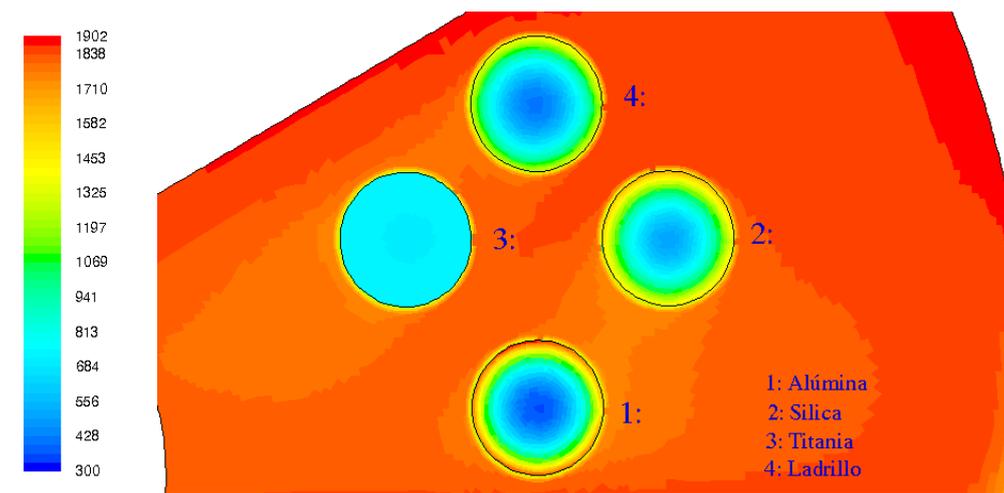


Figura 7.54. Contorno de temperatura en K de cuatro objetos con propiedades cerámicas después de 12.13 minutos.

La Figura 7.54 considera de igual manera 4 objetos sólidos, aunque ahora con propiedades del tipo cerámicas, tales como: Alúmina para el objeto 1 (inferior), Silicio para el objeto 2 (derecha), Titanio para el objeto 3 (izquierda) y Ladrillo rojo para el objeto 4 (superior). Debido a que las propiedades térmicas de conducción para los cerámicos son de 100 hasta 1000 veces menores en magnitud, la rapidez de transferencia de calor hacia el interior de los sólidos cerámicos es mucho menor, es por ello que las temperaturas de los objetos después de 12.13 minutos en la cámara de combustión es menor los objetos metálicos, sin embargo, el objeto con propiedades de Titanio es el que se nota más uniformes y con una temperatura promedio de 600 K.

La Figura 7.55 es el resultado de una simulación para un proceso de enfriamiento, esto es, haciendo pasar un flujo de menor temperatura (373 K) que los objetos sólidos ya calientes a través de la cámara, esto cambiará la dirección de la transferencia de calor, ahora será del sólido hacia el fluido. Además, en este caso de estudio, las propiedades tienen variación en la dirección radial, ya que los objetos son considerados como un compuesto de tres elementos, los cuales de acuerdo a su posición inician de afuera hacia adentro: Alúmina-Silicio-hierro para el objeto 1 (inferior), Hierro-Silicio-Alúmina para el objeto 2 (derecha), Alúmina-Hierro-Silicio para el objeto 3 (izquierda), y Titanio-Hierro-Alúmina para el objeto 4 (superior).

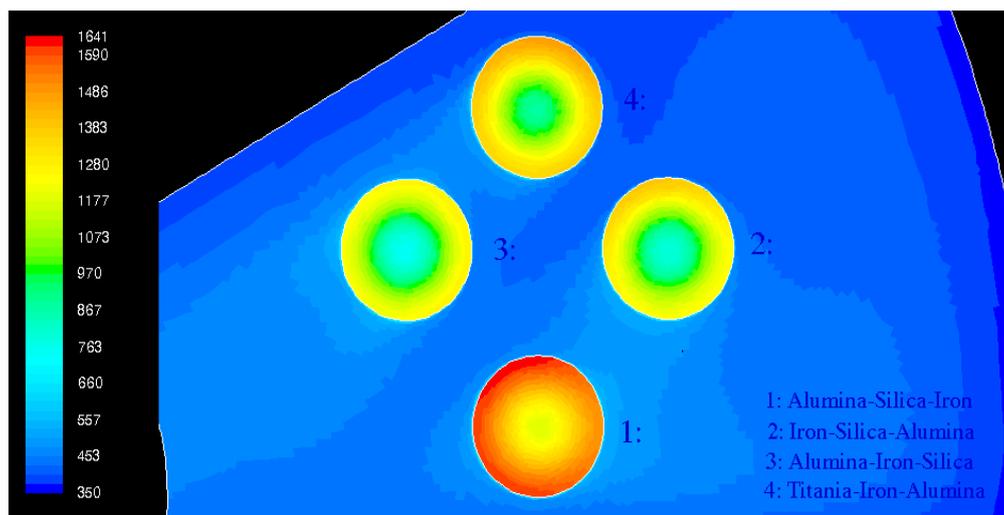


Figura 7.55. Contorno de temperatura en K de cuatro sólidos compuestos en un proceso de enfriamiento.

7.6. Estrategias de la metodología de análisis de gasificadores

Hasta este punto del presente trabajo, se han presentado los resultados de diferentes casos de estudio; a través del planteamiento de: objetivos, principios y limitaciones de los distintos tipos de modelos de predicción utilizados para analizar, optimizar y diseñar sistemas de gasificación de biomasa. El enfoque de la última sección y en lo que se refiere a las nuevas herramientas tecnológicas en el diseño de reactores ha sido considerar proyectos macroscópicos partiendo de modelados desde un volumen de control microscópico, el cual no ha sido aplicado dentro de la comunidad científica para reactores de conversión termoquímica. Esta consideración llevará a resultados más realistas en comparación con simulaciones de modelos clásicos, permitiendo el diseño y optimización de cualquier reactor industrial, y por consecuencia, estas herramientas propician la intensificación del proceso de las tecnologías de conversión termoquímica. Las áreas de mejora en modelos de solución numérica para reactores de gasificación de biomasa son presentadas con algunas acciones clave para mejorar tanto submodelos como procesos completos. Se ha sintetizado un compendio de estrategias clave formulando una metodología de diseño de reactores de biomasa basado en las herramientas actuales en materias de experimentación, modelado, software y hardware.

La Figura 7.56 muestra el diagrama de flujo de los pasos mencionados anteriormente para modelar y diseñar un nuevo reactor de conversión termoquímica. La implementación de esta metodología se aplica en la investigación de operaciones unitarias de conversión termoquímica, visto desde disciplinas termodinámicas, experimentales y de simulación numérica, con la finalidad de comprender la fenomenología en los gasificadores de biomasa. El modelo es usado para evaluar el rendimiento y la operación de un nuevo proceso, así como identificar los requerimientos críticos para los nuevos reactores de conversión termoquímica de biomasa. El modelo debería ser utilizado para un estudio de escalamiento; aspecto clave en el desarrollo tecnológico de reactores al incrementar el tamaño de un prototipo a partir de una piloto de nivel laboratorio a una escala de banco de pruebas o piloto industrial. El uso de estos modelos puede evitar potenciales pérdidas económicas en el corto tiempo.

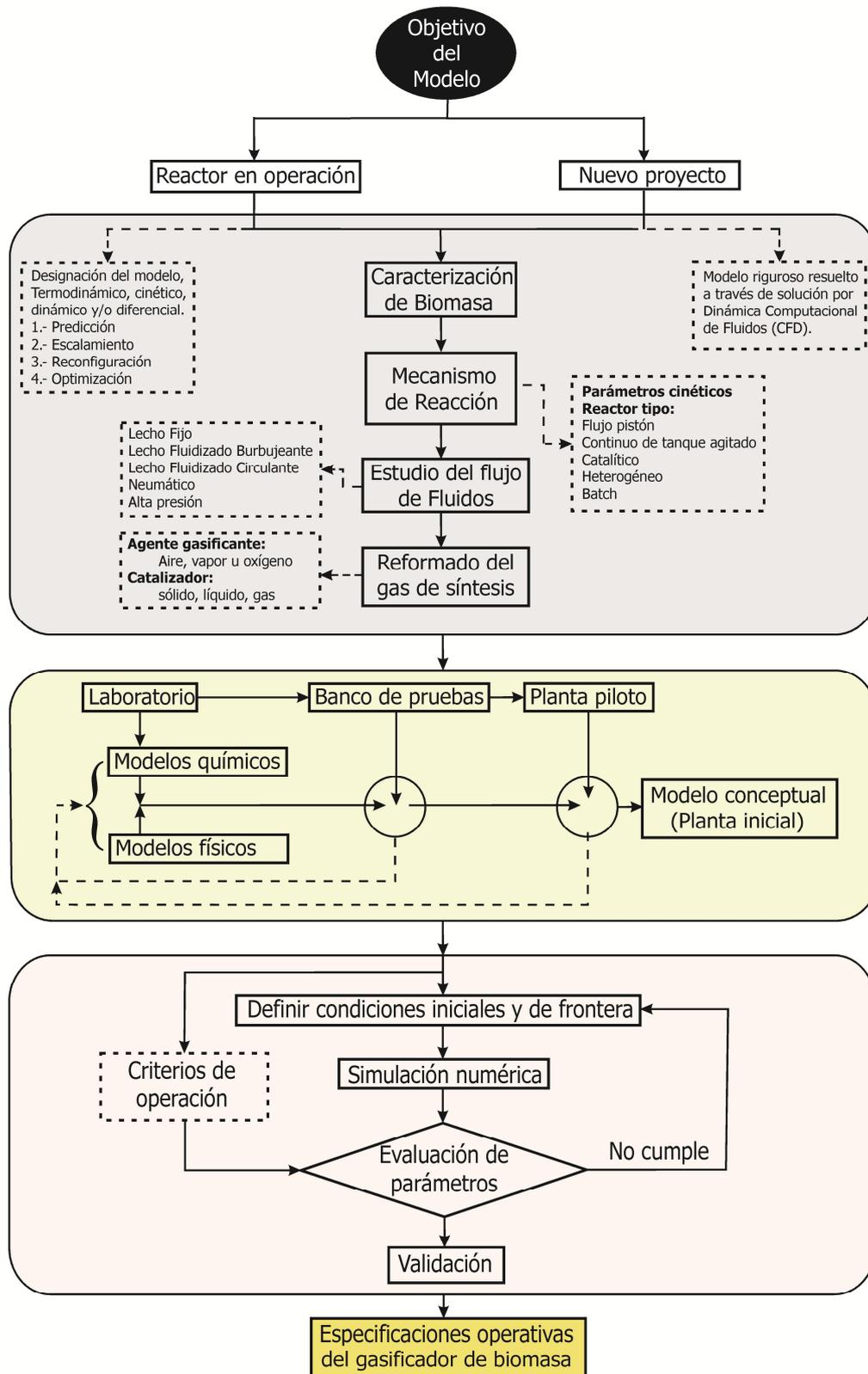


Figura 7.56. Proceso para el diseño de reactores de conversión termoquímica de biomasa.

El procedimiento del modelo propuesto para los gasificadores de biomasa debe ser práctico, confiable y útil para analizar, escalar y en su caso: optimizar. Deberá predecir las condiciones de operación en condiciones normales y críticas, e incluir los principios fundamentales de hidrodinámica e ingeniería de reacciones resueltos a través de rutinas matemáticas que puedan ser integradas a paquetes de simulación comerciales [174]. El modelo sigue las fases sugeridas enlistadas a continuación:

Paso 1.- Evaluación del proyecto.

Esto es, iniciar con la definición de los objetivos y límites del modelo, considerar si el sistema ya se encuentra construido y operando; si el sistema quiere ser solo caracterizado para predecir su operación y generar curvas de rendimiento para encontrar las condiciones óptimas del proceso. Los otros casos serán escalamiento o el diseño completo de un nuevo reactor. Este paso define el tipo de análisis, el esfuerzo por encontrar el modelo, tipo de experimentación, recursos de hardware y tiempo de solución.

Paso 2.- Caracterización del combustible

Tanto las propiedades de la materia prima como sus características son de alta importancia para el diseño del reactor. Las dimensiones geométricas, sus propiedades físicas, químicas y térmicas son la base para definir la ingeniería de las reacciones y la disposición térmica final en los productos finales.

Paso 3. Selección de la configuración del reactor

Existen dos grandes categorías en la forma de intercambiar calor y oxidar (en su caso) la biomasa en los reactores de conversión termoquímica, la cual lleva al método directo e indirecto, además del uso de un gas inerte, u oxidante (aire, oxígeno, vapor o hidrógeno). Por lo tanto, en esta parte se incorpora el modelo hidrodinámico, dependiendo si el reactor será de lecho fijo, fluidizado o neumático. En el caso de que el análisis sea limitado a un modelo termodinámico solo se resuelven correlaciones empíricas para caída de presión, y algunas ecuaciones representativas considerando el reactor tipo flujo-pistón o totalmente agitado.

Cuando el estudio requiere escalar o diseñar, es necesario activar modelos rigurosos como: viscosidad, turbulencia, multifase o medio poroso.

Paso 4.- Establecer el mecanismos de reacción.

Una de los puntos críticos e importantes en el diseño correcto del reactor es la selección del mecanismo de reacción y su cinética. La confiabilidad del modelo y sus detalles de validación depende sobre la elección de los modelos encontrados en la literatura o si se opta por obtener una expresión propia. Cualquiera de las dos opciones tendrá un cierto grado de complejidad en las constantes cinéticas, debido a que es difícil encontrar los valores de sus cuatro parámetros (factor pre-exponencial, energía de activación, orden de reacción y constantes de adsorción). Por lo tanto, el modelo tendrá relación directa de su complejidad con el número (1 a 5 para modelos termodinámicos, de 5 en adelante para modelos rigurosos) y tipo de reacciones consideradas (gas-gas, sólido-gas, líquido-gas), ya sean de un paso, de dos o más pasos o si son en serie o paralelo.

Paso 5.- Evaluación de los recursos disponibles

Hasta este punto, se ha propuesto un modelo de simulación para resolver, validar y utilizar en el diseño del reactor, sin embargo, como se estipuló en el paso 1, todo el análisis estará limitado por la disponibilidad de variedades de recursos: experimentación, hardware y software. Es decir, si no se cuenta con un alto nivel de experimentación, no se puede proponer un modelo muy complejo, ya que no podrá ser validado; otro caso es que si se tiene todo lo necesario para experimentar con alto grado de instrumentación y equipo de monitoreo, aunque se proponga un modelo complejo, si no se tiene la capacidad de hardware necesaria para resolver, no será viable la simulación, ya que o el tiempo será demasiado, o las simulaciones no podrán ser resueltas. Entonces, en este punto es donde se vuelve a revisar los pasos anteriores para evaluar si se tiene los recursos necesarios que contemplen los aspectos idóneos para converger en soluciones óptimas del proyecto.

Paso 6.-Construcción de prototipo de banco

Si se está analizando un sistema físico existente, en este paso solo se debe de adecuar el equipo para medir y controlar la variables necesarias, aunque, si el equipo es demasiado costoso de operar y se requieren numerosas pruebas, entonces se recomienda escalar el reactor y fabricar un prototipo de dimensiones menores para las pruebas. Por otra parte, cuando se busca un nuevo concepto de reactor, se deberá al menos de proponer una geometría inicial para fabricar un primer prototipo que ayudará tanto en la definición de condiciones de frontera, como en la validación del modelo.

Paso 7.- Diseño experimental y pruebas de rendimiento.

Previo a comenzar con los experimentos, es necesario definir un diseño de experimentos congruente, esto permitirá filtrar las variables importantes y que más afectan en el rendimiento del reactor, además es útil para precisar el nivel de confiabilidad de los resultados. Se sugiere la revisión de normativas y metodologías estandarizadas para ejecutar las pruebas. Si no existiesen, se puede proponer un procedimiento, el cual tenga la capacidad de tener repetitividad y reproducibilidad.

Paso 8.- Suposiciones y condiciones de frontera del modelo.

Conforme a los parámetros obtenidos en las primeras corridas experimentales, se deben extraer los valores para establecer tanto las condiciones iniciales como las de frontera en el modelo. Se asumen las consideraciones pertinentes (tanto como sea posible) para simplificar el modelo. Después de lo anterior, se puede resolver el modelo dependiendo del método elegido y se obtendrán desde perfiles de velocidad, presión, temperatura, concentración de especies, flujos de masa y energía, así como tiempos de conversión, entre otros.

Paso 9.- Análisis de resultados

Dependiendo de los pasos anteriores, se tomarán los datos adecuados para analizar, y si es posible validar el modelo en comparación con los datos de los experimentos. El error porcentual debe ser calculado con la función media

cuadrática y se sugiera no tenga una desviación mayor global de 5% para indicar que se tiene un modelo confiable. En el caso de que los resultados de las simulaciones se encuentren muy distantes de los reales, se debe modificar las condiciones del modelo iterativamente hasta que este pueda ser validado con alto nivel de certidumbre.

Paso 10- Caracterización de la operación unitaria

Para este punto se encuentran las variables o parámetros de mayor impacto en la reacción de gasificación, a partir de este punto se puede modificar y/o conceptualizar los elementos necesarios para el diseño de un gasificador de biomasa. Entonces, comenzando con la simulación del modelo base, se proponen parámetros objetivos (valores óptimos a encontrar), ya sea en concentración de especies, flujo de calor, tiempo de conversión o temperatura. El proceso puede ser iterativo hasta el punto de reconsiderar los todos los pasos anteriores hasta encontrar el valor requerido. Al finalizar todo este procedimiento, se contará con un nuevo diseño de reactor basado en fundamentos de la ingeniería química, y aunque faltarían analizar aspectos ambientales, de seguridad y sociales, la parte operativa es de alta confiabilidad y solo sería cuestión de añadir dichos aspectos.

8. Conclusiones de la Tesis

Se desarrolló un modelo riguroso para analizar las operaciones unitarias de pirólisis, gasificación y combustión de biomasa en un reactor de lecho fijo para la degradación termoquímica de partículas sólidas con tamaño relativamente grande (de 5 a 30 mm.). El modelo comprende el acoplamiento de la solución numérica de las ecuaciones de transporte (cantidad de movimiento, energía y especies) en la zona de fluido, la cual interactúa con partículas sólidas a través de interfases no-homogéneas en el área circundante a los sólidos. En el interior de las partículas sólidas se establece su propia cinética de reacción basada en la difusión de calor y masa a través de las leyes de Fourier y Fick respectivamente.

Se presentó un modelo termodinámico inédito basado en el método de minimización de la energía libre de Gibbs a través de la modificación de las constantes de equilibrio químico y considerando un balance de energía no-adiabático en la reacción global de gasificación. El modelo fue aplicado, analizado y validado para un proceso de gasificación de lecho fluidizado. Se hizo una comparación de los resultados experimentales con tres clases de biomasa: residuos de sorgo, astillas de madera y estiércol de granja vacuna, con pruebas hechas en tanto en un prototipo de banco como en uno de escala industrial. Se determinaron los factores de no-equilibrio F_{k_3} y F_{k_4} para cada biomasa. El modelo desarrollado fue ajustado para predecir la composición del gas de síntesis (H_2 , CO y CH_4). El modelo de equilibrio fue modificado y mejorado por considerar los factores de corrección tales como; 1) la pérdida de calor, 2) eficiencia de conversión de carbón y 3) factores de cuasi-equilibrio. El simulador termodinámico ha sido usado para investigar los efectos de las variables operativas; temperatura y razón de equivalencia sobre el gas de síntesis producido.

Simulaciones numéricas de gasificación, pirólisis y combustión de biomasa fueron llevadas a cabo mediante el método de fase discreta utilizando Fluent para un reactor de lecho fijo tipo concurrente. Se validó el modelo a través de un prototipo de gasificación de 20 litros de volumen y capacidad de generación de energía eléctrica de 9 kW. Astillas de madera de pino fueron utilizadas en pruebas experimentales para encontrar los perfiles de

temperatura y composición del gas de síntesis. Se estableció una estrategia de utilizar reactores multifuncionales, y obtuvieron los perfiles de temperatura, presión, velocidad y concentración de especies químicas en el reactor cuando se opera con diferentes agentes oxidantes.

Se efectuaron experimentos en un gasificador de lecho fluidizado burbujeante para un prototipo de banco de 10 kW y un prototipo a escala industrial de 200 kW utilizando tres biomásas diferentes: astillas de madera, bagazo de sorgo, y estiércol de vaca procesado. Se aplicaron diseños estadísticos combinados de Box-Behnken y Central Compuesto para experimentos de gasificación en lecho fluidizado burbujeante con estiércol de vaca procesado. La gasificación fue operada con aire como agente oxidante teniendo varias mezclas de oxígeno y nitrógeno, comenzando en 21% O₂ y 79%N₂ hasta mezclas enriquecidas con 40% de O₂. Los efectos de temperatura y razón de equivalencia modificados fueron estudiados para encontrar las concentraciones de especies en el gas producido. Los rangos de temperatura fueron de 600 a 800°C, para la razón de equivalencia fue de 0.1 a 0.3 y para la razón de equivalencia modificada fue de 0.1 a 0.25, con ello, se logró obtener eficiencias de conversión de carbono de hasta 90 % y eficiencias de gasificador de hasta 63%, así como poder calorífico superior a 8 MJ/Nm³. Se obtuvieron correlaciones empíricas de predicción de composición de gas de síntesis a partir de las condiciones de operación. Los resultados en comparación fueron ajustados y obtenidos con una confiabilidad mayor al 95%.

Se realizó un estudio experimental de astillas de madera para encontrar su cinética física de degradación. Los experimentos estuvieron en un rango de temperaturas de pirólisis de 400 a 600°C, se hicieron bajo un esquema de pirólisis lenta, es decir, por lotes. Los tiempos de residencia fueron de 15, 30 y 60 minutos, además de hacer un estudio para diferentes formas y tamaños de partículas, desde partículas muy finas, hasta muestras originales de virutas de madera. Se obtuvo una correlación empírica de conversión de biomasa en forma de pelet en función del tiempo y temperatura. Con el diseño de experimentos factorial, se realizaron 27 pruebas con cada combinación para encontrar la producción máxima de carbón vegetal, aceite y gas de síntesis, mediante análisis de cada uno de ellos se pudo obtener su composición química y por lo tanto su contenido

energético. En el caso del aceite, utilizando espectrometría de masas se identificaron los compuestos orgánicos, los cuales presentan contenidos mayores de tolueno, benceno y algunos oxigenados.

Se propuso una metodología de análisis exhaustivo para gasificadores de biomasa. La metodología plantea diferentes rutas y estrategias de investigación, dependiendo de los recursos disponibles, desde equipo experimental hasta la inclusión de hardware y software de simulación. El análisis se dividió en 10 etapas, las cuales tienen consecución, mejorando la comprensión de su aplicación, ya que se inicia desde los conceptos más simples hasta los de mayor complejidad, tanto en ejecución como en comprensión.

Se definieron los parámetros de mayor relevancia para la caracterización de biomasa que son indispensables para el análisis de los procesos de conversión térmica. Se señalaron y describieron los equipos de laboratorio de bioenergía y combustión para obtener las propiedades de la biomasa antes de la gasificación, así como la de sus productos mediante métodos estandarizados por la ASTM.

Referencias

- [1] Naciones Unidas. Documento de la Convención Marco sobre el Cambio Climático. París Francia. 12-12-2015.
- [2] Basu, P., 2006. Combustion and Gasification in Fluidized Beds. Taylor & Francis, pp. 355–357.
- [3] <http://www.woodgas.com/history.html>(Fecha de consulta 12-02-15).
- [4] <http://www.gekgasifier.com> (Fecha de consulta 15-11-15).
- [5] Bridgwater AV. The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation. Fuel 1995;74:631-53.
- [6] Schuster G, Löffler G, Weigl K, Hofbauer H. Biomass steam gasification – an extensive parametric modeling study. Bioresour Technol 2001;77:71-9.
- [7] Gomez-Barea A, Leckner B, Villanueva-Perales A, Nilsson S, Fuentes-Cano D. Improving the performance of fluidized bed biomass/waste gasifiers for distributed electricity: a new three-stage gasification system. Appl Therm Eng 2013;50:1453-62.
- [8] Meng X, de Jong W, Fu N, Verkooijen AHM. Biomass gasification in a 100 kWth steam-oxygen blown circulating fluidized bed gasifier: effects of operational conditions on product gas distribution and tar formation. Biomass Bioenergy 2011;35:2910- 24.
- [9] Alauddin ZA, Lahijani P, Mohammadi M, Mohamed AR. Gasification of lignocellulosic biomass in fluidized beds for renewable energy development: a review. Renew Sustain Energy Rev 2010;14:2852-62.
- [10] Brandin J, Tuner M, Odenbrand I. Small scale gasification: gas engine CHP for biofuels. Swedish Energy Agency Report; 2010. http://ieatask33.org/app/webroot/files/file/publications/new/Small%20Small_scale_gasification_overview.pdf [fecha de consulta 15-10-16].
- [11] Sheth PN, Babu BV. Experimental studies on producer gas generation from wood waste in a downdraft gasifier. Bioresour Technol 2009;100:3127-33.
- [12] Seggiani M, Vitolo S, Puccini M, Bellini A. Cogasification of sewage sludge in an updraft gasifier. Fuel 2012;93:486-91.
- [13] Plis P, Wilk RK. Theoretical and experimental investigation of biomass gasification process in a fixed bed gasifier. Energy 2011;36:3838-45.
- [14] Heidenreich S. Ugo F.P. New concepts in biomass gasification. Progr in Ener and Comb Sci. 2015;46:72-95.
- [15] Arnavat MP, Hernandez JA, Coronas A. Artificial neural network models for biomass gasification in fluidized bed gasifiers. Biomass Bioenergy. 2013;49:279-89.
- [16] Sreejith CC, Muraleedharan C, Arun P. Performance prediction of fluidized bed gasification of biomass using experimental data-based simulation models. Biomass Bioenergy. 2013;3:1-22.
- [17] Buruah D, Baruah D.C. Modeling of biomass gasification: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2014;39:806-15.

- [18] McKendry P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresour Technol* 2002;83:37–46.
- [19] McKendry P. Energy production from biomass (part 3): gasification technologies. *Bioresour Technol* 2002;83:55–63.
- [20] Li X. Biomass gasification in circulating fluidized bed. PhD dissertation. Vancouver, Canada: University of British Columbia;2002.
- [21] Kishore VVN, editor. *Renewable energy engineering & technology: a knowledge compendium*. New Delhi: TERI Press; 2008.
- [22] Rauch R. Biomass gasification to produce synthesis gas for fuels and chemicals, report made for IEA Bioenergy Agreement, Task 33: Thermal Gasification of Biomass;2003.
- [23] Loppinet-Serani, A., Aymonier, C., Cansell, F. Current and foreseeable applications of supercritical water for energy and the environment. *ChemSusChem*. 2008;1:486–503.
- [24] Klass, D.L., *Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals*. Academic Press, 1998. pp. 30, 276–277, 233, 239.
- [25] Bergman, P.C.A. Combined torrefaction and pelletisation. Energy Research Center of The Netherlands, ECN Report, 2005. ECN-C-05-073.
- [26] Milne, T. Pyrolysis: the thermal behavior of biomass below 600 °C (Chapter 5). In: Reed, T.B. (Ed.), *Encyclopedia of Biomass Thermal Conversion*, 3rd ed. Biomass Energy Foundation Press, 2002. pp. II-96–131.
- [27] Diebold, J.P., Bridgwater, A.V. Overview of fast pyrolysis of biomass for the production of liquid fuels. In: Bridgwater, A.V., Boocock, D.G.B. (Eds.), *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*. Blackie Academic & Professional, 1997. pp. 5–27.
- [28] Jones, J.M., Nawaz, M., Darvell, L.I., Ross, A.B., ourkashanian, M., Williams, A. Towards biomass classification for energy applications. In: Bridgwater, A.V., Boocock, D.G.B. (Eds.), *Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion*, vol. 1. CPL Press, 2006. pp. 331–339.
- [29] Capareda S.C. *Introduction to Biomass Energy Conversions*. CRC Press. 2014. ISBN 978-1-4665-1333-4.
- [30] Kinoshita, C.M., Wang, Y., Zhou, J. Tar formation under different biomass gasification conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 1994;29(2):169–81.
- [31] Thunman, H., Leckner, B. Thermal conductivity of wood—models for different stages of combustion. *Biomass and Bioenergy*. 2002;23(1):47–54.
- [32] Tillman, D.A. *Wood as an Energy Resource*. Academic Press. 1978.
- [33] Boley, C.C., Landers, W.S. Entrainment drying and carbonization of wood waste. Bureau of Mines, Report of Investigations 7282, 1969. Washington, DC.
- [34] Wen, C.Y., Bailie, R.C., Lin, C.Y., O'Brien, W.S. Production of low BTU gas involving coal pyrolysis and gasification. *Advances in Chemistry Series*, 1974, vol. 131, American Chemical Society, Washington, DC.

- [35] Bowerman, F.R. Introduction. In: Corey, R.C. (Ed.), *Principles and Practices of Incineration*. John Wiley, 1969.
- [36] Sanner, W.S, Ortuglio, C., Walters, J.G., Wolfson, D.E. Conversion of municipal and industrial refuse into useful materials by pyrolysis. 1970. U.S. Bureau of Mines, RI 7428.
- [37] Souza-Santos Marcio L. "Solid Fuels Combustion and Gasification Modeling, Simulation, and Equipment Operation". State University at Campinas. 2004. São Paulo, Brazil.
- [38] Probst, R.F., Hicks, R.E. *Synthetic Fuels*. Dover Publications, 2006. pp. 63, 98–99.
- [39] Gaur, S., Reed, T.B. An atlas of thermal data for biomass and other fuels. National Renewable Energy Laboratory, 1995. NREL no. NREL/TP-433-7965.
- [40] Jenkins, B.M., Ebeling J.M. Correlations of physical and chemical properties of terrestrial biomass with conversion. In: *Proceedings of Energy from Biomass and Wastes*. IX Institute of Gas Technology, Chicago, 1985. pp. 371–400.
- [41] Jenkins, B.M. Physical properties of biomass. In: Kitani, O., Hall, C.W. (Eds.), *Biomass Handbook*. 1989. Gordon & Breach Science Publishers, Amsterdam.
- [42] Channiwala, S.A., Parikh, P.P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. *Fuel*. 2002;81:1051–63.
- [43] Milne, T.A., Evans, R.J., Abatzoglou, N., 1998. Biomass Gasifier Tars: Their Nature, Formation, and Conversion, NREL/TP-570-25357.
- [44] Zainal Z.A., Ali R., Lean C.H., Seetharamu K.N. Prediction of performance of a downdraft gasifier using equilibrium modeling for different biomass materials, *Energy Conversion and Management* 2001; 42:1499–515.
- [45] Altafani C. R., Wander P. R., Barreto R. M. Prediction of the working parameters of a wood waste through an equilibrium model. *Energy Convers Manage* 2003;44:2763–77.
- [46] Ramanan V. M., Lakshmanan E, Sethumadhavan R, Renganarayanan. Performance prediction and validation of equilibrium modeling for gasification of cashew nut shell char. *Brazilian J Chem Eng* 2008;25(03):558-601.
- [47] Sharma A. K.. Equilibrium modeling of global reduction reactions for a downdraft (biomass) gasifier. *Energy Convers Manage* 2008;49:832–42.
- [48] Melgar A., Perez J. F., Laget H., Horillo A. Thermochemical equilibrium modeling of a gasifying process. *Energy Convers Manage* 2007;48:59–67.
- [49] Ratnadhariya JK, Channiwala SA. Three zone equilibrium and kinetic free modeling of biomass gasifier – a novel approach. *Renew Energy* 2009;34:1050–8.
- [49] Jarungthammachote S, Dutta A. Thermodynamic equilibrium model and second law analysis of a downdraft waste gasifier. *Energy* 2007;32:1660-9.
- [50] Jarungthammachote S, Dutta A. Equilibrium modeling of gasification: Gibbs free energy minimization approach and its application to spouted bed and spot-fluid bed gasifiers. *Energy Convers Manage* 2008;49:1345-56.
- [51] Loha C., Chatterjee P. K., Chattopadhyay H. Performance of fluidized bed steam gasification of biomass – Modeling and experiment. *Energy Conver Manage* 2011;52:1583–8.

- [52] Puig-Arnavat M, Bruno J. C., Coronas A. Review and analysis of biomass gasification models. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2010;14(9):2841-51
- [53] Li X. T., Grace J. R., Watkinson A. P., Lim C. J., Ergudenler A. Equilibrium modeling of gasification: a free energy minimization approach and its application to a circulating fluidized bed coal gasifier. *Fuel* 2001;80:195-207.
- [54] Barman N. S., Ghosh S., De Sudipta. Gasification of biomass in a fixed bed downdraft gasifier – a realistic model including tar. *Bioresour Technol* 2012;107:505–11.
- [55] Antonopoulos I-S, Karagiannidis A, Gkouletsos A, Perkoulidis G. Modelling of a downdraft gasifier fed by agricultural residues. *Waste Manage* 2012;32:710–8.
- [56] Doherty W., Reynolds A., Kennedy D. The effect of air preheating in a biomass CFB gasifier using ASPEN Plus simulation. *Biomass Bioenergy* 2009;33:1158–67.
- [57] Im-orb K., Simasatitkul L., Arpornwichanop. Analysis of synthesis gas production with a flexible H₂/CO ratio from rice straw gasification. *Fuel*. 2016;164:361-73.
- [58] Schuster G, Loffler G, Weigl K, Hofbauer H. Biomass steam gasification – an extensive parametric modeling study. *Bioresour Technology*. 2001;77:71–9.
- [59] Ściężko M., Stępień L. A modified Gibbs free energy minimization model for fluid bed coal gasification. *Chem. Process Eng.*, 2015; 36(1): 73-87.
- [60] Zainal ZA, Rifau A., Quadir GA, Seetharamu KN. Experimental investigation of a downdraft biomass gasifier. *Biomass & Bioenergy*. 2002;23:283-9.
- [61] Cengel Y.A. & Boles M.A. *Thermodynamics: An Engineering Approach*, McGraw Hill, eight ed. 2014. ISBN-13: 978-0073398174.
- [62] Sharma A. K. Equilibrium modeling of global reduction reactions for a downdraft (biomass) gasifier. *Energy Convers Manage*. 2008;49:832–42.
- [63] Stull D. R. and Prophet H., JANAF “Thermochemical Tables”, NSRDA - NBS 37 1971.
- [64] Bain, R.L., Amos, W.A., Downing and Perlack R.L. *Biopower technical assessment: state of the industry and Technology*. NREL Rep. TP-510-33123. Golden, CO: National Renewable Energy Laboratory. 2003.
- [65] Jayah TH, Aye L, Fuller RJ, Stewart DF. Computer simulation of a downdraft wood gasifier for tea drying. *Biomass Bioenergy*.2003;25:459–69.
- [66] Ngo S. I., Nguyen TDB, Lim Y., Song B., Lee U., Choi Y., et al. Performance evaluation for dual circulating fluidized-bed steam gasifier of biomass using quasiequilibrium three-stage gasification model. *Appl Energy* 2011;88:5208-20.
- [67] Azzone Emanuele, Morini Mirko, Pinelli Michele. Development of an equilibrium model for the simulation of thermochemical gasification and application to agricultural residues. *Renew Energy* 2012;46:248–54.
- [68] Narvaez Ian, Orío Alberto, Aznar Maria P, Corella Jose. Biomass gasification with air in an atmospheric bubbling fluidized bed. Effect of six operational variables on the quality of the produced raw gas. *Ind Eng Chem Res*1996;35:2110–20.
- [69] Subramanian P, Venkatachalam ASP. Fluidized bed gasification of select granular biomaterials. *Bioresour Technol* 2011;102:1914–20.
- [70] Ghassemi H., Shahsavan-Markadeh R. Effects of various operational parameters on biomass gasification process; a modified equilibrium model. *Energy Conver and Manage*. 2014;79:18–24

- [71] Lim Y. and Lee U. D. Quasi-equilibrium thermodynamic model with empirical equations for air–steam biomass gasification in fluidized-beds. *Fuel Processing Technology* 2014;128:199–210.
- [72] Mendiburu A. Z. Carvalho J. A. Jr., Zanzi R., Coronado C. R. C. Silveira J. L. Thermochemical equilibrium modeling of a biomass downdraft gasifier: Constrained and unconstrained non-stoichiometric models, *Energy* 2014;71:624-37.
- [73] Arteaga-Pérez LE, Casa-Ledón Y, Prins W, Radovic L. Thermodynamic predictions of performance of a bagasse integrated gasification combined cycle under quasi-equilibrium conditions. *Chemical Engineerin Journal* 2014;58:402-11.
- [74] Kramb J., Konttinen J., Gómez-Barea A., Moilanen A., Umeki K. Modeling biomass char gasification kinetics for improving prediction of carbon conversion in a fluidized bed gasifier. *Fuel* 2014; 132:107–15.
- [75] Lapuerta M., Hernández J. J., Pazo Alim., López J. Gasification and co-gasification of biomass wastes: effect of the biomass origin and the gasifier operating conditions. *Fuel Process Technol* 2008;89:828–37.
- [76] Kaewluan S, Pipatmanomai S. Gasification of high moisture rubber woodchip with rubber waste in a bubbling fluidized bed. *Fuel Process Technol* 2011;92:671–7.
- [77] Gómez-Barea A., Leckner B., Estimation of gas composition and char conversion in a fluidized bed biomass gasifier, *Fuel* 2013; 107:419–31.
- [78] Nasir-Uddin M., Wan-Daud W. M. A., Abbas H. F. Effects of pyrolysis parameters on hydrogen formations from biomass: a review. *RSC Adv* 2014;4:10467-90.
- [79] Nam H., Capareda S. C., Ashwath, N., Kongkasawan J. Experimental investigation of pyrolysis of rice straw using bench-scale auger, batch and fluidized bed reactors. *Energy* 2015;93:2384-94.
- [80] Yang Z., Kumar A., Huhnke R. L., Buser M., Capareda S. Pyrolysis of eastern redcedar: Distribution and characteristics of fast and slow pyrolysis products. *Fuel* 2016;166:157-65.
- [81] Rodriguez-Alejandro D.A. Nam H., Maglinao Jr. A. L., Capareda S. C Development of a modified equilibrium model for biomass pilot-scale fluidized bed gasifier performance predictions. *Energy* 2016;115:1092-108.
- [82] Maglinao Jr. A. L., Development of a Segregated Municipal Solid Waste Gasification system for electrical Power Generation, Texas A&M University, 2013.
- [83] Maglinao Jr. A. L., Capareda S. C., Nam H. Fluidized bed gasification of high tonnage sorghum, cotton gin trash and beef cattle manure: Evaluation of synthesis gas production. *Energy Conversion and Management* 2015;105:578-87.
- [84] Puig-Arnavat Maria, Bruno Joan Carles, Coronas Alberto. Review and analysis of biomass gasification models. *Renew Sustain Energy Rev* 2010;14:2841–51.
- [85] Dogru M, Howarth CR, Akay G, Keskinler B, Malik AA. Gasification of hazelnut shells in a downdraft gasifier. *Energy* 2002;27(5):415–27.
- [86] Shi, S.P., et al., Modelling coal gasification with CFD and discrete phase method. *Journal of the Energy Institute*, 2006;79(4): p. 217-221.
- [87] Janajreh I., Shrah M. Al. Numerical and experimental investigation of downdraft gasification of wood chips. *Ener Conver and Manage*, 2013;65:738-92.
- [88] Muilenberg M. A. Computational modeling of the combustion and gasification zones in a downdraft gasifier “Master’s Thesis” The University of Iowa. 2011.
- [89] Kumar M. Multiscale CFD Simulations of Entrained Flow Gasification. “PhD Thesis” Massachusetts Institute of Technology. 2011-

- [90] Xue Q., Dalluge D., Heindel T.J., Fox R.O., Brown R.C. Experimental validation and CFD modeling study of biomass fast pyrolysis in fluidized-bed reactors. *Fuel*, 2012;97:757–69
- [91] Zhou, H. S.; Flamant, G.; Gauthier, D DEM-LES of coal combustion in a bubbling fluidized bed Part I: gas-particle turbulent flow structure. *Chem Eng Sci.* 2004;59(20):4193-203.
- [92] Zhou, H. S.; Flamant, G.; Gauthier, D DEM-LES of coal combustion in a bubbling fluidized bed Part II: coal combustion at the particle level. *Chem Eng Sci.* 2004;59(20):4205-15.
- [93] Ranz, W.E., Marshall, W.R., Evaporation from drops. *Chem. Eng. Prog*, 48 (1952), pp. 141-146
- [94] Baum M. M. and Street P. J. "Predicting the Combustion Behavior of Coal Particles". *Combust. Sci. Technol.*, 1971;3(5):231–43..
- [95] Tinaut FV, Melgar A, Pérez JF, Horrillo A. Effect of biomass particle size and air superficial velocity on the gasification process in a downdraft fixed bed gasifier. an experimental and modelling study. *Fuel Process Technol* 2008;89(11):1076–89.
- [96] Blasi CD. Dynamic behaviour of stratified downdraft gasifiers. *Chem Eng Sci* 2000;55(15):2931–44.
- [97] Antal, M.J., *The Art, Science, and Technology of Charcoal Production*. *Industrial Engineering Chemistry Research* 2003;42:1619–40.
- [98] Risnes, H., Sørensen, L.H., Hustad, J.E. CO₂ reactivity of chars from wheat, spruce, and coal. In: Bridgwater, A.V. (Ed.), *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*, 2001;1:61–72.
- [99] Montgomery D. *Diseño y Análisis de Experimentos*. 2da. Ed., Editorial Limusa, 2005.
- [100] Nam H, Maglinao Jr A, Capareda S. C., Rodriguez-Alejandro D. A. Enriched-air fluidized bed gasification using bench and pilot scale reactors of dairy manure with sand bedding based on response surface methods. *Energy* 2016;95:187-99.
- [101] Di Blasi, C. Influences of Physical Properties on Biomass Devolatilization Characteristics. *Fuel*. 1997;76:957–64.
- [102] Miller, R. S.; Bellan, J. Analysis of Reaction Products and Conversion Time in the Pyrolysis of Cellulose and Wood Particles. *Combust. Sci. Technol.* 1996, 119, 331–373.
- [103] Bharadwaj, A.; Baxter, L. L.; Robinson, A. L. Effects of intraparticle heat and mass transfer on biomass devolatilization: Experimental results and model predictions. *Energy Fuels* 2004, 18, 1021–1031.
- [104] Horbaj, P. Model of the Kinetics of Biomass Pyrolysis. *Drevarsky Vyskum* 1997, 42 (4), 15–23.
- [105] Liliedahl, T.; Sjoström, K. Heat transfer controlled pyrolysis kinetics of a biomass slab, rod or sphere. *Biomass Bioenergy* 1998, 15 (6), 503–9.
- [106] Janse, A. M. C.; Westerhout, R. W. J.; Prins, W. Modelling of Flash Pyrolysis of a Single Wood Particle. *Chem. Eng. Process.* 2000, 39, 239–52.
- [107] Mermoud, F.; Golfier, F.; Salvador, S.; Van de Steene, L.; Dirion, J. L. Experimental and numerical study of steam gasification of a single charcoal particle. *Combust. Flame* 2006, 145, 59–79.
- [108] Lopez G. Alvarez J., Amutio M., Arregi A., Bilbao J., Olazar M. Assessment of steam gasification kinetics of the char from lignocellulosic biomass in a conical spouted bed reactor. *Energy* 2016;107:493-501.
- [109] Tangsathitkulchai C, Junpirom S, Katesa J. Comparison of kinetic models for CO₂ gasification of coconut-shell chars: carbonization temperature effects on char reactivity and porous properties of produced activated carbons. *Eng J* 2013;1:13-27.
- [110] Bhatia SK, Perlmutter DDA. Random pore model for fluid solid reactions: I. Isothermal, kinetic control. *AIChE J* 1980;26:379-86.

- [111] Mehriabian R., Zahirovic S., Scharler R., Obernberger I., Kleditzsch., Wirtz S., Scherer V., Lu H., Baxter L. A CFD model for thermal conversion of thermally thick biomass particles. *Fuel Proc Tech* 2012;96-108.
- [112] Lu H., Robert W., Peirce G., Ripa B., Baxter L. Comprehensive study of biomass particle combustion. *Energy & Fuels* 2008;22:2826-39.
- [113] Forest Products Laboratory United States Department of Agriculture Forest Service. Physical Properties and Moisture Relations of Wood. In *Wood Handbook: Wood as an Engineering Material*; Forest Products Society: Madison, WI, 1999; Chapter 3, pp 3 - 5.
- [114] Guzenda, R.; Olek, W. Identification of free and bound water content in wood by means of NMR relaxometry. In *12th International Symposium on Nondestructive Testing of Wood*; Sopron: Budapest, Hungary, 2000.
- [115] Chan, W.-C.R.; Kelbon, M.; Krieger, B. B. Modeling and experimental verification of physical and chemical processes during pyrolysis of a large biomass particle. *Fuel* 1985, 64 (11), 1505–1513.
- [116] Kung, HC, A mathematical model of wood pyrolysis. *Combustion and Flame* 1972;18:185-95.
- [117] Thurner, F and U Mann. Kinetic Investigation of Wood Pyrolysis. *Industrial and Engineering Chemical Process Design and Development* 1981;20:482-88.
- [118] Alves, S and JL Figueiredo. A Model for Pyrolysis of Wet Wood. *Chemical Engineering Science*, 1989;44(12):2861-69.
- [119] Koufopoulos, CA, N Papayannakos, G Maschio and A Lucchesi, Modeling of the Pyrolysis of Biomass Particles. *Studies on Kinetics, Thermal and Heat Transfer Effects. The Canadian Journal of Chemical Engineering* 1991;69: 907-15.
- [120] Hagge, Mathew J and Kenneth M Bryden. Modeling the impact of shrinkage on the pyrolysis of dry biomass. *Chemical Engineering Science* 2002;57: 2811-23.
- [121] Peters, Bernhard, Christian Bruch and Thomas Nussbaumer. Modelling wood combustion under fixed bed conditions. *Fuel* 2003;82: 729-38.
- [122] Shen, DK, MX Fang, ZY Luo and KF Cen. Modeling pyrolysis of wet wood under external heat flux. *Fire Safety Journal* 2007;42:210-7.
- [123] Grioui, Najla, Kamel Halouani, Andre Zoulalian and Foued Halouani. Thermogravimetric analysis and kinetics modeling of isothermal carbonization of olive wood in inert atmosphere. 2006. *Thermochimica Acta* 440: 23-30.
- [124] Di Blasi, C. Heat, Momentum and Mass Transport through a Shrinking Biomass Particle Exposed to Thermal Radiation. *Chem. Eng. Sci.* 1996;51 (7):1121–32.
- [125] Evans, R. J.; Milne, T. A. Molecular Characterization of the Pyrolysis of Biomass. 1. Fundamentals. *Energy Fuels* 1987;1:123–37.
- [126] Evans, R. J.; Milne, T. A. Molecular Characterization of the Pyrolysis of Biomass. 2. Applications. *Energy Fuels* 1987;1:311–9.
- [127] Demyirbas, A. Hydrocarbons from Pyrolysis and Hydrolysis Processes of Biomass. *Energy Sources* 2003;25:67–75.
- [128] Thunman, H.; Niklasson, F.; Johnsson, F.; Leckner, B. Composition of Volatile Gases and Thermochemical Properties of Wood for Modeling of Fixed or Fluidized Beds. *Energy Fuels* 2001, 15, 1488–1497.
- [129] Smoot, L. D.; Smith, P. J. *Coal Combustion and Gasification*; Plenum Press: New York, 1985.
- [130] Smith, K. L.; Smoot, L. D.; Fletcher, T. H.; Pugmire, R. J. *The structure and reaction processes of coal.*

In The Plenum Chemical Engineering Series; Luss, D., Ed.; Plenum Press: New York, 1994.

[131] Brewster, B. S.; Hill, S. C.; Radulovic, P. T.; Smoot, L. D. *Fundamentals of Coal Combustion for Clean and Efficient Use*; Smoot, L. D., Ed.; Elsevier Applied Science Publishers: London, 1993; Vol. 20.

[132] Blackham, A. U.; Smoot, L. D.; Yousefi, P. Rates of oxidation of millimetre-sized char particles: simple experiments. *Fuel* 1994, 73 (4), 602-12.

[133] Evans, D. H.; Emmons, H. W. Combustion of wood charcoal. *Fire Res.* 1977, (1), 57–66.

[134] Janse, A. M. C.; de Jonge, H. G.; Prins, W.; van Swaaij, W. P. M. Combustion kinetics of char obtained by flash pyrolysis of pine wood. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998, 37, 3909–3918.

[135] Hautman, D. J.; Dryer, L.; Schug, K. P.; Glassman, I. A multiple step overall kinetic mechanism for the oxidation of hydrocarbons. *Combust.Sci. Technol.* 1981;25:219–35.

[136] Wagenaar, B. M.; Prins, W.; Van Swaaij, W. P. Flash pyrolysis kinetics of pine wood. *Fuel Process. Technol.* 1993, 36, 291.

[137] Liden, C. K.; Berruti, F.; Scott, D. S. A kinetic model for the production of liquids from the flash pyrolysis of biomass. *Chem. Eng. Commun.* 1988;65:207–21.

[138] Di Blasi, C. Analysis of convection and secondary reaction effects within porous solid fuels undergoing pyrolysis. *Combust. Sci. Technol.* 1993;90:315–40.

[139] Bryden, K. M.; Hagge, M. J. Modeling the combined impact of moisture and char shrinkage on the pyrolysis of a biomass particle. *Fuel* 2003;82:1633–44.

[140] Turns, S. R. *An Introduction to Combustion: Concepts and Applications*, 2nd ed.; McGraw-Hill: New York, 2000.

[141] Bryden, K. M. *Computational Modeling of Wood Combustion*; Mechanical Engineering Department, University of Wisconsin-Madison: Madison, WI, 1998.

[142] Incropera, F. P.; Dewitt, D. P. *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, 4th ed.; John Wiley & Sons: New York, 1996.

[143] Olek, W.; Perre, P.; Weres, J. Inverse analysis of the transient bound water diffusion in wood. *Holzforschung* 2005, 59 (1), 38–45.

[144] Bird, R. B.; Stewart, W. E.; Lightfoot, E. N. *Transport Phenomena*, 2nd ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 2002.

[145] Wheeler, A. *Advances in Catalysis*; Academic Press: New York, 1951; p 250.

[146] Robinson, A. L.; Buckley, S. G.; Baxter, L. L. Thermal Conductivity of Ash Deposits 1: Measurement Technique. *Energy Fuels* 2001;15:66–74.

[147] Robinson, A. L.; Buckley, S. G.; Yang, N. Y. C.; Baxter, L. L. Thermal Conductivity of Ash Deposits 2: Effects of Sintering. *Energy Fuels* 2001;15:75–84.

[148] Ouelhazi, N.; Arnaud, G.; Fohr, J. P. A Two-dimensional study of wood plank drying. The effect of gaseous pressure below boiling point. *Transp. Porous Media* 1992;7 (1):39–61.

[149] Hayhurst A.N., Parmar M.S., Measurement of the mass transfer coefficient and Sherwood number for carbon spheres burning in a bubbling fluidized bed, *Combustion and Flame* 2002;30:361–75.

[150] Dennis J.S., Hayhurst A.N., Scott S.A. The combustion of large particles of char in bubbling fluidized beds: The dependence of Sherwood number and the rate of burning on particle diameter. *Combustion and Flame* 2006;147:185-94.

[151] IMERYS Refractory Minerals, Mulgrain® Grains and Flours, 2015.

- [152] Mahadevan R., Adhikari S., Shakya R., Wang K., Dayton D., Lehrich M., Taylor S.E., Effect of Alkali and Alkaline Earth Metals on in-Situ Catalytic Fast Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass: A Microreactor Study, *Energy Fuels* 2016; 30:3045-56.
- [153] Nam H., Maglinao A.L. Jr., Capareda S.C., Studies to effectively utilize dairy manure mixed with sand bedding for thermal conversion process, in review 2016.
- [154] Vassilev SV, Baxter D, Vassileva CG. An overview of the behaviour of biomass during combustion: Part I. Phase-mineral transformations of organic and inorganic matter. *Fuel* 2013;112:391-449.
- [155] Kim Y.D., Yang C.W., Kim B.J., Kim K.S., Lee J.W., Moon J.H., Yang W., Yu T.U., Lee U.D. Air-blown gasification of woody biomass in a bubbling fluidized bed gasifier. *Applied Energy* 2013; 112:414-20.
- [156] Yu H., Zhang Ze, Li Z., Chen D. Characteristics of tar formation during cellulose, hemicellulose and lignin gasification. *Fuel* 2014;118:250-6.
- [157] Meng X., De Jong W., Fu N., Verkooijen A.H.M., Biomass gasification in a 100 kWth steam-oxygen blown circulating fluidized bed gasifier: effects of operational conditions on product gas distribution and tar formation. *Biomass and Bioenergy* 2011; 35:2910-24.
- [158] Wu H., Hanna M., Jones D. Thermogravimetric characterization of dairy manure as pyrolysis and combustion feedstocks. *Waste Manage Res.* 2012;30(10):1066-71.
- [159] Grønli M. A theoretical and experimental study of the thermal degradation of biomass. PhD thesis, Norway: The Norwegian University of Science and Technology; 1996.
- [160] Lu H, Robert W, Peirce G, Ripa B, Baxter LL. Comprehensive study of biomass particle combustion. *Energy Fuels* 2008;22:2826-39.
- [161] Centeno F., Mahkamov K., Silva-Lora E. E., Andrade R. B., Theoretical and experimental investigations of a downdraft biomass gasifier-spark ignition engine power system. *Renewable Energy* 2012;37:97-108.
- [162] Ma Z., Zhang Y., Qu Y., Zhou J., Qin H., Design and experimental investigation of a 190 kWe biomass fixed bed gasification and polygeneration pilot plant using a double air stage downdraft approach. *Energy* 2012;46:140-7.
- [163] Thanapal S.S., Annamalai K., Sweeten J.M., Gordillo G., Fixed bed gasification of dairy biomass with enriched air mixture, *Appl. Energy* 2012; 97:525-31.
- [164] Wu H., Hanna M.A., Jones D.D., Fluidized-bed gasification of dairy manure by Box-Behnken design, *Waste Manag. Res* 2012; 30:506-511.
- [165] Narvaez I., Orio A., Aznar M.P., Corella J., Biomass gasification with air in an atmospheric bubbling fluidized bed. Effect of six operational variables on the quality of the produced raw gas, *Ind Eng Chem Res.* 1996; 35:2110-2120.
- [166] Chamoli S., ANN and RSM approach for modeling and optimization of designing parameters for a V down perforated baffle roughened rectangular channel, *Alexandria Engineering Journal.* in press 2015.
- [167] Thanapal S.S., Annamalai K., Sweeten J.M., Gordillo G., Fixed bed gasification of dairy biomass with enriched air mixture, *Appl. Energy* 2012; 97:525-31
- [168] Gil J., Aznar M.P., Caballero M.A., Francés E., Corella J., Biomass gasification in fluidized bed at pilot scale with steam-oxygen mixtures. Product distribution for very different operating conditions, *Energy Fuels.* 1997; 11:1109- 18.
- [169] Pinto F., Franco C., André R.N., Tavares C., Dias M., Gulyurtlu I., Cabrita I., Effect of experimental conditions on co-gasification of coal, biomass and plastics wastes with air/steam mixtures in a fluidized bed system, *Fuel* 2003; 82:1967-76.

[170] Wu H., Hanna M.A, Jones D.D., Fluidized-bed gasification of dairy manure by Box-Behnken design, Waste Manag. Res 2012; 30:506-511.

[171] Raman K.P., Walawender W.P., Fan L., Gasification of feedlot manure in a fluidized bed reactor. The effect of temperature, Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development. 1980; 19:623-9.

[172] Gil J., Corella J., Aznar M.P., Caballero M.A., Biomass gasification in atmospheric and bubbling fluidized bed: effect of the type of gasifying agent on the product distribution, Biomass Bioenergy 1999; 17:389-403.

[173] Herguido J., Corella J., Gonzalez-Saiz J., Steam gasification of lignocellulosic residues in a fluidized bed at a small pilot scale. Effect of the type of feedstock, Ind Eng Chem Res 1992; 31:1274-82.

[174] Duta S. and Gualy R. Reactor Modeling. Build. Robust. Reactor. Models. CEP. October 2000 www.aiche.org/cep/ 37.

A. APÉNDICE A (Artículos Publicados)

A.1. Artículos en Revistas Indizadas

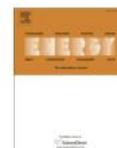
Energy 95 (2016) 187–199



Contents lists available at ScienceDirect

Energy

journal homepage: www.elsevier.com/locate/energy



Enriched-air fluidized bed gasification using bench and pilot scale reactors of dairy manure with sand bedding based on response surface methods



Hyungseok Nam^{a,*}, Amado L. Maglinao Jr.^a, Sergio C. Capareda^a,
David Aaron Rodriguez-Alejandro^{a,b}

^a Bio-Energy Test and Analysis Laboratory (BETA Lab), Biological and Agricultural Engineering Department, Texas A&M University, College Station, TX 77843, USA

^b Department of Chemical Engineering, University of Guanajuato, 36050 Guanajuato, Gto., Mexico

ARTICLE INFO

Article history:
Received 25 August 2015
Received in revised form
26 November 2015
Accepted 27 November 2015
Available online xxx

Keywords:
Oxygen gasification
Fluidized bed
Bench and pilot scale
Sand bedding dairy manure
RSM (response surface methods)
Economic analysis

ABSTRACT

Enriched-air gasification was performed in fluidized bed reactors using the processed dairy manure which was mixed with sand bedding. The effects of temperature, modified equivalence ratio (ER_m), and oxygen concentration on the gas products were investigated based on the statistical models using a bench-scale reactor in order to obtain empirical correlations. Then, the empirical equations were applied to compare the produced gases from a pilot-scale fluidized bed gasifier. The empirical and actual H₂ and CH₄ compositions were within a 10% error, while the sum of produced CO and CO₂ gases showed similar composition within 3% error. The most influential factors for the syngas heating value were temperature followed by the oxygen concentration and ER (equivalence ratio). The composition of H₂ (2.1–11.5%) and CO (5.9–20.3%) rose with an increase in temperature and oxygen concentration. The variation of CO₂ (16.8–31.6%) was mainly affected by the degree of oxygen concentration in the gasifying agent. The ranges of the LHV (lower heating value), carbon conversion efficiency and cold gas efficiency were discussed. An economic review showed favorable indications for on-site dairy manure gasification process for electric power based on the depreciable payback period and the power production costs.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The number of dairy cows in the United States was reported to be more than 9,227,000 heads in 2013 [1]. The states with the largest number of dairy cows are California (19%), Wisconsin (14%), New York (7%), Idaho (6%), Pennsylvania (6%), and Texas (5%). The concentrated dairy farms produce more daily dairy manure wastes than are needed, even though this waste has been regarded as an important fertilizer source for crop production for many years [2]. However, with limited land area, the wastes overload the land with excess phosphorus which is detrimental to agricultural production and has a negative impact on the land itself [3]. If dairy manure is used for fermentation, the process usually takes at least a week to a month to obtain maximum energy yield. Even after all the reactions

have been made, the amount of the waste can only be reduced by a maximum of 58% after 20 days. Still, almost 40% of the solid manure is left behind as waste or used in other ways [4].

Every day a dairy cow produces on the average about 8.2 kg of dry manure [5]. This gives a rough idea of the total production of dairy manure per year at about 28 million dry metric tons in the U.S. and 1.4 million dry metric tons in Texas. With the heating value of dairy manure at 15.8 MJ/kg (dry basis) [6], the total potential energy value of dairy manure is about 4.42×10^{11} MJ/year (14,000 MW) from the U.S. Many large stall cow feedlots and dairies are using different types of bedding materials for dairy cows. A USDA report [7] determined the types of bedding materials used in dairies in the U.S. to be sand, straw or hay, sawdust/wood products, compost manure, rubber mats and tires, corn cobs and stalks, waterbeds, and mattresses. The most frequent material for bedding was reported to be sand (25.8%) because it is regarded as an ideal choice for a dry and clean environment by preventing bacterial growth. Also, the sand bed material offers a comfortable and uniform bed for cows to lie on. A study [8] determined that 92% of dairy

* Corresponding author. Tel.: +1 979 676 7111.
E-mail addresses: namhs219@gmail.com (H. Nam), amado_jr@tamu.edu (A.L. Maglinao), scapareda@tamu.edu (S.C. Capareda).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2015.11.065>
0360-5442/© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.



β -characterization by irreversibility analysis: A thermoeconomic diagnosis method



Alejandro Zaleta-Aguilar^{a,*}, Abraham Olivares-Arriaga^{a,b}, Sergio Cano-Andrade^a, David A. Rodríguez-Alejandro^c

^a Department of Mechanical Engineering, Universidad de Guanajuato, Salamanca, Gto., 36885, Mexico

^b i-Energy Natural Technology Inc., Salamanca, Gto., 36730, Mexico

^c Department of Chemical Engineering, Universidad de Guanajuato, Guanajuato, Gto., 36000, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 December 2015

Received in revised form

28 May 2016

Accepted 3 June 2016

Keywords:

Thermocharacterization

Irreversibility analysis

Thermoeconomics

Diagnosis

ABSTRACT

This paper presents a reconciliation methodology for the diagnosis of energy systems. The methodology is based on the characterization of irreversibilities in the components of an energy system. These irreversibilities can be attributed to malfunctions or dysfunctions. The characterization of irreversibilities as presented here makes possible to reconcile the Actual Operating Condition (AOC) versus the Reference Operating Condition (ROC) of the energy system in a real-time manner. The diagnosis methodology introduces a parameter β , which represents the total exergy or useful work of a component in terms of its inlet and output streams at either design (full-load) or off-design (partial-load) conditions. The methodology is applied to the diagnosis of an actual Natural Gas Combined Cycle (NGCC) power plant. Data for the model is obtained directly from the plant by monitoring its performance at every time; thus, a real-time thermodynamic diagnosis for the system is obtained. Results show that the methodology presented here is able to detect and quantify the deviations on the performance of the NGCC power plant during its real-time operation. Based on the detection and quantification of these deviations, the user is able to make recommendations to schedule maintenance on the components where the irreversibilities are present.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The goal of a thermoeconomic diagnosis is to identify and quantify the causes (anomalies) of irreversibilities (malfunctions and dysfunctions) at every component (location) of an energy system [1,2]. Thus, by knowing the response of each component to these irreversibilities, preventive maintenance for the energy system can be scheduled accordingly in order to save resources [3].

The General Theory of Thermoeconomics proposed by Valero et al. [4] is a useful methodology for diagnosis of energy systems. The energy system is represented with a Productive Structure consisting of blocks joined by flow lines. Each block represents a component (or set of components) and the flow lines represent the purpose of each component (product) in the system. The effects of

anomalies are quantified under the principle of the Unitary Cost concept [5], by quantifying the extra resources (fuel) consumed at each component (and the energy system) while maintaining constant the power output of the energy system.

Torres et al. [6] propose to distinguish between intrinsic irreversibilities (malfunctions) and induced irreversibilities (dysfunctions). A malfunction is an irreversibility which reduces the efficiency of the specific component where it is taking place; and a dysfunction is the effect on efficiency reduction of a component caused by a malfunction taking place in other component [6]. In this line, Uson and Valero [7] present a systematic decomposition of effects, both induced and intrinsic, fuel quality, and set points, in the application of thermoeconomics of energy systems. This way, the effects of the degradation of a component on the component itself and on the rest of the components can be appropriately evaluated.

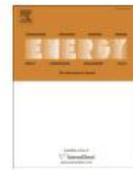
Verda et al. [2] present an Operational Diagnosis Methodology by zooming progressively into a specific zone of the Productive Structure of an energy system. Each zooming step is represented by

* Corresponding author.

E-mail addresses: azaleta@ugto.mx (A. Zaleta-Aguilar), aolivares@energy.com.mx (A. Olivares-Arriaga), sergio.cano@ugto.mx (S. Cano-Andrade), ingmen@hotmail.com (D.A. Rodríguez-Alejandro).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2016.06.012>

0360-5442/© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.



Development of a modified equilibrium model for biomass pilot-scale fluidized bed gasifier performance predictions



David A. Rodriguez-Alejandro^{a, b}, Hyungseok Nam^{a, c, *}, Amado L. Maglinao Jr.^a, Sergio C. Capareda^a, Alberto F. Aguilera-Alvarado^b

^a Bio-Energy Test and Analysis Laboratory (BETA Lab), Department of Biological and Agricultural Engineering, Texas A&M University, College Station, TX, 77843, USA

^b Department of Chemical Engineering, University of Guanajuato, 36050, Guanajuato, Gto., Mexico

^c Department of Biosystems Engineering, Auburn University, Auburn, AL, 36849, USA

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 April 2016
Received in revised form
27 August 2016
Accepted 11 September 2016

Keywords:

Fluidized bed gasification
Non-equilibrium model
Experimental validation
Thermodynamic
Tar analysis

ABSTRACT

The objective of this work is to develop a thermodynamic model considering non-stoichiometric restrictions. The model validation was done from experimental works using a bench-scale fluidized bed gasifier with wood chips, dairy manure, and sorghum. The model was used for a further parametric study to predict the performance of a pilot-scale fluidized biomass gasifier. The Gibbs free energy minimization was applied to the modified equilibrium model considering a heat loss to the surroundings, carbon efficiency, and two non-equilibrium factors based on empirical correlations of ER and gasification temperature. The model was in a good agreement with RMS <4 for the produced gas. The parametric study ranges were $0.01 < ER < 0.99$ and $500\text{ °C} < T < 900\text{ °C}$ to predict syngas concentrations and its LHV (lower heating value) for the optimization. Higher aromatics in tar were contained in WC gasification compared to manure gasification. A wood gasification tar simulation was produced to predict the amount of tars at specific conditions. The operating conditions for the highest quality syngas were reconciled experimentally with three biomass wastes using a fluidized bed gasifier. The thermodynamic model was used to predict the gasification performance at conditions beyond the actual operation.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

In recent decades, biomass has recently created attention as an alternative energy source to replace the use of fossil fuels and compensate for increasing energy consumption. On a daily or yearly basis, tons of lignocellulosic biomass, municipal solid waste (MSW), and human/livestock wastes are produced and processed at high cost. Even though many commercial technologies handle the wastes, a great deal of wastes are still buried underground or burned, especially in many underdeveloped or developing countries. The abundant biomass energy resources could be converted into different forms of useful products through various commercial technologies. A strong candidate for handling the mass production

of biomass wastes could be a gasification technology, one of the thermochemical conversion processes [1].

After Zainal et al. [2] proposed a Gibbs free energy minimization model, many mathematical models for gasification processes have recently been developed based on chemical equilibrium [3–11]. However, thermodynamic equilibrium calculations are independent of the gasifier type, and the model is more suitable for process studies on the influence of the fuels and process parameters [12]. Some drawbacks present in the equilibrium models are: difficult to consider char and the formation of tar, the underestimation of CH₄, the overestimation of H₂ and product yield. In order to avoid these inaccuracies, authors introduced correction factors based on non-equilibrium phenomena from actual experiments. Li et al. [13] developed a correction system for an equilibrium model that described the amount of carbon and hydrogen which bypassed the equilibrium reactions in coal gasification in a fluidized bed. A similar correction system was introduced by Damiani et al. [14]. Some of basic modifications which were used by other researchers are consideration of the carbon conversion and tar formation [15].

* Corresponding author. 200 Tom E. Corley Building (Department of Biosystems Engineering), Auburn University, Auburn, AL 36849, USA.

E-mail addresses: ingmen@hotmail.com (D.A. Rodriguez-Alejandro), namhs219@gmail.com (H. Nam), scapareda@tamu.edu (S.C. Capareda), alaguile@ugto.mx (A.F. Aguilera-Alvarado).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2016.09.079>
0360-5442/© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

A.2. Memorias de Congreso

Capítulo de Libro: “Alternativas Energéticas”, ISBN:978-607-7831-07-5. Universidad del Istmo. 1^{ra} ed. 2016.

1. **“Numerical Analysis of Combustion, Gasification and Pyrolysis for Wood Chips Applying a Discrete Phase Method”** XXXVII Encuentro Nacional de la Asociación Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química (AMIDIQ), Puerto Vallarta, Jalisco. **05/2016.**
2. **“Estudio de la transferencia de Calor a Temperatura Alta Mediante CFD: Comparación del Efecto en Diversos Materiales”** XXXVII Encuentro Nacional de la AMIDIQ, Puerto Vallarta, Jalisco. **05/2016.**
3. **“Cuantificación de la Formación de Productos Biocombustibles para la Pirólisis de Virutas de Madera”** XXXVII Encuentro Nacional de la AMIDIQ, Puerto Vallarta, Jalisco. **05/2016.**
4. **“La Organización y Comunicación como Herramientas para Promover la Innovación Interdisciplinar en la IQ: Un caso de Estudio”** XXXVII Encuentro Nacional de la AMIDIQ, Puerto Vallarta, Jalisco. **05/2016**
5. **“Estudio experimental de conversión termoquímica de biomasa mediante un pirolizador batch.”** 1er Congreso Internacional en Energías Renovables, Huatulco Oaxaca. **09/2015.**
6. **“Análisis en CFD del arreglo óptimo de agitación por inyección de biomasa en digestores prefabricados tipo tanque elevado”** 1er Congreso Internacional en Energías Renovables, Huatulco Oaxaca. **09/2015.**
7. **“Innovación Social y Tecnológica en Ingeniería Química”** Seminario Internacional de AISOC 2015 “Organizaciones-Sociedad, una relación compleja: nuevas estrategias, nuevos actores”, Montevideo Uruguay. **07/2015.**
8. **“Optimización Exergética de una Gasificador de Biomasa”** XXXVI Encuentro Nacional de la Asociación Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química (AMIDIQ), Cancún Quintana Roo. **05/2015.**
9. **“Estudio de la Integración de una Celda de Combustible Óxido Sólido SOFC Operando con SYNGAS”** XXXVI Encuentro Nacional de la Asociación Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química (AMIDIQ), Cancún Quintana Roo. **05/2015.**
10. **“La Innovación: Una Tendencia en la Ingeniería Química Un caso de Estudio”** XXXVI Encuentro Nacional de la AMIDIQ, Cancún Quintana Roo. **05/2015.**
11. **“Modelado de un Quemador Doméstico Swirling para su Optimización Energética”** XXXV Encuentro Nacional de la AMIDIQ, Puerto Vallarta, Jalisco. **05/2014.**
12. **“Reducción de NOx en Turbina de Gas de 50 MW de la C.T.C.C. El Sauz”** XXXV Encuentro Nacional de la AMIDIQ, Puerto Vallarta, Jalisco. **05/2014.**
13. **“Prototipo experimental para el envejecimiento artificial por intemperismo”** XIX Congreso Internacional Anual de la Sociedad Mexicana de Ingenieros Mecánicos, Pachuca, Hidalgo. **09/2013.**
14. **“Validación de los modelos de predicción de los productos de un Gasificador de biomasa experimental”** XXXIV Encuentro Nacional (AMIDIQ), Mazatlán, Sinaloa. **05/2013.**
15. **“Prototipo experimental de un Gasificador de biomasa”** XVIII Congreso Internacional Anual de la Sociedad Mexicana de Ingenieros Mecánicos, Salamanca, Gto. **09/2012.**

A.3. Otros distintivos logrados

1. **Título de propiedad de Diseño Industrial otorgado por el Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial (IMPI).** “*CARCASA DE REACTOR PARA DESECHOS ORGÁNICOS*”. **Fecha 25 Agosto 2016. Inventores:** Alejandro Zaleta Aguilar, David Aarón Rodríguez Alejandro, Alberto F. Aguilera Alvarado, Armando Gallegos Muñoz. Apoderado: **Universidad de Guanajuato.**
2. **Solicitud de Patente ante Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial (IMPI).** “*Planta de Integración de Tecnologías de Biodigestión y Gasificación para Recuperación de Energía*”. **Solicitud 04 Agosto 2014. Inventores:** Alejandro Zaleta Aguilar, David Aarón Rodríguez Alejandro, Francisco Javier Conejo Hernández, Jesús Mancilla Romero. Solicitantes: **4e Power and Fuels S. de R. L.**
3. **2do Lugar en la Categoría Proyecto Invención Posgrado** en el 10° Concurso de Creatividad e Innovación “*Ilumina tus ideas*”. Universidad de Guanajuato. 05-2015.
4. **3er Lugar en la Subcategoría Posgrado de la categoría Emprendedores Junior,** con el proyecto **Biogasificador Móvil** en el VII Premio CONCYTEG a la Innovación tecnológica. Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Guanajuato. León, Gto.09-2014.
5. **1er Lugar en la Categoría Proyecto Emprendedor Productos,** con el proyecto **Biogasificador Portátil** en el 9° Concurso de Creatividad e Innovación “*Expande tus ideas*”. Universidad de Guanajuato. 06-2014.
6. **Ganador del Mejor Cartel en la Categoría Fenómenos de Transporte en el XXXV Encuentro Nacional de la AMIDIQ,** Puerto Vallarta, Jalisco. 05-2014.

B. APÉNDICE B (Proyecto de sistema de Gasificación de Biomasa de 30 kW)

Solicitud de Patente ingresada el **4/AGO/2014** ante el Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial con número de folio **MX/E/2014/054671**, a través de la empresa **4E POWER AND FUEL S. DE R.L.**



Figura C.1. Modelado Virtual de la Planta



Figura C.2. Enfoque al sistema de separación de sólidos y gasificador de biomasa



Figura C.3. Perspectiva desde el piso de la planta



Figura C.4. Vista frontal de la planta

El sistema utiliza la tecnologías de gasificación de nueva generación, en donde se aprovechan los residuos sólidos orgánicos para generar un gás sintético (monóxido de carbono, hidrógeno y metano) ayudado mediante un secador solar de biomasa. Los gases se combinan para generar electricidad a través de un motogenerador 17 kW. El reactor representa una innovación en la forma de llegar a su diseño final, ya que ha sido

desarrollado a través la metodología presentada en la actual investigación. Las diferencias principales en diseño y operabilidad en comparación a sistemas similares en el mundo son:

1.- **Diseño mecánico** modular que permite la expansión a sistemas de mayor potencia, además de su mayor simplicidad para manufactura y reemplazo de partes.

2.- **Algoritmo** de control PID único, que permite un adiestramiento previo para cualquier tipo de residuo para encontrar los parámetros de control óptimos vinculados al suministro de aire en la válvula electromecánica previa al reactor de gasificación.

3.- **El proceso**, ya que se ha intensificado el reactor de gasificación para aprovechar la reacción de conversión máxima de cualquier tipo de residuos orgánicos y generar un gas con un poder calorífico medio, así como definir tres modos de operación, tales como: incineración, pirolizador y gasificador de biomasa.

Cabe mencionar que el proyecto global ganó el primer lugar del Premio Estatal de Energía Renovable 2014, en la categoría de Innovación otorgado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología del Estado de Guanajuato.

C. APÉNDICE C (Código EES)

"!*****Functions for Ultimate Analysis*****"

```
FUNCTION EAC(PC[1],PC[2],PC[3],PC[4],PC[5],OPTION)
if (OPTION = 1) then VAR:=PC[1] else; if (OPTION= 2)
then VAR:=PC[2] else; if (OPTION= 3) then VAR:= PC[3]
else; if (OPTION= 4) then VAR:= PC[4] else; if (OPTION= 5)
then VAR:= PC[5] else; endif ; endif ; endif; endif ; endif
;EAC:=VAR
end
```

```
FUNCTION EAH(PH[1],PH[2],PH[3],PH[4],PH[5],OPTION)
if (OPTION = 1) then VAR:=PH[1] else; if (OPTION= 2)
then VAR:=PH[2] else; if (OPTION= 3) then VAR:= PH[3]
else; if (OPTION= 4) then VAR:= PH[4] else; if (OPTION= 5)
then VAR:= PH[5] else; endif ; endif ; endif; endif ; endif
;EAH:=VAR
end
```

```
FUNCTION EAO(PO[1],PO[2],PO[3],PO[4],PO[5],OPTION)
if (OPTION = 1) then VAR:=PO[1] else; if (OPTION= 2)
then VAR:=PO[2] else; if (OPTION= 3) then VAR:= PO[3]
else; if (OPTION= 4) then VAR:= PO[4] else; if (OPTION= 5)
then VAR:= PO[5] else; endif ; endif ; endif; endif ; endif
;EAO:=VAR
end
```

```
FUNCTION EAN(PN[1],PN[2],PN[3],PN[4],
PN[5],OPTION)
if (OPTION = 1) then VAR:=PN[1] else; if (OPTION= 2)
then VAR:=PN[2] else; if (OPTION= 3) then VAR:= PN[3]
else; if (OPTION= 4) then VAR:= PN[4] else; if (OPTION= 5)
then VAR:= PN[5] else; endif ; endif ; endif; endif ; endif
;EAN:=VAR
end
```

```
FUNCTION EAS(PS[1],PS[2],PS[3],PS[4],PS[5],OPTION)
if (OPTION = 1) then VAR:=PS[1] else; if (OPTION= 2)
then VAR:=PS[2] else; if (OPTION= 3) then VAR:= PS[3]
else; if (OPTION= 4) then VAR:= PS[4] else; if (OPTION= 5)
then VAR:= PS[5] else; endif ; endif ; endif; endif ; endif
;EAS:=VAR
end
```

"!*****Functions for Proximate Analysis*****"

```
FUNCTION
PAMC(MC[1],MC[2],MC[3],MC[4],MC[5],OPTION)
if (OPTION = 1) then VAR:=MC[1] else; if (OPTION= 2)
then VAR:=MC[2] else; if (OPTION= 3) then VAR:= MC[3]
else; if (OPTION= 4) then VAR:= MC[4] else; if (OPTION=
5) then VAR:= MC[5] else; endif ; endif ; endif; endif ; endif
;PAMC:=VAR
end
```

```
FUNCTION
PAVCM(VCM[1],VCM[2],VCM[3],VCM[4],VCM[5],OPTIO
N)
if (OPTION = 1) then VAR:=VCM[1] else; if (OPTION= 2)
then VAR:=VCM[2] else; if (OPTION= 3) then VAR:=
VCM[3] else; if (OPTION= 4) then VAR:= VCM[4] else; if
(OPTION= 5) then VAR:= VCM[5] else; endif ; endif ; endif;
endif ; endif ;PAVCM:=VAR
end
```

```
FUNCTION
PAASH(ASH[1],ASH[2],ASH[3],ASH[4],ASH[5],OPTION)
if (OPTION = 1) then VAR:=ASH[1] else; if (OPTION= 2)
then VAR:=ASH[2] else; if (OPTION= 3) then VAR:=
ASH[3] else; if (OPTION= 4) then VAR:= ASH[4] else; if
(OPTION= 5) then VAR:= ASH[5] else; endif ; endif ; endif;
endif ; endif ;PAASH:=VAR
end
```

```
FUNCTION PAFC(FC[1],FC[2],FC[3],FC[4],FC[5],OPTION)
```

```
if (OPTION = 1) then VAR:=FC[1] else; if (OPTION= 2)
then VAR:=FC[2] else; if (OPTION= 3) then VAR:= FC[3]
else; if (OPTION= 4) then VAR:= FC[4] else; if (OPTION= 5)
then VAR:= FC[5] else; endif ; endif ; endif; endif ; endif
;PAFC:=VAR
end
```

"!*****Function for HHV selection*****"

```
FUNCTION HHV(HHVR,HHVC,SEL)
if (SEL = 1) then VAR:=HHVR else; if (SEL= 2) then
VAR:=HHVC ; endif ; HHV:=VAR
end
```

"!***Procedure for FACTORS (UNKNOWN BIOMASS) ***"

```
PROCEDURE
FFUB(T_gasif,ER:FACTOR_K3,FACTOR_K4,FACTOR_CO
NVERSION)
```

```
IF T_GASIF<=900 THEN
FACTOR_CONVERSION=1
FACTOR_K3=1
FACTOR_K4=1
ENDIF
END
```

"!***Procedure for FACTORS (SORGHUM) *****"

```
PROCEDURE
FFS(T_gasif,ER:FACTOR_K3,FACTOR_K4,FACTOR_CON
VERSION)
```

```
IF T_GASIF<=720 THEN
FACTOR_CONVERSION=0.9
FACTOR_K3=0.25
FACTOR_K4=0.5
ENDIF
IF (720<T_GASIF) AND (T_GASIF<=740) THEN
FACTOR_CONVERSION=0.9
FACTOR_K3=0.2
FACTOR_K4=1.05
ENDIF
```

```
IF (740<T_GASIF) AND (T_GASIF<=750) THEN
FACTOR_CONVERSION=0.94
FACTOR_K3=0.15
FACTOR_K4=1.05
ENDIF
```

```
IF (750<T_GASIF) AND (T_GASIF<=760) THEN
FACTOR_CONVERSION=0.95
FACTOR_K3=0.15
FACTOR_K4=1.25
ENDIF
```

```
IF (760<T_GASIF) AND (T_GASIF<=770) THEN
FACTOR_CONVERSION=0.96
FACTOR_K3=0.15
FACTOR_K4=1.5
ENDIF
```

```
IF (770<T_GASIF) AND (T_GASIF<=790) THEN
FACTOR_CONVERSION=0.975
FACTOR_K3=0.15
FACTOR_K4=1.75
ENDIF
```

```
IF (790<T_GASIF) AND (T_GASIF<=800) THEN
FACTOR_CONVERSION=1
FACTOR_K3=0.125
FACTOR_K4=2.1
ENDIF
```

```
IF (T_GASIF>800) THEN
FACTOR_CONVERSION=1
FACTOR_K3=0.15
FACTOR_K4=7.5
```

```

ENDIF
END
"!*****Procedure for Hydrogen (Sorghum)** * *"
PROCEDURE
H2S(T_gasif,ER,xw_H2,xd_H2:Yw_H2,Yd_H2)
  IF (T_GASIF<=600) THEN
    Yw_H2=(xw_H2/2)*100
    Yd_H2=(xd_H2/2)*100
  ENDIF
  IF (600<T_GASIF) AND (T_GASIF<=900) THEN
    Yw_H2=(xw_H2/3)*100
    Yd_H2=(xd_H2/3)*100
  ENDIF
  IF (T_GASIF>900) THEN
    Yw_H2=(xw_H2/2)*100
    Yd_H2=(xd_H2/2)*100
  ENDIF
END
"!*****Procedure for FACTORS (Wood Chips) *****"
PROCEDURE
FFWC(T_gasif:FACTOR_K3,FACTOR_K4,FACTOR_CONVERSION)
IF T_GASIF<=540 THEN
  FACTOR_CONVERSION=0.7
  FACTOR_K3=0.045
  FACTOR_K4=0.35
ENDIF
IF (540<T_GASIF) AND (T_GASIF<=650) THEN
  FACTOR_CONVERSION=0.209090909 +
0.000909090909*T_gasif
  FACTOR_K3=0.045
  FACTOR_K4=1.08636364 - 0.00136363636*T_gasif
ENDIF
IF (650<T_GASIF) AND (T_GASIF<=705) THEN
  FACTOR_CONVERSION=-1.56363636 +
0.00363636364*T_gasif
  FACTOR_K3=0.045
  FACTOR_K4=-1.57272727 + 0.00272727273*T_gasif
ENDIF
IF (705<T_GASIF) AND (T_GASIF<=782) THEN
  FACTOR_CONVERSION=1
  FACTOR_K3=-0.916363636 + 0.00136363636*T_gasif
  FACTOR_K4=-0.565584416 + 0.0012987013*T_gasif
ENDIF
IF T_GASIF>782 THEN
  FACTOR_CONVERSION=1
  FACTOR_K3=0.15
  FACTOR_K4=0.45
ENDIF
END
"!*****Procedure for Methane (Wood Chips)*****"
PROCEDURE
CH4WC(T_gasif,ER,xw_CH4,xd_CH4:Yw_CH4,Yd_CH4)
  IF (ER<=0.2) THEN
    Yw_CH4=(xw_CH4/4)*100
    Yd_CH4=(xd_CH4/4)*100
  ENDIF
  IF (T_GASIF<=600) AND (ER<=0.2) THEN
    Yw_CH4=(xw_CH4/4)*100
    Yd_CH4=(xd_CH4/4)*100
  ENDIF
  IF (T_GASIF<=600) AND (ER>0.2) THEN
    Yw_CH4=(xw_CH4/2)*100
    Yd_CH4=(xd_CH4/2)*100
  ENDIF
  IF ((600<T_GASIF) AND (T_GASIF<750)) AND
(ER>0.2) AND (ER<0.4)) THEN
    Yw_CH4=(xw_CH4)*100
    Yd_CH4=(xd_CH4)*100
  ENDIF
ENDIF
IF (T_GASIF=>750) AND (ER>0.2) THEN
  Yw_CH4=(xw_CH4+0.02)*100
  Yd_CH4=(xd_CH4+0.02)*100
ENDIF
IF (T_GASIF<750) AND (ER>0.4) THEN
  Yw_CH4=(xw_CH4+0.02)*100
  Yd_CH4=(xd_CH4+0.02)*100
ENDIF
IF (750<=T_GASIF) AND (ER>=0.4) THEN
  Yw_CH4=(xw_CH4+0.04)*100
  Yd_CH4=(xd_CH4+0.04)*100
ENDIF
IF (750<T_GASIF) THEN
  Yw_CH4=(xw_CH4+0.04)*100
  Yd_CH4=(xd_CH4+0.04)*100
ENDIF
IF (0.65<ER) AND (ER<=0.9) THEN
  Yw_CH4=(xw_CH4+0.005)*100
  Yd_CH4=(xd_CH4+0.005)*100
ENDIF
IF (ER>0.9) THEN
  Yw_CH4=(xw_CH4)*100
  Yd_CH4=(xd_CH4)*100
ENDIF
END
"!*****Procedure for Hydrogen (Wood Chips)*****"
PROCEDURE
H2WC(T_gasif,ER,xw_H2,xd_H2:Yw_H2,Yd_H2)
  IF (T_GASIF<=550) THEN
    Yw_H2=(xw_H2/3)*100
    Yd_H2=(xd_H2/3)*100
  ENDIF
  IF (550<T_GASIF) AND (T_GASIF<=600) THEN
    Yw_H2=(xw_H2/2)*100
    Yd_H2=(xd_H2/2)*100
  ENDIF
  IF (600<T_GASIF) AND (T_GASIF<=650) THEN
    Yw_H2=(xw_H2-0.0075)*100
    Yd_H2=(xd_H2-0.0075)*100
  ENDIF
  IF (T_GASIF>650) THEN
    Yw_H2=(xw_H2)*100
    Yd_H2=(xd_H2)*100
  ENDIF
  IF (T_GASIF>650) AND (ER<0.25) THEN
    Yw_H2=(xw_H2/5)*100
    Yd_H2=(xd_H2/5)*100
  ENDIF
  IF (ER>0.7) THEN
    Yw_H2=(ER-1)/(-0.612245)
    Yd_H2=(ER-1)/(-0.612245)
  ENDIF
ENDIF
END
"!*****Procedure for Carbon Dioxide (Wood Chips)** * *"
PROCEDURE
CO2WC(T_gasif,xw_CO2,xd_CO2:Yw_CO2,Yd_CO2)
  IF (650<T_GASIF) AND (T_GASIF<=850) THEN
    Yw_CO2=(xw_CO2)*100+0.015*T_gasif-8.125
    Yd_CO2=(xd_CO2)*100+
0.015*T_gasif-8.125
  ELSE
    Yw_CO2=(xw_CO2)*100
    Yd_CO2=(xd_CO2)*100
  ENDIF
ENDIF
END
"!*****Procedure for FACTORS ( DRIED MANURE) * *"
PROCEDURE
FFTDM(T_gasif,ER:FACTOR_K3,FACTOR_K4,FACTOR_CONVERSION)

```

```

IF T_GASIF<=550 THEN
  FACTOR_CONVERSION=0.4
  FACTOR_K3=0.01
  FACTOR_K4=11
ENDIF
IF (550<T_GASIF) AND (T_GASIF<=621) THEN
  FACTOR_CONVERSION=0.0003521*T_GASIF+0.206338
  FACTOR_K3=0.01
  FACTOR_K4=11
ENDIF
IF (621<T_GASIF) AND (T_GASIF<=656) THEN
  FACTOR_CONVERSION=0.0042857*T_GASIF-2.2364286
  FACTOR_K3=0.0004286*T_GASIF-0.2561429
  FACTOR_K4=11
ENDIF
IF (656<T_GASIF) AND (T_GASIF<=750) THEN
  FACTOR_CONVERSION=0.0026596*T_GASIF-1.1696809
  FACTOR_K3=0.000266*T_GASIF-0.1494681
  FACTOR_K4=11
ENDIF
IF (750<T_GASIF) AND (T_GASIF<=821) THEN
  FACTOR_CONVERSION=0.0003521*T_GASIF+0.5609155
  FACTOR_K3=0.05
  FACTOR_K4=11
ENDIF
IF (ER<=0.2) AND (T_GASIF>=800) THEN
  FACTOR_CONVERSION=0.55
  FACTOR_K3=0.0001
  FACTOR_K4=11
ENDIF
IF T_GASIF>821 THEN
  FACTOR_CONVERSION=0.75
  FACTOR_K3=0.0001
  FACTOR_K4=11
ENDIF
END
"!!!!Procedure for Methane (DRIED MANURE)*****"
PROCEDURE
CH4TDM(T_gasif,ER,xw_CH4,xd_CH4:Yw_CH4,Yd_CH4)
IF (T_GASIF<=621) THEN
  Yw_CH4=(xw_CH4/2)*100
  Yd_CH4=(xd_CH4/2)*100
ENDIF
IF (T_GASIF>621) AND (T_GASIF<=750) THEN
  Yw_CH4=(xw_CH4/2)*100
  Yd_CH4=(xd_CH4/2)*100
ENDIF
IF (750<T_GASIF) AND (ER>=2) THEN
  Yw_CH4=(xw_CH4*2)*100
  Yd_CH4=(xd_CH4*2)*100
ENDIF
IF (750<T_GASIF) AND (ER<2) THEN
  Yw_CH4=(xw_CH4/2)*100
  Yd_CH4=(xd_CH4/2)*100
ENDIF
END
"!!!!Procedure for Carbon Monoxide (DRIED MANURE)!!"
PROCEDURE
COTDM(T_gasif,ER,xw_CO,xd_CO:Yw_CO,Yd_CO)
IF (ER<=0.15) THEN
  Yw_CO=(xw_CO/2)*100
  Yd_CO=(xd_CO/2)*100
ENDIF
IF (ER>0.15) AND (xw_CO>0) THEN
  Yw_CO=(xw_CO)*100
  Yd_CO=(xd_CO)*100
ENDIF
IF (xw_CO<0) OR (xd_CO<0) THEN
  Yw_CO=(xw_CO+0.122)*100
  Yd_CO=(xd_CO+0.125)*100
ENDIF
ENDIF
IF (xd_CO<0.125) THEN
  Yw_CO=(0.122)*100
  Yd_CO=(0.125)*100
ENDIF
END
"!!!!Procedure for Carbon Dioxide (DRIED MANURE)!!"
PROCEDURE
CO2TDM(T_gasif,ER,xw_CO2,xd_CO2:Yw_CO2,Yd_CO2)
IF (xw_CO2>0) THEN
  Yw_CO2=(xw_CO2)*100
  Yd_CO2=(xd_CO2)*100
ENDIF
IF (xw_CO2<0) OR (xd_CO2<0) THEN
  Yw_CO2=(0.192)*100
  Yd_CO2=(0.205)*100
ENDIF
END
"!!!!Procedure for Hydrogen (DRIED MANURE)!!!!"
PROCEDURE
H2TDM(T_gasif,ER,xw_H2,xd_H2:Yw_H2,Yd_H2)
IF (ER<=0.2) AND (T_gasif>750) THEN
  Yw_H2=(0.083)*100
  Yd_H2=(0.085)*100
ELSE
  Yw_H2=(xw_H2)*100
  Yd_H2=(xd_H2)*100
ENDIF
END
"!!!!Procedure for Syngas-Biomass Selection!!!!"
PROCEDURE
BIO(T_gasif,ER,xw_H2,xw_CO2,xw_CO,xw_CH4,xd_H2,xd_CO2,xd_CO,xd_CH4,OPTION:Yw_CO2,Yw_CO,Yd_CO2,Yd_CO,Yw_H2,Yd_H2,Yw_CH4,Yd_CH4,FACTOR_K3,FACTOR_K4,FACTOR_CONVERSION)
if (OPTION = 1) then
  Yw_H2=xw_H2*100
  Yw_CO2=xw_CO2*100
  Yw_CO=xw_CO*100
  Yw_CH4=xw_CH4*100
  Yd_H2=xd_H2*100
  Yd_CO2=xd_CO2*100
  Yd_CO=xd_CO*100
  Yd_CH4=xd_CH4*100
  CALL
FFUB(T_gasif,ER:FACTOR_K3,FACTOR_K4,FACTOR_CONVERSION)
endif
if (OPTION= 2) then
  Yw_CO2=xw_CO2*100
  Yw_CO=xw_CO*100
  Yw_CH4=xw_CH4*100
  CALL H2S(T_gasif,ER,xw_H2,xd_H2:Yw_H2,Yd_H2)
  Yd_CO2=xd_CO2*100
  Yd_CO=xd_CO*100
  Yd_CH4=xd_CH4*100
  CALL
FFS(T_gasif,ER:FACTOR_K3,FACTOR_K4,FACTOR_CONVERSION)
endif
if (OPTION= 3) then
  Yw_CO=xw_CO2*100
  Yd_CO=xd_CO*100
  CALL H2WC(T_gasif,ER,xw_H2,xd_H2:Yw_H2,Yd_H2)
  CALL
CO2WC(T_gasif,xw_CO2,xd_CO2:Yw_CO2,Yd_CO2)
  CALL
CH4WC(T_gasif,ER,xw_CH4,xd_CH4:Yw_CH4,Yd_CH4)

```

```

CALL
FFWC(T_gasif,FACTOR_K3,FACTOR_K4,FACTOR_CONVERSION)
endif
if (OPTION= 4) then
Yw_H2=xw_H2*100
CALL
H2TDM(T_gasif,ER,xw_H2,xd_H2:Yw_H2,Yd_H2)
CALL
COTDM(T_gasif,ER,xw_CO,xd_CO:Yw_CO,Yd_CO)
CALL
CO2TDM(T_gasif,ER,xw_CO2,xd_CO2:Yw_CO2,Yd_CO2)
CALL
CH4TDM(T_gasif,ER,xw_CH4,xd_CH4:Yw_CH4,Yd_CH4)
CALL
FFTDM(T_gasif,ER,FACTOR_K3,FACTOR_K4,FACTOR_CONVERSION)
endif
if (OPTION= 5) then
Yw_H2=xw_H2*100
Yw_CO2=xw_CO2*100
Yw_CO=xw_CO*100
Yw_CH4=xw_CH4*100
Yd_H2=xd_H2*100
Yd_CO2=xd_CO2*100
Yd_CO=xd_CO*100
Yd_CH4=xd_CH4*100 "[%]"
endif
end
CALL
BIO(T_gasif,ER,xw_H2,xw_CO2,xw_CO,xw_CH4,xd_H2,xd_CO2,xd_CO,xd_CH4,OPTION:Yw_CO2,Yw_CO,Yd_CO2,Yd_CO,Yw_H2,Yd_H2,Yw_CH4,Yd_CH4,FACTOR_K3,FACTOR_K4,FACTOR_CONVERSION)
****Equilibrium Chemical Method and Empirical Correlations are used*****
"!Properties for Fluidization analysis"
dp_ave=0.001
Tair=25
Pair=101.3
rho_air=density(Air_ha,P=Pair,T=Tair)*MOLARMASS(Air_ha)
mu_air=Viscosity(Air_ha,P=Pair,T=Tair)
rho_part=1200
"!Minimum Fluidization Velocity"
Umf[1]=(Re_mf[1]*Mu_air)/(dp_ave*rho_air)
Re_mf[1]=(a1_mf[1]^2+a2_mf[2]*N_Ar)^(1/2)-a1_mf[1]
Umf[2]=(Re_mf[2]*Mu_air)/(dp_ave*rho_air)
Re_mf[2]=(a1_mf[2]^2+a2_mf[2]*N_Ar)^(1/2)-a1_mf[2]
N_Ar=(g#*dp_ave^3*rho_air*(rho_part-rho_air))/(mu_air^2)
"Values from Babu et al."
a1_mf[1]=25.25
a2_mf[1]=0.0651
"Values from Grace"
a1_mf[2]=27.2
a2_mf[2]=0.0408
Umf[3]=(mu_air/(rho_air*dp_ave))*((33.7^2+0.0408*dp_ave^3*rho_air*(rho_part-rho_air)*g#)/mu_air^2)^0.5 "Wen"
"For small particles Rep,mf<20"
Umf[4]=(dp_ave^2*(rho_part-rho_air)*g#)/(1650*mu_air)
"For Large particles Rep,mf>1000"
Umf[5]=(dp_ave*(rho_part-rho_air)*g#)/(24.5*rho_air)
"!Biomass/sand mixtures"
Umf[6]=(dp_eff^2*(rho_eff-rho_air)*g#)/(1650*mu_air)
"Rao et al."
rho_eff=k_mix*(w_biomass*rho_part+w_sand*rho_sand)/(w_biomass+w_sand)
dp_eff=k_mix*dp_ave*(rho_part/rho_sand)*(dp_sand/dp_ave)^(w_sand/w_biomass)
k_mix=20*dp_ave+0.36

```

```

dp_sand=0.001
rho_sand=1400
w_biomass=0.5
w_sand=1-w_biomass
Remc=(rho_air*dp_ave*Umc)/mu_air
d_G=0.001
Remc=4.331E-3*N_Ar^0.732*(d_G/dp_ave)^1.322
"!Particle Terminal Velocity, De Souza-Santos"
UT[1]=(dp_ave^2*(rho_part-rho_air)*g#)/(18*mu_air)
UT[2]=((dp_ave^1.6*(rho_part-rho_air)*g#)/(13.9*rho_air^0.5*mu_air^0.6))^0.71
"2<Re<=500"
UT[3]=((3.03*dp_ave*(rho_part-rho_air)*g#)/(rho_air))^0.5
U_gasif=Umf[1]*3
"!Bed Voidage"
epsilon=V_fb/V_total
Diameter=1
Area=PI*Diameter^2/4
h_fb=0.52
{h_total=1
V_fb=Area*h_fb
V_total=Area*h_total
phi_sp=0.95
"Esfericity"
1/(phi_sp-epsilon_mf1)=14
(1-epsilon_mf2)/((phi_sp^2)*(epsilon_mf2^3))=11
epsilon_mf=(epsilon_mf1+epsilon_mf2)/2
"!*** Minimum Fluidization Height [m]*****"
H_fijo2=((m_dot_fuel)/rho_sand)/(((PI*Diameter^2)/4)*(1-epsilon))
H_mf=(h_fb*(1-epsilon))/(1-epsilon_mf)
{Diameter/h_total=0.2}
rh=h_total/H_mf "This ratio must be between 1,2 y 1,4"
"!Fluidized bed Pressure drop"
DELTA_PL=H_mf*((150*(1-epsilon_mf)^2)/epsilon_mf^3)*((mu_air*Umf[1])/(phi_sp*dp_ave)^2)+H_mf*((1.75*(1-epsilon_mf))/(epsilon_mf^3))*((rho_air*Umf[1]^2)/(phi_sp*dp_ave))
"!****Auxiliar components to gasifier*****"
"Distributor"
Ao=((PI*d_ho^2)/4)*N "Air density [kg/m^3]"
d_ho=0.0015 "Orificies Diameter"
DELTA_Pd=(rh-1)*DELTA_PL
Cd_placa=0.82*(t_placa/d_ho)^0.13
Uo=Cd_placa*sqrt((2*DELTA_Pd)/density(Air_ha,P=101,T=25)*MOLARMASS(Air_ha)) "Velocity through orificies"
N=(4*U_gasif*rho_air)/(PI*Uo*density(Air_ha,P=101,T=25)*MOLARMASS(Air_ha)*d_ho^2) "number of holes per area [#m^2]"
t_placa=0.001
N=2/(sqrt(3)*Pitch^2)
N=1/Pitch^2
"! Altura recomendable para colocar tubos intercambiadores de calor evitando su erosión"
Hj=5.2*d_ho*(((density(Air_ha,P=101,T=25)*MOLARMASS(Air_ha)*d_ho)/(rho_part*dp_ave))^0.3*(1.3*((Uo^2)/(9.8*d_ho)))^(0.2)-1)
"!***** PLENUM*****"
D_in=0.125
HB=0.2*Diameter+0.5*D_in
DELTA_P_in=(1-(PI*D_in^2)/(4*HB*Diameter))*((density(Air_ha,P=101,T=25)*MOLARMASS(Air_ha)*78^2)/(2*9.8)) "Pressure drop in plenum [Pa]"
A_in*U_inlet=Area*U_gasif
A_in=PI*(D_in^2)/4
"!*****Cyclon 1*****"
Ve_cic=18 "Inlet velocity cyclon, [m/s]"
Dc=0.2

```

```

Nc=4
d_50=sqrt((18*mu_air*0.25*Dc)/(2*PI*Nc*Ve_cic*(rho_part-
rho_air))) "Diameter particle to collect in 50% efficiency"
rel_d=dp_ave/d_50
E_0=99.9
Vs_cic=Ve_cic/(PI+(0.5*Dc)^2)
"!Pressure drop"
"!By reduction"
DELTA_Pc[1]=0.5*rho_air*(Ve_cic^2-
U_gasif^2+K_ac*Ve_cic^2) "[Pa]"
K_ac=0.4125
"!By aceleration"
DELTA_Pc[2]=V_dot_cyc*Ve_cic*(Ve_cic-U_gasif)
V_dot_cyc=m_dot_syngas/V_dot_syngas
"!By Friction"
DELTA_Pc[3]=(2*f_cic*rho_air*Ve_cic^2*PI*Dc*Nc)/din
din=(4*(0.5*Dc*0.2*Dc))/(0.5*Dc+0.2*Dc)
Re_cic=(0.5*Dc)*rho_air*Vs_cic/mu_air
ee=0.00026
Asp_rel=ee/(0.5*Dc)
f_cic=0.045
"!by inversion"
DELTA_Pc[4]=(rho_air*Ve_cic^2)/2
"!By reduction"
DELTA_Pc[5]=0.5*rho_air*(Vs_cic^2-
Ve_cic^2+K_ac*Vs_cic^2) "[Pa]"
Ve_cic=0.1*Ve_cic
DELTA_P_cic=SUM(DELTA_Pc[i],i=1,5)
"!Entrained pressure gasifier"
P_entrada=(DELTA_P_cic+DELTA_P_in+DELTA_Pd+DEL
TA_PL)/1000+101.3
"!References for Fluidization bed"
[M.L. De Souza-Santos. Solid Fuels Combustion and
Gasification (Modelling, Simulation, and Equipment
Operation)
Marcel Dekker, Inc., New York, Basel (2005) pp. 237-240
D. Kunii, O. Levenspiel, Fluidization Engineering, second ed.,
1992.
S. Ergun. Fluid flow through packed columns Chem. Eng.
Progress, 48 (1952), pp. 91-94
C.Y. Wen. A generalized method for predicting the minimum
fluidization velocity. AIChE J., 12 (1966), pp. 610-612
C.E. Davies, S.G.B. Dawson. An investigation of thermal
agglomeration in fluidized beds
J.R. Grace, L.W. Shemilt, M.A. Bergougnou (Eds.),
Fluidization VI, Engineering Foundation, New York (1989)
pp. 555-562]
"!START THE PROGRAM FOR CALCULATING THE
PRODUCTS"
"!CALCULATING MOLAR MASS "
MM_Air=molarmass(air)
MM_H2O=molarmass(H2O)
MM_O2=molarmass(O2)
MM_N2=molarmass(N2)
MM_CH4=molarmass(CH4)
MM_CO2=molarmass(CO2)
MM_CO=molarmass(CO)
MM_H2=molarmass(H2)
MM_SO2=molarmass(SO2)
MM_C=12
MM_H=1
MM_O=16
MM_N=14
MM_S=32
"!Reference State"
T[0]=25
Temperature, [°C]"
TK[0]=T[0]+273.15
P[0]=101.3
Pressure, [kPa]"

```

```

H[0]=ENTHALPY(air_ha,T=T[0],P=P[0])/MM_AIR
Hw[0]=ENTHALPY(airh2o,T=T[0],P=P[0],R=HR/100)/MM_
AIR
Tgk=T_gasif+273.15
{T_gasif=648}
"!Inlet Air Conditions (Enviromental condition$ outlet velocity, [m/s]"
{T[1]=25 "Ambient Temperature of the place, [°C]" }
TK[1]=T[1]+273.15
{P[1]=101.13 "Barometric Pressure of the place, [kPa]" }
{HR=60 "Relative Humidity [%]" }
H[1]=ENTHALPY(air_ha,T=T[1],P=P[1])/MM_AIR
Hw[1]=ENTHALPY(airh2o,T=T[1],P=P[1],R=HR/100)/MM_
AIR "[Pa]"
"!Elemental Analysis of Biomass"
"!NOMENCLATURE,
[1] Unknown "[Pa]"
[2] Sorghum
[3] Wood chips
[4] Dried manure
[5] BCM/CGT
(OPTION=1)
"! DATA FROM BETA LAB"
{PC[1]=42.29 ;}
PC[2]=42.29;
PC[3]=48.33;
PC[4]=32.8;
PC[5]=42.29
{PH[1]=5.74;}
PH[2]=5.74;
PH[3]=6.63;
PH[4]=2.5;
PH[5]=5.74;
PO[1]=100-PC[1]-PH[1]-PN[1]-PS[1]-ASH; PO[2]=100-
PC[2]-PH[2]-PN[2]-PS[2]-ASH; PO[3]=100-PC[3]-PH[3]-
PN[3]-PS[3]-ASH; PO[4]=100-PC[4]-PH[4]-PN[4]-PS[4]-
ASH; PO[5]=100-PC[5]-PH[5]-PN[5]-PS[5]-ASH
"Calculated by difference [%O]"
{PN[1]=0.42;}
PN[2]=0.42;
PN[3]=0.14;
PN[4]=4.2;
PN[5]=0.42;
{PS[1]=0.07;}
PS[2]=0.07;
PS[3]=0.32;
PS[4]=0.2;
PS[5]=0.07;
PC=EAC(PC[1],PC[2],PC[3],PC[4],PC[5],OPTION)
PH=E AH(PH[1],PH[2],PH[3],PH[4],PH[5],OPTION)
PO=EAO(PO[1],PO[2],PO[3],PO[4],PO[5],OPTION)
PN=E AN(PN[1],PN[2],PN[3],PN[4],PN[5],OPTION)
PS=EAS(PS[1],PS[2],PS[3],PS[4],PS[5],OPTION)
MM_BIOMASS=x_C*MM_C+x_H*MM_H+x_O*MM_O+x
_N*MM_N+x_S*MM_S
"!Proximate Analysis of Biomass"
{MC[1]=22.11;}
MC[2]=22.11;
MC[3]=11.91;
MC[4]=0;
MC[5]=22.11;
"!Moisture Content [%]"
{VCM[1]=71.40;}
VCM[2]=71.40;
VCM[3]=86.36;
VCM[4]=60.46;
VCM[5]=71.40;
"!Volatile Combustible Matter [%]"
{ASH[1]=14.16;}
ASH[2]=14.16;
ASH[3]=0.85;

```

```

ASH[4]=35.89;
ASH[5]=14.16;
"%]"
{FC[1]=14.45};
FC[2]=14.45;
FC[3]=12.79;
FC[4]=3.64;
FC[5]=14.45;
"Fixed Carbon[%]"
MC=PAMC(MC[1],MC[2],MC[3],MC[4],MC[5],OPTION)
VCM=PAVCM(VCM[1],VCM[2],VCM[3],VCM[4],VCM[5],
OPTION)
ASH=PAASH(ASH[1],ASH[2],ASH[3],ASH[4],ASH[5],OPT
ION)
FC=PAFC(FC[1],FC[2],FC[3],FC[4],FC[5],OPTION)
"!Carbon fraction without ash "
SIGMA_B=PC+PH+PO+PN+PS
x_C=PC/SIGMA_B
x_H=PH/SIGMA_B
x_O=PO/SIGMA_B
x_N=PN/SIGMA_B
x_S=PS/SIGMA_B
R_HC=(x_H/MM_H)/(x_C/MM_C)
R_OC=(x_O/MM_O)/(x_C/MM_C)
R_NC=(x_N/MM_N)/(x_C/MM_C)
R_SC=(x_S/MM_S)/(x_C/MM_C)
"!CxHyOvNwSz"
x=1
y=R_HC
z=R_OC
v=R_NC
w=R_SC
"!Heat Value [kJ/kg]"
HHV=HHV(HHVR,HHVC,SEL)
{HHV=17432 for wood chips}
HHV[1]=2.32779*(85.65+137.04*(PC)+217.55*(PH))+62.56*(
PS)+107.73*PN-8.04*PO+12.94*(ASH) "Equation,
reference Bain R. L., Amos W. A., Downing M., Perlack
R.L., Biopower Technical Assessment: State of the
Industry and Technology. NREL Technical Report, 2003 "
HHV[2]=(0.3491*PC+1.1783*PH+0.1005*PS-0.1034*PO-
0.0151*PN-0.0211*ASH)*1000 "Channiwala SA, Parikh PP.
A unified correlation for estimating HHV of solid,liquid and
gaseous fuels. Fuel 2002;81:1051-63."
HHV[3]=(-1.3675+0.3137*PC+0.7009*PH+0.0318*PO)*1000
HHV[4]=((33.5*PC+142.3*PH-15.40*PO-14.5*PN)*1E-
2)*1000
HHV[5]=((3.55*PC^2-232*PC-
2230*PH+51.2*PC*PH+131*PN+20600))
"Friedl's Formula"
HHV[6]=(2.549+34.91*(PC/100))*1000
HHV[7]=(20.067-23.4*(ASH/100))*1000
HHV[8]=(20.601-0.304*(ASH/100)-0.082*(VCM/100))*1000
HHV[9]=35160*(PC/100)+116225*(PH/100)-
11090*(PO/100)+6280*(PN/100)+10465*(PS/100)
HHV[10]=33823*(PC/100)+144250*(PH/100)-
(PO/800))+9419*(PS/100)
{SEL=1}
{CALC$='BAIN'}
$If CALC$='BAIN'
AUX=1
$elseif
$If CALC$='CHANNIWALA'
AUX=2
$elseif
$If CALC$='J&E_CARBON'
AUX=6
$elseif
$If CALC$='J&E_ASH'
AUX=7

```

```

$elseif
$If CALC$='ASH_VCM'
AUX=8
$elseif
$If CALC$='BOIE'
AUX=9
$elseif
$If CALC$='DULONG'
AUX=10
$elseif
$endif
$endif
$endif
$endif
$endif
$endif
$endif
$endif
HHVC=HHV[AUX]
LHV=HHV-600*convert(kCal/kg,kJ/kg)*(MC/100)
Duplicate j=1,10
LHV[j]=HHV[j]-600*convert(kCal/kg,kJ/kg)*(MC/100)
end
{!Stoichiometry for Complete Wet Combustion
CxHyOzNvSw+(w_b+w_air)H2O+m[1]*O2+3.76*m[1]*N2=
ca[1]*CO2+cb[1]*H2O+cc[1]*SO2+cd[1]*3.76N2}
"Carbon balance"
x=ca[1]
"Hydrogen balance"
y+2*(w_b+w_air)=2*cb[1]
"Oxygen balance"
z+w_b+w_air+2*m[1]=2*ca[1]+cb[1]+2*cc[1]
"Nitrogen Balance"
v+3.76*m[1]*2=cd[1]*2
" sulphure Balance"
w=cc[1]

{!Stoichiometry for Complete Wet Combustion without HR in
the air
CxHyOzNvSw+(w_b)H2O+m[2]*O2+3.76*m[2]*N2=ca[2]*
CO2+cb[2]*H2O+cc[2]*SO2+cd[2]*3.76*N2}
"Carbon balance"
x=ca[2]
"Hydrogen balance"
y+2*(w_b)=2*cb[2]
"Oxygen balance"
z+w_b+2*m[2]=2*ca[2]+cb[2]+2*cc[2]
"Nitrogen Balance" "Demirba's Formula"
v+3.76*m[2]*2=cd[2]*2
" sulphure Balance"
w=cc[2]

{!Stoichiometry for Complete dry Combustion
CxHyOzNvSw+m[3]*O2+3.76*m[3]*N2=ca[3]*CO2+cb[3]*
H2O+cc[3]*SO2+cd[3]*3.76*N2}
"Carbon balance"
x=ca[3] "Boie Equation"
"Hydrogen balance" "Dulong Equation"
y=2*cb[3]
"Oxygen balance"
z+2*m[3]=2*ca[3]+cb[3]+2*cc[3]
"Nitrogen Balance"
v+3.76*m[3]*2=cd[3]*2
" sulphure Balance"
w=cc[3]
xc_CO2=ca[3]/(ca[3]+cb[3]+cc[3]+cd[3])
xc_H2O=cb[3]/(ca[3]+cb[3]+cc[3]+cd[3])
xc_SO2=cc[3]/(ca[3]+cb[3]+cc[3]+cd[3])

"Air-Fuel Ratio for Complete Combustion (Theoretical amount
of air)"

```

```

AF_bar_C=m[3]/x
uel]"
AF_C=AF_bar_C*(MM_AIR/MM_BIOMASS)
{!Zainal Model Equilibrium modeling for different biomass
materials. Energy Conversion and Management 42(2001)
1499-1515
CxHyOzNv+(w_b+w_air)H2O+mO2+3.76mN2=x1H2+x2CO
+x3CO2+x4H2O+x5CH4+x6*3.76N2}
w_b=(MM_Biomass*(MC/100))/(MM_H2O*(1-(MC/100)))
W_0=HUMRAT(AirH2O,T=T[1],P=P[1],R=HR/100)
w_air=W_0*(MM_AIR/MM_H2O)
w_air2=((HR*P_sat(Steam,T=T[1]))/(P[1]-
P_sat(Steam,T=T[1])))*(m[3]/z)*ER
{FACTOR_CONVERSION=1}
"Carbon balance"
x*FACTOR_CONVERSION=x2+x3+x5
"Hydrogen balance"
y*FACTOR_CONVERSION+2*(w_b+w_air)=2*x1+2*x4+4*
x5
"Oxygen balance"
z*FACTOR_CONVERSION+w_b+w_air+2*m=x2+2*x3+x4
"Nitrogen Balance"
v*FACTOR_CONVERSION+w_b+w_air+3.76*m*2=x6*2
"Air-Fuel Ratio for Gasification"
AF_bar_G=(m)/x
uel]"
AF_G=AF_bar_G*(MM_AIR/MM_BIOMASS)
ER=AF_bar_G/AF_bar_C
{ER=0.26}
"!Equilibrium constants for reaction (3) and (4)"
K_3=(x5/(x1^2))*FACTOR_K3
n|star=1
J, Termodinamika, Wydawnictwo Politechniki Slaskiej,
Gliwice, 1997. "
P_w=1
J, Termodinamika, Wydawnictwo Politechniki Slaskiej,
Gliwice, 1997. "
DELTA_v=-1
K_3=(n|star/P_w)^DELTA_v)*K_P3
K_4=(x1*X3)/(x2*x4)
K_4=K_P4*FACTOR_K4
"! Constants of Heat Capacities, reference: Robert HP, Don
WG. Perry's Chemical Engineers' Handbook Sixth Edition,
McGraw Hill, 1984"
A[1]=1.702; B[1]=9.081e-3; C1[1]=-2.164e-6; D[1]=0
{CH4}
A[2]=3.249; B[2]=0.422e-3; C1[2]=0; D[2]=0.083e5 {H2}
A[3]=3.376; B[3]=0.557e-3; C1[3]=0; D[3]=-0.031e5 {CO}
A[4]=5.457; B[4]=1.047e-3; C1[4]=0; D[4]=-1.157e5
{CO2}
A[5]=3.280; B[5]=0.593e-3; C1[5]=0; D[5]=0.040e5 {N2}
A[6]=3.470; B[6]=1.450e-3; C1[6]=0; D[6]=0.121e5 {H2O}
A[7]=1.771; B[7]=0.771e-3; C1[7]=0; D[7]=-0.867e5 {C}
Hf0_Biomass_Bain=((HHV+(0.018*2.326*SUM_Hfinfi))/(1-
ASH/100))*MM_biomass}"[kJ/kmol]"
"!Formation Enthalpy of combustion products, [cal/mole]"
H_fCO2_cal=-94052 [cal/mole]
H_fH2O_cal=-68317 [cal/mole]
H_fNO2_cal=7960 [cal/mole]
H_fSO2_cal=-70940 [cal/mole]
xc_NO2=0
SUM_Hfinfi=(H_fCO2_cal*xc_CO2+H_fH2O_cal*xc_H2O
+H_fNO2_cal*xc_NO2+H_fSO2_cal*xc_SO2)*n_100lb
n_100lb=(100*454)/MM_BIOMASS "100 lb "
Hf0_Biomass_1=(-94.5*xc_CO2-
68.37*xc_H2O+70.95*xc_SO2)*convert(kcal/kmol,kJ/kmol)-
(HHV)*MM_BIOMASS
Hf0_Biomass_2=LHV/MM_BIOMASS+(xc_CO2*H_fCO2+
xc_H2O*H_fH2O+xc_SO2*70.95*convert(kcal/kmol,kJ/kmo
l))

```

```

Hf0_Biomass=(Hf0_Biomass_1+Hf0_Biomass_2)/2
"!Formation Enthalpy of products, [kJ/kmol]"
H_fCH4=-74520
H_fH2=0
{ Hydrogen}
H_fCO=-110525
H_fCO2=-393509
H_fN2=0
H_fO2=0
H_fH2Og=-241818
{Water (gas)}
H_fH2Ol=-285830
{Water (liquid)}
H_fC2H2=52280
{Ethylene}
H_fC2H6=-84680
{Ethane}
Hvap=enthalpy(steam_iapws,T=T[1],p=P[1])
{Entalpia del vapor de agua}
"!Gibbs functions of formation at 298.15 K, [kJ/kmol]"
G_fCH4=-50460
G_fH2=0 { Hydrogen}
G_fCO=-137169 { Carbon monoxide}
G_fCO2=-394359 {Carbon dioxide}
G_fN2=0
G_fO2=0
G_fH2Og=-228572 {Water (gas)}
G_fH2Ol=-237129 {Water (liquid)}
DELTA_A3=A[1]-A[7]-2*A[2]
DELTA_B3=B[1]-B[7]-2*B[2]
DELTA_C3=C[1]-C[7]-2*C[2]
DELTA_D3=D[1]-D[7]-2*D[2]
DELTA_H3=H_fCH4
DELTA_G3=G_fCH4
DELTA_H3/R#=J3/R#+DELTA_A3*TK[0]+(DELTA_B3/2)*
TK[0]^2+(DELTA_C3/3)*TK[0]^3-DELTA_D3/TK[0]
{Equation to find J3}
DELTA_G3=J3-
R#*TK[0]*(DELTA_A3*ln(TK[0])+(DELTA_B3/2)*TK[0]+(
DELTA_C3/6)*TK[0]^2+(DELTA_D3/(2*TK[0]^2))+I3)
{Equation to find I3}
K_P3=exp(-
J3/(R#*Tgk)+DELTA_A3*ln(Tgk)+(DELTA_B3/2)*Tgk+(D
ELTA_C3/6)*Tgk^2+DELTA_D3/(2*Tgk^2)+I3)
DELTA_A4=A[4]+A[2]-A[3]-A[6]
DELTA_B4=B[4]+B[2]-B[3]-B[6]
DELTA_C4=C[4]+C[1]-C[3]-C[6]
DELTA_D4=D[4]+D[2]-D[3]-D[6]
DELTA_Hf4=H_fCO2+H_fH2-H_fCO-H_fH2Og
DELTA_Gf4=G_fCO2+G_fH2-G_fCO-G_fH2Og
DELTA_Hf4/R#=J4/R#+DELTA_A4*TK[0]+(DELTA_B4/2)
*TK[0]^2+(DELTA_C4/3)*TK[0]^3-DELTA_D4/TK[0]
DELTA_Gf4=J4-
R#*TK[0]*(DELTA_A4*ln(TK[0])+(DELTA_B4/2)*TK[0]+(
DELTA_C4/6)*TK[0]^2+(DELTA_D4/(2*TK[0]^2))+I4)
K_P4=exp(-
J4/(R#*Tgk)+DELTA_A4*ln(Tgk)+(DELTA_B4/2)*Tgk+(D
ELTA_C4/6)*Tgk^2+DELTA_D4/(2*Tgk^2)+I4)
"!Energy Balance in order to Global Reaction. We consider an
adiabatic process"
Hf0_Biomass+w_b*(H_fH2Ol+Hvap)+w_air*H_fH2Og+m*
H_fO2+3.76*m*H_fN2+DELTA_TR*(m*CP_r_O2+w_air*CP
r_H2O+3.76*m*CP_r_N2)-x1*H_fH2+x2*H_fCO+x3*H_fCO
2+x4*H_fH2Og+x5*H_fCH4+x6*H_fN2+DELTA_TP*(x1*
CP_H2+x2*CP_CO+x3*CP_CO2+x4*CP_H2O+x5*CP_CH4
+x6*CP_N2)+HEAT_LOSS
Q_Loss=abs(HEAT_LOSS/(LHV*MM_biomass))*100
DELTA_TR=T[1]-T[0]
DELTA_TP=T_outlet-T[0]
T_outlet=T_gasif

```

```

Tr_ave=(T[1]+T[0])/2
T_ave=(T_outlet+T[0])/2
CPr_O2=Cp(O2,T=Tr_ave)
CPr_H2O=Cp(H2O,T=Tr_ave)
CPr_N2=Cp(N2,T=Tr_ave)
CP_H2=Cp(H2,T=T_ave)
CP_CO=Cp(CO,T=T_ave)
CP_CO2=Cp(CO2,T=T_ave)
CP_H2O=Cp(H2O,T=T_ave)
CP_CH4=Cp(CH4,T=T_ave)
CP_N2=Cp(N2,T=T_ave)

"!Molar Fraction of products (wet basis)"
xw_H2=x1/N_total
xw_CO=x2/N_total
xw_CO2=x3/N_total
xw_H2O=x4/N_total
xw_CH4=x5/N_total
xw_N2=x6/N_total
N_total=x1+x2+x3+x4+x5+x6
xw_total=xw_H2+xw_CO+xw_CO2+xw_H2O+xw_CH4+xw_N2
MMw_syngas=MM_H2*xw_H2+MM_CO*xw_CO+MM_CO2*xw_CO2+MM_CH4*xw_CH4+MM_N2*xw_N2+MM_H2O*xw_H2O
Yw_H2O=xw_H2O*100
Yw_N2=100-Yw_CH4-Yw_CO-Yw_H2-Yw_CO2-Yw_H2O["%"]
"!Molar Fraction of products (dry basis)"
xd_H2=x1/Ndb_total
xd_CO=x2/Ndb_total
xd_CO2=x3/Ndb_total
xd_CH4=x5/Ndb_total
xd_N2=x6/Ndb_total
Ndb_total=x1+x2+x3+x5+x6
xd_total=xd_H2+xd_CO+xd_CO2+xd_CH4+xd_N2["%"]
Yd_N2=100-Yd_CH4-Yd_CO-Yd_H2-Yd_CO2
MM_syngas=MM_H2*xd_H2+MM_CO*xd_CO+MM_CO2*xd_CO2+MM_CH4*xd_CH4+MM_N2*xd_N2
Yd_H2_EXP=1
Yd_CO_EXP=1
Yd_CO2_EXP=1
Yd_CH4_EXP=1
Yd_N2_EXP=1
HHV_syngas_EXP=12.5*(yd_H2_EXP/100)+12.63*(Yd_CO_EXP/100)+39.82*(Yd_CH4_EXP/100)
LHV_syngas_EXP=(0.1263*yd_CO_EXP+0.358*yd_CH4_EXP+0.1079*yd_H2_EXP) [{"MJ/Nm^3"}]
Yd_C2H2_EXP=1
Yd_C2H4_EXP=1
Yd_C2H6_EXP=1
"!Syngas properties in normal conditions [kg/m^3]"
rho_H2r=DENSITY(H2,T=T[0],P=P[0])*MOLARMASS(H2)
rho_COr=DENSITY(CO,T=T[0],P=P[0])*MOLARMASS(CO)
rho_CO2r=DENSITY(CO2,T=T[0],P=P[0])*MOLARMASS(CO2)
rho_CH4r=DENSITY(CH4,T=T[0],P=P[0])*MOLARMASS(CH4)
rho_N2r=DENSITY(N2,T=T[0],P=P[0])*MOLARMASS(N2)
rho_H2Or=DENSITY(H2O,T=T[0],P=P[0])*MOLARMASS(H2O)
rho_syngas=(rho_H2r*yd_H2+rho_COr*yd_CO+rho_CO2r*yd_CO2+rho_CH4r*yd_CH4+rho_N2r*yd_N2)/100
"!Thermal Conductivity in normal conditions [W/m-K]"
"!If you want to know whatever thermodynamic property in different temperature, you just replace the T[0] in all functions"
K_H2=CONDUCTIVITY(H2,T=T[0])
K_CO=CONDUCTIVITY(CO,T=T[0])
K_CO2=CONDUCTIVITY(CO2,T=T[0])
K_CH4=CONDUCTIVITY(CH4,T=T[0])
K_N2=CONDUCTIVITY(N2,T=T[0])
K_H2O=CONDUCTIVITY(H2O,T=T[0])
K_syngas=(K_H2*yd_H2+K_CO*yd_CO+K_CO2*yd_CO2+K_CH4*yd_CH4+K_N2*yd_N2)/100
"!Specific Heat in normal conditions [kJ/kg-K]"
CP_H2n=Cp(H2,T=T[0])*MOLARMASS(H2)
CP_CO2n=Cp(CO2,T=T[0])*MOLARMASS(CO2)
CP_CO2n=Cp(CO2,T=T[0])*MOLARMASS(CO2)
CP_H2On=Cp(H2O,T=T[0])*MOLARMASS(H2O)
CP_CH4n=Cp(CH4,T=T[0])*MOLARMASS(CH4)
CP_N2n=Cp(N2,T=T[0])*MOLARMASS(N2)
CP_syngas=(CP_H2n*yd_H2+CP_CO2n*yd_CO2+CP_CO2n*yd_CO2+CP_CH4n*yd_CH4+CP_N2n*yd_N2)/100
"!Viscosity [kg/m-s]"
MU_H2=VISCOSITY(H2,T=T[0])
MU_CO=VISCOSITY(CO,T=T[0])
MU_CO2=VISCOSITY(CO2,T=T[0])
MU_CH4=VISCOSITY(CH4,T=T[0])
MU_N2=VISCOSITY(N2,T=T[0])
MU_H2O=VISCOSITY(H2O,T=T[0])
MU_syngas=(MU_H2*yd_H2+MU_CO*yd_CO+MU_CO2*yd_CO2+MU_CH4*yd_CH4+MU_N2*yd_N2)/100
"!Prandtl number"
PR_H2=PRANDTL(H2,T=T[0])
PR_CO=PRANDTL(CO,T=T[0])
PR_CO2=PRANDTL(CO2,T=T[0])
PR_CH4=PRANDTL(CH4,T=T[0])
PR_N2=PRANDTL(N2,T=T[0])
PR_H2O=PRANDTL(H2O,T=T[0])
PR_syngas=(PR_H2*yd_H2+PR_CO*yd_CO+PR_CO2*yd_CO2+PR_CH4*yd_CH4+PR_N2*yd_N2)/100
"!Syngas Lower Heat Value"
HHV_syngas=12.5*(yd_H2/100)+12.63*(Yd_CO/100)+39.82*(Yd_CH4/100)
LHV_syngas=(0.1263*yd_CO+0.358*yd_CH4+0.1079*yd_H2)
"!Woodchips"
yd_C2H4=-8.82899347 + 0.0245761026*T_gasif - 0.0000146377839*T_gasif^2
C2H2=0
yd_C2H6=-5.93664314 + 0.0186935899*T_gasif - 0.0000138714824*T_gasif^2
C3H6=0
"!Dairy manure"
"!COLD GAS EFICIENCY (CGE)"
m_dot_air=m_dot_fuel*1.7
V_dot_air=m_dot_air/rho_air
{m_dot_fuel=1.5/60}
m_dot_syngas=m_dot_fuel*(1+AFR_G)-m_loss
m_dot_syngas_real=m_dot_fuel*(1+AFR_REAL)-m_loss
TAR_res=0
and Tar, [%]"
m_loss=(ASH+TAR_res)*m_dot_fuel/100
AFR_REAL=1.5
V_dot_syngas=m_dot_syngas/rho_syngas
V_dot_syngasr=m_dot_syngas_real/rho_syngas
YIELD_GAS=V_dot_syngas/m_dot_fuel
YIELD_GASreal=V_dot_syngasr/m_dot_fuel
eta.CG=((LHV_syngas*1000*V_dot_syngas)/(LHV*m_dot_fuel))*100
eta.CG_real=((LHV_syngas*1000*V_dot_syngasr)/(LHV*m_dot_fuel))*100
"!HOT GAS EFICIENCY, HGE"
eta_HG=(((LHV_syngas*1000)+(T_OUTLET-T[1]))*(xd_H2*CP_H2+xd_CO*CP_CO+xd_CO2*CP_CO2+xd_CH4*CP_CH4+xd_N2*CP_N2)/MM_syngas)*V_dot_syngas/(LHV*m_dot_fuel))*100

```