



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA – INGENIERÍA DE PROCESOS

ESTUDIO DE LA DINÁMICA DE UN REACTOR TUBULAR PARA
PRODUCIR GAS DE SÍNTESIS A PARTIR DE MATERIAL ORGÁNICO

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
JOSÉ MANUEL GARCÍA ANAYA

TUTOR PRINCIPAL
DR. JESÚS ÁLVAREZ CALDERÓN, UAM - IZTAPALAPA

MÉXICO, CIUDAD DE MÉXICO. JULIO 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado Asignado

Presidente: Dr. Aguayo Vallejo Juan Pablo

Secretario: Dr. López Aguilar José Esteban

1er. Vocal: Dr. Álvarez Calderón Jesús

2do Vocal: Dra. Gutiérrez Alejandre Aida

3er. Vocal: Dr. Badillo Hernández Ulises

Tutor de tesis:

Dr. Jesús Álvarez Calderón

Firma

Agradecimientos

A mi asesor, el Dr. Jesús Álvarez Calderón, por su apoyo durante la realización del proyecto.

Al Dr. Ulises Badillo Hernández por sus valiosos consejos para el entendimiento y mejora del trabajo.

A los miembros del jurado por sus valiosas observaciones y comentarios.

Agradezco el apoyo económico brindado por el CONACYT a través de la beca de maestría.

Resumen

Los reactores tubulares que convierten biomasa en gas de síntesis son unidades complejas ya que contienen: (i) cinética multicomponente y multireacción, (ii) multifase con perfiles de temperatura y concentración que cambian con el tiempo, (iii) incertidumbre de parámetros debido a la complejidad de las especies químicas, (iv) comportamiento típicamente no lineal en el sentido de multiplicidad de estados estacionarios y bifurcación. En este trabajo se modela la dinámica de un reactor tubular con énfasis en las siguientes aportaciones frente a la literatura: (i) un esquema de reacción (basado en teoría de reacciones, matriz estequiométrica y reacciones independientes), que tiene la ventaja de ser estequiométricamente consistente, tener un menor número de reacciones y expresar los componentes orgánicos de una manera simple. (ii) Caracterización de la dispersión de energía en el reactor considerando la contribución del fenómeno de conducción, radiación y dispersión de masa sobre la conductividad térmica efectiva. El modelo permite la descripción del frente de flama que, en comparación al modelo de referencia, se ajusta mejor a las observaciones experimentales de la literatura. (iii) Se realiza un análisis del comportamiento dinámico del reactor basado en el cálculo de la velocidad del frente de flama, obteniendo resultados cuantitativos de su dependencia con la conductividad efectiva, el flujo de alimentación de aire y el flujo de remoción de sólido. Los desarrollos y resultados se ponen en perspectiva con literatura especializada y se hacen sugerencias para trabajo futuro.

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Motivación	4
1.2. Objetivos	4
1.3. Contribuciones	5
1.4. Organización de la tesis	5
2. Planteamiento del problema de modelado	7
2.1. Descripción general del proceso de gasificación de biomasa	7
2.2. Modelado clásico de reactores de gasificación	9
2.3. Estado del arte en el modelado de gasificadores	9
2.4. Caso de estudio	13
2.5. Modelo general en ecuaciones diferenciales parciales	14
2.5.1. Balances de materia y de energía del gasificador	14
2.5.2. Simplificaciones al modelo de ecuaciones diferenciales parciales .	15
2.6. Planteamiento del problema de modelado	17
3. Cinética y estequiometría	19
3.1. Antecedentes	19
3.2. Esquema reaccionante inicial	20
3.3. Simplificaciones al esquema reaccionante de Di Blasi	22
3.4. Naturaleza química del alquitrán	22
3.5. Resultados	24
3.5.1. Cálculo de fórmulas químicas del alquitrán	24
3.5.2. Componentes invariantes y reacciones independientes	27
4. Transporte de masa y energía en lechos empacados	30
4.1. Antecedentes	30
4.2. Dispersión de masa en lechos empacados	33
4.3. Dispersión de energía en lechos empacados	36
4.4. Resultados	39
4.4.1. Cálculo de coeficientes de dispersión y números de Peclet	39
5. Resultados de simulación	43
5.1. Resultados en estado estacionario	44
5.2. Resultados en estado dinámico	46

5.3. Estudio de la sensibilidad del frente de flama a diferentes condiciones de operación	47
5.3.1. Efecto de la conductividad térmica efectiva sobre la velocidad del frente de flama	48
5.3.2. Efecto del flujo de entrada de aire sobre la velocidad del frente de flama	51
5.3.3. Efecto del flujo de remoción de sólido sobre la velocidad del frente de flama	53
5.3.4. Efecto de la velocidad del frente de flama sobre la producción de alquitrán	54
6. Conclusiones	57
6.1. Trabajo futuro	58
Bibliografía	63
Apéndice A. Modelado por tanques con retromezclado	64
A.1. Estimación del número de celdas para el modelo discretizado	68
Apéndice B. Propiedades físicas y expresiones cinéticas	73
B.1. Propiedades de la fase gaseosa	73
B.2. Propiedades de la fase sólida	74
B.3. Esquema de reacción y expresiones cinéticas	74
Apéndice C. Modelo adimensional	79

Índice de figuras

2.1. Perfiles de temperatura estacionarios para gasificador a contra corriente. Amundson y Arri (1978).	10
2.2. Modos de operación de un reactor de gasificación con flujos descendentes. Milligan (1994).	11
2.3. Reactor de gasificación con flujos paralelos descendentes.	13
2.4. Condiciones iniciales del reactor de gasificación.	17
3.1. Principales componentes producidos en la pirólisis de madera, a diferentes temperaturas. Milne <i>et al.</i> (1998).	22
3.2. Espectro de masas para una muestra de alquitrán obtenida de un gasificador de flujos descendentes. Los compuestos más abundantes son: benceno(78), tolueno(92), naftaleno(128), ciclopentadieno(66), indeno(116) y estireno(104). Reed <i>et al.</i> (1985).	24
4.1. Tipos de flujo no ideal. Levenspiel (1999).	31
4.2. Experimentos entrada-salida para la estimación de coeficientes de dispersión. Wilhelm (1962).	34
4.3. Relación del número de Peclet másico con el número de Reynolds en lechos empacados. Wilhelm (1962).	34
4.4. Descripción por modelo de placas de los fenómenos de transporte asociados a la conductividad térmica efectiva en lechos empacados. Nusselt y Bayer (1913).	36
4.5. Mecanismos de transporte de energía en lechos empacados.	37
4.6. Conductividad térmica efectiva del gas contra número de Reynolds en lechos empacados. Maeda y Kawazoe (1951).	39
5.1. Perfiles estacionarios calculados de H_2 , CO y CO_2 contra datos experimentales de Hla (2004).	45
5.2. Perfil Estacionario calculado de temperatura contra datos experimentales de Hla (2004).	46
5.3. Perfil estacionario calculado de alquitrán primario contra datos experimentales de Hla (2004).	46
5.4. Condiciones iniciales utilizadas en las simulaciones dinámicas.	47
5.5. Perfiles de temperatura dinámicos evaluados a diferentes posiciones (5, 15 y 25 <i>cm</i>) contra datos experimentales de Hla (2004).	48

5.6. Estimación de la velocidad del frente de flama U_t por medio del perfil transitorio de temperatura.	49
5.7. Perfiles dinámicos de temperatura evaluados con diferentes correlaciones de conductividad térmica efectiva. (a) Calculado con correlación de Yagi y Kunii (1957). (b) Calculado con correlación de Goldman <i>et al.</i> (1985).	50
5.8. Efecto de la conductividad térmica efectiva sobre la velocidad del frente de flama.	51
5.9. Efecto del flujo de alimentación de aire sobre la velocidad del frente de flama.	52
5.10. Efecto del flujo de alimentación de aire sobre la velocidad del frente de flama calculado ($\rho \approx 950 \frac{kg}{m^3}$), comparado contra datos experimentales de Porteiro <i>et al.</i> (2010) ($\rho \approx 1100 \frac{kg}{m^3}$, $D_p \approx 1 \text{ cm}$) y Mahapatra <i>et al.</i> (2016) ($\rho \approx 610 \frac{kg}{m^3}$, $D_p \approx 1 \text{ cm}$).	53
5.11. Efecto del flujo de remoción de carbonizado sobre la velocidad del frente de flama.	54
5.12. Comportamiento dinámico de la concentración de alquitrán primario a la salida del reactor, mientras el frente de flama se desplaza hacia el tope del reactor. ($U_t > 0$). Evaluado con $F_s = 0.25 \text{ kg/h}$ y $F_g = 10 \text{ kg/h}$	55
5.13. Comportamiento dinámico de la concentración de alquitrán primario a la salida del reactor, mientras el frente de flama se desplaza hacia el fondo del reactor. ($U_t < 0$). Evaluado con $F_s = 2.25 \text{ kg/h}$ y $F_g = 10 \text{ kg/h}$	55
A.1. Reactor tubular discretizado en N volúmenes.	64
A.2. Interpretación de tanques con retromezclado para el reactor tubular con dispersión discretizado.	65
A.3. Error de discretización en función del número de tanques.	69
A.4. Perfil de temperaturas dinámico evaluado a diferentes valores de N en el modelo discretizado.	70
A.5. Error de modelado en función del número de tanques.	71
A.6. Error de discretización a diferentes condiciones de operación: (a) condiciones de operación estabilizadas en el fondo del reactor ($U_t < 0$), $F_g = 10 \text{ kg/h}$ y $F_s = 2.25 \text{ kg/h}$.(b) Condiciones de operación estabilizadas en el tope del reactor ($U_t > 0$), $F_g = 17.5 \text{ kg/h}$ y $F_s = 0.25 \text{ kg/h}$	71
A.7. Error de velocidad de flama a diferentes condiciones de operación: (a) condiciones de operación estabilizadas en el fondo del reactor ($U_t < 0$), $F_g = 10 \text{ kg/h}$ y $F_s = 2.25 \text{ kg/h}$.(b) Condiciones de operación estabilizadas en el tope del reactor ($U_t > 0$), $F_g = 17.5 \text{ kg/h}$ y $F_s = 0.25 \text{ kg/h}$	72

Índice de tablas

3.1. Composición promedio del alquitrán en un gasificador de flujos descendentes. Basu (2010).	24
3.2. Composición másica y molar para la pirólisis primaria de madera. Calculados a partir de los datos de Boroson <i>et al.</i> (1989).	25
3.3. Composición másica y molar para la pirólisis secundaria de madera. Calculados a partir de los datos de Boroson <i>et al.</i> (1989).	25
3.4. Resumen de fórmulas químicas determinadas para los componentes orgánicos.	26
3.5. Comparación del número de reacciones independientes e invariantes de reacción entre el esquema propuesto y el esquema de Di Blasi y Branca (2013).	29
4.1. Resultados del cálculo de conductividad térmica efectiva, evaluada en diferentes zonas del reactor para un flujo de aire de 10 kg/h , un diámetro de partícula de 2 cm y una emisividad de carbón de 0.85.	40
4.2. Estimación del aporte de los mecanismos de transferencia de energía al valor total de la conductividad efectiva.	40
4.3. Cálculo del número de Peclet energético con diferentes correlaciones de conductividad térmica efectiva.	41
5.1. Condiciones de operación nominal para la validación del modelo. Obtenidas de Hla (2004).	44
5.2. Resultados de velocidad de frente de flama (U_t), evaluados con diferentes correlaciones de conductividad térmica efectiva a las condiciones del punto caliente (T_{max}).	49
5.3. Resultados de la velocidad del frente de flama (U_t), modificando el valor de la conductividad térmica efectiva a las condiciones del punto caliente (T_{max}).	51
5.4. Resultados de la velocidad del frente de flama (U_t), modificando el flujo de aire alimentado (F_g).	52
5.5. Resultados de la velocidad del frente de flama (U_t), modificando el flujo de remoción de carbonizado(F_s).	54
A.1. Parámetros de ajuste para el modelo de gasificación.	70

B.1. Entalpías de reacción obtenidas de Basu (2010). (a) Valor estimado considerando al proceso de pirólisis como endotérmico Rath <i>et al.</i> (2003).(b) Promedio calculado con las entalpías de combustión de los componentes que conforman al alquitrán secundario.	77
B.2. Parámetros cinéticos del esquema de reacción. Las constantes E_j se refieren a la relación: energía de activación sobre R_g	78
C.1. Variables características del gasificador, calculadas para una operación con flujo de entrada de aire: 7.5 kg/h, flujo de salida de biomasa 0.25 kg/h, temperatura de entrada = 300 K.	79
C.2. Definición de números adimensionales.	82
C.3. Números adimensionales relevantes para el análisis del modelo.	83

Nomenclatura

Variables adimensionales

\mathcal{A}_p	Área superficial de partícula adimensional .
C_p	Capacidad calorífica adimensional.
C_{g_i}	Concentración de especie i en fase gaseosa adimensional.
C_{s_i}	Concentración de especie i en fase sólida adimensional.
\mathcal{D}_f	Coefficiente de Dispersión de masa adimensional.
h_{sg}	Coefficiente de transferencia de energía sólido-gas adimensional .
k_f	Conductividad efectiva adimensional.
\mathcal{R}	Rapidez de reacción adimensional.
\mathcal{T}	Temperatura adimensional.
t	Tiempo adimensional.
\mathcal{U}	Velocidad adimensional.
x_p	Inverso del volumen de partícula adimensional.
ξ	Longitud adimensional.

Constantes

ΔH_j	Entalpía de la reacción j .	$\left[\frac{J}{mol}\right]$
ϵ	Fracción volumétrica del gas.	$\left[\frac{m^3_g}{m^3}\right]$
ν_{i_j}	Coefficiente estequiométrico del componente i en la reacción j .	
σ	constante de Stefan-Boltzman.	$\left[\frac{W}{m^2 K^4}\right]$
A	Área transversal del reactor.	$[m^2]$
D	Diámetro del reactor.	$[m]$
E_j	Relación: energía de activación sobre R_g para la reacción j .	$[K]$
e_m	Emisividad.	

L	Longitud total del reactor.	$[m]$
l	Longitud de la partición.	$[m]$
N	Número de tanques con retomezclado.	
P	Presión dentro del reactor.	$[atm]$
R_g	Constante de gas ideal.	$\left[\frac{atmm^3}{molK}\right]$
V	Volumen de una celda homogénea.	$[m^3]$

Variables

ΔR_g	Cambio de moles totales de la fase gas por reacción.	$\left[\frac{mol}{m^3s}\right]$
ΔR_s	Cambio de moles totales de la fase sólida por reacción.	$\left[\frac{mol}{m^3s}\right]$
μ_g	Viscosidad del gas.	$\left[\frac{kg}{ms}\right]$
A_j	Factor pre-exponencial de la reacción j.	
A_p	Área superficial de partícula.	$[m^{-1}]$
C_{g_i}	Concentración molar del componente i en la fase gas.	$\left[\frac{mol}{m^3_g}\right]$
C_g	Densidad molar del gas.	$\left[\frac{mol}{m^3_g}\right]$
C_{s_i}	Concentración molar del componente i en la fase sólida.	$\left[\frac{mol}{m^3_s}\right]$
C_s	Densidad molar del sólido.	$\left[\frac{mol}{m^3_s}\right]$
Cp_g	Capacidad calorífica de la fase gas.	$\left[\frac{J}{gK}\right]$
Cp_s	Capacidad calorífica de la fase sólida.	$\left[\frac{J}{gK}\right]$
d_p	Diámetro equivalente de partícula.	$[m]$
D_f	Coefficiente de dispersión de masa.	$\left[\frac{m^2}{s}\right]$
h_g	Entalpía molar de la fase gas.	$\left[\frac{J}{mol}\right]$
h_s	Entalpía molar de la fase sólida.	$\left[\frac{J}{mol}\right]$
h_{rs}	Coefficiente de radiación entre superficies sólidas.	
h_{rv}	Coefficiente de radiación entre espacios vacíos.	
h_{sg}	Coefficiente de transferencia de calor sólido-gas.	$\left[\frac{J}{m^2Ks}\right]$
k_{gf}	Conductividad térmica efectiva de la fase gas.	$\left[\frac{J}{mKs}\right]$
k_g	Conductividad térmica de la fase gas.	$\left[\frac{J}{mKs}\right]$
k_{sf}	Conductividad térmica efectiva de la fase sólida.	$\left[\frac{J}{mKs}\right]$

k_s	Conductividad térmica de la fase sólida.	$\left[\frac{J}{mKs}\right]$
Q_g^k	Flujo volumétrico de fase gas en el nodo k.	$\left[\frac{m^3}{s}\right]$
q_g^k	Flujo volumétrico de retromezclado fase gas en el nodo k.	$\left[\frac{m^3}{s}\right]$
Q_{hg}^k	Flujo energía de fase gas en el nodo k.	$\left[\frac{J}{Ks}\right]$
q_{hg}^k	Flujo energía de retromezclado fase gas en el nodo k.	$\left[\frac{J}{Ks}\right]$
Q_{hs}^k	Flujo energía de fase sólida en el nodo k.	$\left[\frac{J}{Ks}\right]$
q_{hs}^k	Flujo energía de retromezclado fase sólida en el nodo k.	$\left[\frac{J}{Ks}\right]$
Q_s^k	Flujo volumétrico de fase sólida en el nodo k.	$\left[\frac{m^3}{s}\right]$
R_j	Rapidez de reacción j , por unidad de volumen total en el reactor.	$\left[\frac{mol}{m^3s}\right]$
t	tiempo.	$[s]$
T_g	Temperatura de la fase gas.	$[K]$
T_s	Temperatura de la fase sólida.	$[K]$
U_f	Velocidad promedio del frente de flama por dispersión.	$\left[\frac{mm}{min}\right]$
U_g	Velocidad intersticial de la fase gas.	$\left[\frac{m}{s}\right]$
U_s	Velocidad intersticial de la fase sólida.	$\left[\frac{m}{s}\right]$
U_t	Velocidad promedio del frente de flama.	$\left[\frac{mm}{min}\right]$
x_p	Densidad de partícula.	$\left[\frac{part}{m^3}\right]$
z	Posición en dirección axial .	$[m]$

Capítulo 1

Introducción

La gasificación es el proceso de transformación de un combustible sólido en uno gaseoso por medio de un agente gasificante como puede ser aire, oxígeno o vapor de agua. Este proceso se basa en la posibilidad de controlar una combustión incompleta del combustible sólido, generalmente carbón o biomasa, obteniendo una mezcla de gases combustibles. En particular la gasificación de madera o carbón genera como componentes principales hidrógeno y monóxido de carbono los cuales componen lo que se conoce como gas de síntesis.

Los fenómenos físico químicos que definen el proceso de gasificación son:

- **Secado:** Proceso en el cual la humedad de la materia orgánica se evapora gracias al calor producido en la etapa de combustión.
- **Pirólisis:** Proceso en el cual los compuestos orgánicos que componen a la biomasa se rompen en compuestos más ligeros como alquitranes y carbonizado.
- **Combustión:** Etapa en la que los compuestos producidos en la pirólisis se queman formando dióxido de carbono y agua.
- **Gasificación:** Con el calor remanente de la combustión, el carbonizado sólido reacciona con el vapor de agua y dióxido de carbono para generar hidrógeno y monóxido de carbono.

Para llevar a cabo este proceso existen diferentes tipos de reactores que se diferencian principalmente en la hidrodinámica de la fase gaseosa y sólida. Los principales tipos de reactores son:

- **Gasificación de lecho semifijo :** Utilizan una cama de sólido la cual se renueva lentamente para evitar la acumulación excesiva de cenizas en el reactor y su operación puede ser a contra corriente o flujos paralelos dependiendo de la dirección de la fase sólida y de la fase gas.
- **Gasificación en lecho fluidizado :** Utilizan partículas pequeñas de sólido para poder generar un mezclado considerable entre la fase gas y la fase sólida.

Aunque el proceso de gasificación se conoce desde hace mucho tiempo su uso ha sido limitado por algunos problemas como: almacenamiento y transporte de materia prima para el proceso, pretratamiento de la materia orgánica para evitar fluctuaciones en la calidad del producto final, producción de alquitranes que pueden condensar en los tubos del reactor generando taponamientos y una alta sensibilidad a parámetros de operación como flujos, humedad, diámetro de partícula, etc. Para mejorar la operación del proceso es necesario generar modelos que ayuden a la optimización y control del mismo.

Los primeros estudios de modelado se enfocaron en el comportamiento estacionario de reactores de gasificación con operación a contracorriente (gasificador tipo lurgi) debido a su popularidad en la época. Como base se encuentran los trabajos de Amundson y Arri (1978), realizados sobre un sistema de gasificación de carbón a base de oxígeno y vapor de agua, donde se muestra el efecto sobre el sistema de cambios en variables de operación como: la temperatura de entrada del gas al reactor y la relación oxígeno/vapor, además de presentar el efecto que tiene el transporte de energía por radiación sobre el perfil de temperaturas, concluyendo que este apoya la dispersión de energía y, por lo tanto, disminuye la temperatura del punto caliente del reactor.

Más adelante Caram y Fuentes (1982) realizaron un estudio acerca de la operabilidad del reactor tipo lurgi, encontrando que el sistema presenta múltiples estados estacionarios, que en términos operativos se manifiestan como un frente de flama móvil que puede estabilizarse en diferentes puntos del reactor. Los autores proponen que el frente de reacción puede moverse a través del reactor alcanzando diferentes modos de operación: estabilización en el tope del reactor, estabilización en la parte media del reactor o extinción en el fondo del reactor.

Los gasificadores de flujos descendentes paralelos producen una menor cantidad de alquitrán por lo que su uso ha aumentado en las últimas décadas sobretudo para la producción de gas de síntesis a pequeña escala. Este tipo de reactores también cuenta con múltiples estados estacionarios los cuales han sido corroborados con los trabajos experimentales de varios autores en especial el trabajo de Milligan (1994) quien, por medio de un reactor transparente, observó el movimiento del frente de flama como consecuencia de cambios en las condiciones de operación. Sus resultados pueden resumirse de la siguiente manera:

- Frente de reacción estable: La producción de carbonizado por pirólisis se equilibra con el consumo por gasificación
- Frente estabilizado en el tope del reactor: Se limita la alimentación de biomasa al reactor forzando que el frente de flama se desplace hacia el tope del reactor.
- Frente de flama descendente: El consumo de carbón por gasificación supera a la generación por pirólisis.
- Frente de flama ascendente: La producción de carbón por pirólisis supera al consumo por gasificación.

De esta manera Milligan (1994) concluyó que el frente de reacción puede ser controlado por la relación aire/biomasa alimentada al reactor. Este fenómeno de frente de

flama móvil no es único de sistemas de gasificación, en general es un problema común en sistemas de combustión.

Siendo los gasificadores reactores con características fuertemente no lineales y con perfiles de temperatura distribuidos, los métodos más populares para el modelado de dicho proceso es el uso de ecuaciones diferenciales parciales resueltas por medio de procedimientos de diferencias finitas o elemento finito. Generalmente los modelos generados son de alto orden debido a la discretización del sistema de ecuaciones diferenciales parciales y aunque se han utilizado con éxito para exhibir el comportamiento no lineal del gasificador como en los trabajos de Hla (2004), esta clase de modelos sufren de rigidez y alta sensibilidad paramétrica lo que limita su uso en aplicaciones de estimación de parámetros y control.

De acuerdo a los trabajos clásicos de modelado de reactores como Deans y Lapidus (1960) o Baldwin y Durbin (1966), los reactores tubulares con dispersión pueden modelarse por medio de una representación por celdas perfectamente mezcladas con retromezclado entre ellas (Backflow cell model). Esta representación es equivalente a un tren de reactores continuos de tanque agitado con retromezclado (TRCTA), Nájera (2012). Esta representación facilita el estudio dinámico del reactor al transformar el sistema de ecuaciones diferenciales parciales en un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias. De acuerdo al texto de Levenspiel (1999) el grado de dispersión en el reactor, generalmente caracterizado por el número de Peclet (Pe), es un elemento importante para definir el número de tanques necesarios para describir con precisión el comportamiento de un sistema distribuido. Froment (2011) y otros autores, basados en experimentos sobre dispersión de masa dentro de reactores heterogéneos, concuerdan que una partición con sentido físico toma como base el diámetro promedio de partícula para estimar la longitud de una celda perfectamente mezclada.

La efectividad del modelado por medio de TRCTA, ha sido demostrada en estudios de modelado como Sinkule *et al.* (1976), capturando la multiplicidad de tres estados estacionarios para un reactor con dispersión axial por medio de diez tanques. Más recientemente Nájera (2012) explota la técnica de tanques con retromezclado para describir la dinámica de un reactor homogéneo con dispersión de masa y energía axial utilizando únicamente tres tanques, facilitando el diseño de un control estabilizante para el reactor.

Recientemente los trabajos de Badillo-Hernandez *et al.* (2019) se han enfocado en explotar la representación de celdas con retromezclado en el modelado de reactores de gasificación, obteniendo modelos de estructura simple y ajustable con los cuales ha sido capaz de identificar fenómenos no lineales como bifurcación y multiplicidad de estados. En su trabajo, el cual toma como base el modelo dinámico desarrollado por Blasi (2000), concluye que la dispersión de energía es un elemento fundamental en la correcta descripción de la dinámica del reactor, sin embargo también reporta que existe importante incertidumbre en las correlaciones utilizadas para calcular la conductividad térmica efectiva.

El trabajo de Badillo ha motivado estudios que buscan refinar el modelado dinámico de gasificadores como por ejemplo : Santamaria-Padilla *et al.* (2017) propone un método de estimación en línea para determinar el número de Peclet de energía en el gasificador. Más adelante Marin (2017) realiza un estudio de los tiempos característicos de un gasifi-

gador, presenta una interpretación mejorada del análisis estequiométrico y propone una forma simple de calcular la conductividad efectiva dando énfasis al proceso de radiación.

1.1. Motivación

En el contexto de los trabajos relacionados con el modelado de reactores de gasificación por celdas con retromezclado, se han realizado avances en la descripción del esquema de reacción por medio de teoría de reacciones y análisis estequiométrico, además de generar metodologías para la generación de modelos de estructura simple y ajustable. Sin embargo, aún quedan elementos que pueden mejorarse, en particular: la representación química de los componentes de alquitrán de algunos modelos dificultan el análisis estequiométrico como lo menciona Marin (2017). Por otro lado las correlaciones de conductividad efectiva utilizadas en la literatura no siempre representan adecuadamente el proceso de dispersión de energía, como lo menciona Badillo-Hernandez *et al.* (2013) produciendo en ocasiones excesiva multiplicidad de estados estacionarios. Es por lo anterior que en este trabajo se aborda el problema de la representación simple y con sentido químico de los componentes orgánicos y la revisión de los fenómenos relacionados con la dispersión de energía dentro del reactor.

El desarrollo de un modelo dinámico simple de baja dimensión es indispensable para aplicaciones de controladores y observadores. Los trabajos anteriores comprueban la posibilidad de representar al sistema de manera simple pero parte del comportamiento dinámico y sentido químico se pierde en el camino debido a una subestimación de los fenómenos de transporte dispersivos de energía y la incertidumbre asociada a los procesos químicos de pirólisis.

1.2. Objetivos

Objetivo General

Desarrollar un modelo dinámico para un reactor de gasificación que permita la descripción física adecuada del fenómeno de propagación de flama.

Objetivos Específicos

- Analizar y simplificar el esquema de reacción de referencia, Di Blasi y Branca (2013), por medio de teoría de redes de reacción y estequiometría.
- Cuantificar los fenómenos de transporte de energía dentro del reactor y su contribución al término de conductividad térmica efectiva.
- Aproximar el comportamiento dinámico del reactor de gasificación mediante una descripción de tanques con retromezclado.
- Investigar los efectos de las variables de operación en el reactor sobre el fenómeno de propagación de flama.

1.3. Contribuciones

En este trabajo se aborda el problema de modelado por etapas basado en los trabajos de Badillo-Hernandez *et al.* (2019), Marin (2017) y Nájera (2012), haciendo énfasis en los siguientes puntos:

- Desarrollo de un esquema de reacción que incorpora una interpretación simplificada de los componentes generados en el proceso de pirólisis, determinación del número de reacciones independientes y componentes invariantes de reacción. El esquema mantiene una predicción aceptable de la producción de alquitrán en el reactor (dentro de un 15 % de error), en comparación a datos experimentales de la literatura.
- Revisión de los fenómenos de transporte dentro del gasificador, cuantificando el aporte de los fenómenos de conducción, radiación y dispersión de masa al transporte de energía y su contribución al término de conductividad térmica efectiva.
- Se aborda el análisis del comportamiento dinámico del reactor en términos de la velocidad del frente de flama y su dependencia con la conductividad térmica efectiva, el flujo de aire alimentado y el flujo de remoción de carbonizado.
- Los resultados de la predicción del frente de flama se contrastan con datos experimentales encontrando una concordancia cualitativa aceptable.

1.4. Organización de la tesis

La tesis esta organizada de la siguiente manera:

En el segundo capítulo se establece el problema de modelado. En primer lugar, se describe el proceso de gasificación y el tipo de gasificador a modelar. En segundo lugar, se presentan de manera general estudios de modelado relevantes para los objetivos de este trabajo. Por último, se presentan las ecuaciones diferenciales parciales y las consideraciones del modelo.

En el tercer capítulo se presenta el esquema de reacción simplificado, sobre el cual se calcula el número de reacciones independientes y componentes invariantes de reacción. En primer lugar, se describen las reacciones y componentes que participan en las diferentes etapas del proceso de gasificación. En segundo lugar, se presenta una revisión de la naturaleza química del alquitrán con la que se calculan las fórmulas químicas y coeficientes estequiométricos del proceso de pirólisis. Por último, se comparan los resultados estequiométricos obtenidos con el esquema de referencia de Di Blasi y Branca (2013).

En el cuarto capítulo se cuantifica el aporte individual de los mecanismos de transporte de energía (Conducción, Radiación y Dispersión) sobre el cálculo de la conductividad térmica efectiva. En primer lugar, se muestra un panorama general sobre los mecanismos de transporte de masa y energía en lechos empacados. En segundo lugar, se presentan correlaciones clásicas para el cálculo del coeficiente de dispersión de masa y la conductividad térmica efectiva del lecho. Por último, se comparan los valores numéricos de conductividad térmica efectiva y número de Peclet de energía, calculados para dos

correlaciones diferentes, Goldman *et al.* (1985) y Yagi y Kunii (1957), las cuales son ampliamente utilizadas en el modelado de gasificadores.

En el quinto capítulo se presenta la validación del modelo frente a datos experimentales y se realiza un análisis dinámico basado en la estimación de la velocidad del frente de flama a diferentes condiciones de operación. En primer lugar, se presentan los perfiles de concentración y temperatura en estado estacionario frente a los datos experimentales de Hla (2004). En segundo lugar, se comparan los perfiles de temperatura transitorios evaluados con diferentes correlaciones de conductividad térmica efectiva y se resaltan sus diferencias en términos de la velocidad de propagación de flama. Por último, se realiza un análisis de sensibilidad sobre el frente de flama móvil a diferentes condiciones de conductividad efectiva, flujo de entrada aire y flujo de remoción de carbonizado.

Por último se presentan conclusiones y recomendaciones para trabajo futuro.

Capítulo 2

Planteamiento del problema de modelado

En este capítulo se describe el proceso de gasificación de madera y el reactor de gasificación del caso de estudio. En segundo lugar, se presentan de manera general estudios de modelado relevantes para los objetivos de este trabajo. En tercer lugar, se plantea el problema de modelado y se presentan los balances de materia y energía en ecuaciones diferenciales parciales.

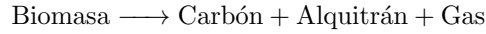
2.1. Descripción general del proceso de gasificación de biomasa

El proceso de gasificación se conforma de los siguientes procesos:

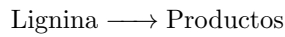
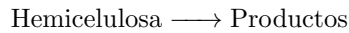
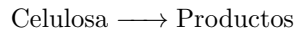
- **Secado:** El primer cambio que sufre la biomasa al entrar al reactor es que la humedad de la misma se evapora. La humedad relativa típica para diferentes tipos de biomasa se encuentra en el rango de 30 a 60 % aunque su valor depende en gran medida del tipo de biomasa a tratar, Basu (2010). Este proceso es endotérmico por lo que puede disminuir la eficiencia del reactor al desperdiciar energía para evaporar el agua. Es por esta razón que un presecado fuera del reactor es necesario para la correcta operación de un gasificador. Este proceso se lleva a cabo alrededor de 100 °C.
- **Pirólisis:** Una vez que se ha evaporado el agua, la temperatura sube, dando lugar a las reacciones de pirólisis donde la biomasa se separa en carbón e hidrocarburos de alto peso molecular. En una segunda etapa los hidrocarburos se descomponen aún más, generando una mezcla de gases que apoyan el proceso de combustión. Esta etapa es crucial ya que los hidrocarburos de alto peso molecular, generalmente alquitranes viscosos, disminuyen la eficiencia del gasificador al generar obstrucciones en el sistema. Las reacciones que ocurren en la pirólisis son complejas porque los componentes tienen diferentes reactividades. Lo anterior genera diferentes puntos

de vista en como debe modelarse la red de reacciones que se llevan acabo en este proceso. Algunos de los modelos más comunes se muestran a continuación:

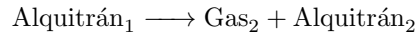
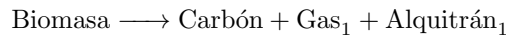
- El más simple de los modelos considera a la pirólisis de la madera como una reacción de sólo un paso donde la biomasa se descompone en carbonizado, alquitranes y gases.



- Existe también una interpretación en la cual cada uno de los componentes principales de la madera (celulosa, hemicelulosa y lignina) se descomponen en una serie de reacciones paralelas:

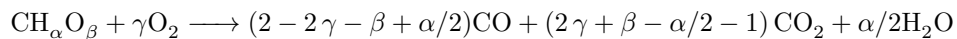


- Por último para mejorar los resultados de la pirólisis de un solo paso, Chan *et al.* (1985) proponen un modelo de múltiples etapas. En la primera etapa la biomasa se descompone en carbonizado, alquitranes primarios y gases. Posteriormente los alquitranes primarios sufren una segunda descomposición para producir compuestos más ligeros. Este tipo de acercamiento ha sido utilizado en trabajos de análisis dinámico como Di Blasi y Branca (2013) y Hla (2004) obteniendo predicciones de alquitrán aceptables.

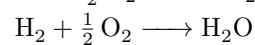
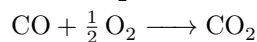
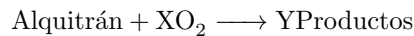


- **Combustión:** La combustión del carbón y de hidrocarburos ligeros es el corazón del proceso de gasificación ya que esta etapa genera el calor necesario para la pirólisis y el secado. La temperatura de combustión debe ser controlada para evitar sinterización de las cenizas de carbón lo cual puede obstruir el reactor. Además se busca que la combustión de los reactivos sea incompleta para generar monóxido de carbono e hidrógeno.

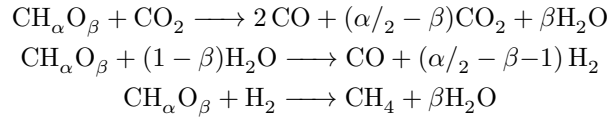
Durante la combustión ocurre la siguiente reacción general de combustión de carbonizado:



Generalmente la reacción anterior se simplifica considerando que el carbonizado esta compuesto únicamente por carbón. En la fase gaseosa los gases producidos en la pirólisis también se queman de acuerdo a las siguientes reacciones:



- **Gasificación:** Incluye varias reacciones químicas entre los hidrocarburos, vapor de agua y el carbonizado formado en la pirólisis. El carbonizado en presencia de vapor de agua y productos de la pirólisis produce una mezcla de gases que en su mayoría son monóxido de carbono e hidrógeno.



Las reacciones de gasificación del sólido son endotérmicas por lo que el calor producido en la combustión es utilizado para mantener esta etapa.

2.2. Modelado clásico de reactores de gasificación

El modelado de reactores de gasificación puede abordarse de diferentes maneras de acuerdo con los objetivos de modelado. Entre los acercamientos más comunes se encuentran:

- **Modelos al equilibrio:** En este tipo de modelos la composición de salida del reactor es estimada considerando que las reacciones químicas llegan al equilibrio. Lo anterior necesita de un perfil de temperaturas fijo por lo que esta clase de modelos se utiliza para predecir la calidad del gas a la salida del reactor.
- **Modelos por zonas:** Para simplificar el modelado se considera que, la zona donde se lleva a cabo cada fenómeno es fija y por lo tanto el reactor se divide en varias etapas sobre la cual se calcula composición de acuerdo a cálculos de equilibrio, mientras que la temperatura se calcula por medio de un balance de energía por zona. Esta clase de modelos sirve para definir un perfil de temperaturas aproximado, sin embargo, es sabido que estos reactores pueden presentar un frente de flama móvil que modifica el tamaño de las zonas con respecto al tiempo.
- **Modelos en estado estacionario:** Estos modelos resuelven los balances de materia, energía y momentum a lo largo de todo el reactor, obteniendo los perfiles estacionario de temperaturas concentraciones y presión dentro del reactor. Puede utilizar expresiones de rapidez para calcular la conversión o pueden utilizar aproximaciones al equilibrio.
- **Modelos Dinámicos:** Esta clase de modelos consideran el cambio temporal y espacial de las propiedades, son definidos por ecuaciones diferenciales parciales y generalmente utilizan expresiones cinéticas para describir el avance de las reacciones químicas.

2.3. Estado del arte en el modelado de gasificadores

Los primeros trabajos realizados sobre gasificadores ponen énfasis en el estudio estático del sistema. Amundson y Arri (1978) realizan la simulación de un sistema de gasificación a contracorriente de tipo lurgi, con la finalidad de ubicar la posición del punto

caliente en el reactor y su dependencia con el flujo de carbón alimentado, encontrando diferentes posiciones estables para el punto caliente, figura 2.1. Más adelante, Caram y Fuentes (1982) realizan un análisis estacionario de un gasificador a contra corriente, utilizando un modelo simplificado sin dispersión axial donde concluyen la existencia de al menos cuatro estados estacionarios y suponen la existencia de un quinto estado, además concluyen que un modelo más realista debe incluir el efecto de la dispersión axial de energía para predecir correctamente el punto caliente del reactor.

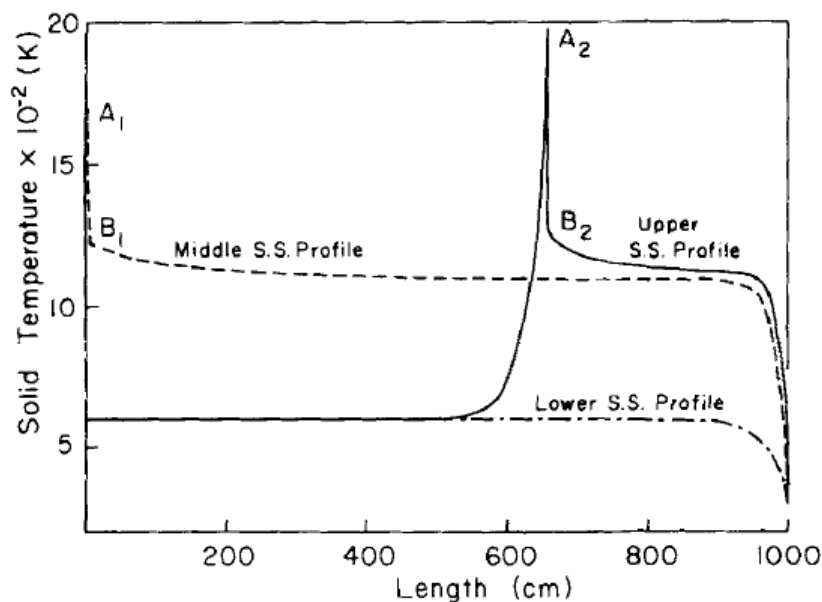


Figura 2.1: Perfiles de temperatura estacionarios para gasificador a contra corriente. Amundson y Arri (1978).

Debido a los problemas de operación producidos por la excesiva producción de alquitranes de alto peso molecular, el uso de reactores de flujo descendente ha presentado un renovado interés. Trabajos recientes han abordado el problema del análisis dinámico para gasificadores de flujos descendentes por ejemplo, Blasi (2000) aborda el problema de modelado concluyendo que al igual que los sistemas a contracorriente el reactor de flujos descendentes también puede presentar un comportamiento con múltiples estados estacionarios. Hla (2004) realiza un estudio teórico y experimental de la sensibilidad del reactor a variables de operación como los flujos de alimentación, mostrando de manera experimental el fenómeno de flama móvil.

El fenómeno de frente de flama móvil ha sido corroborado con trabajos experimentales como los de Reed y Markson (1985) y Milligan (1994) que, con ayuda de un reactor de vidrio de flujos paralelos descendentes, lograron observar el frente de flama móvil al realizar cambios en la relación de flujos de alimentación. Ellos concluyen que el frente de flama móvil esta definido por el equilibrio entre la generación de carbonizado por pirólisis y el consumo de carbonizado por gasificación. Milligan (1994) muestra que, cuando la generación de carbonizado es mayor a su consumo, el frente de flama sube hasta la parte superior del reactor (pirólisis dominante), mientras que para el caso contrario el frente de flama avanza hacia la parte inferior (gasificación dominante), como lo muestra

la figura 2.2.

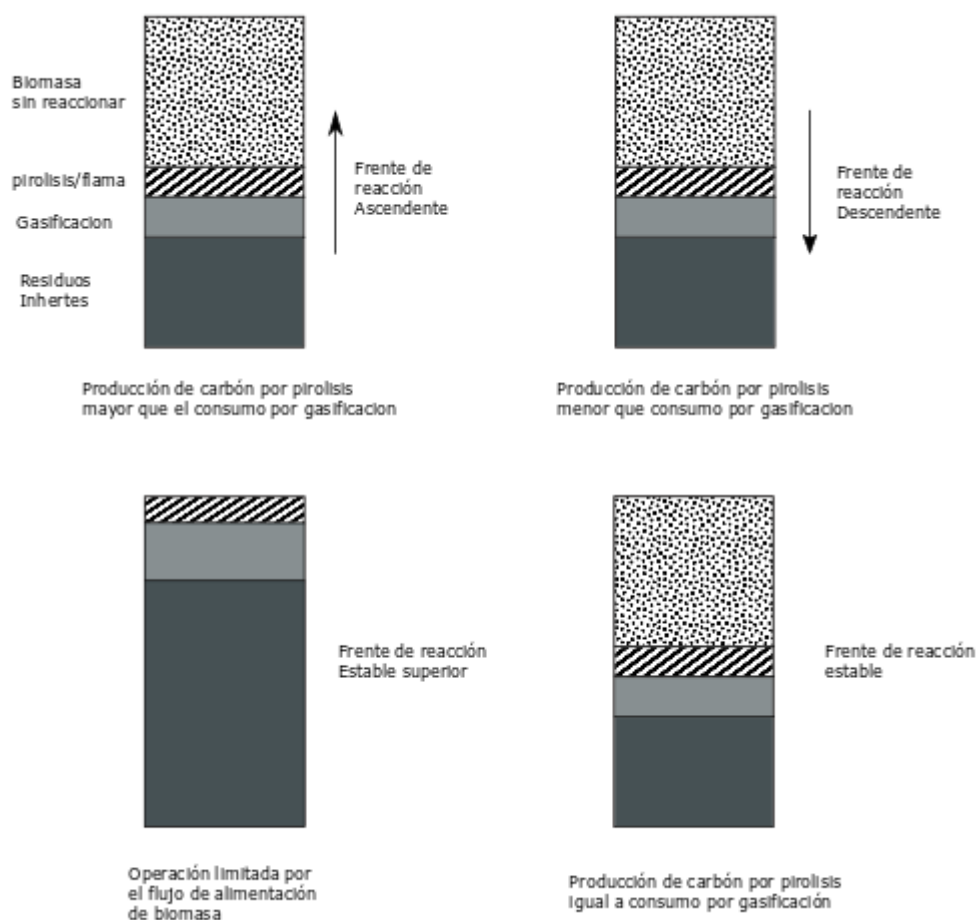


Figura 2.2: Modos de operación de un reactor de gasificación con flujos descendentes. Milligan (1994).

Trabajos recientes relacionados con el estudio dinámico de gasificadores como: Saastamoinen *et al.* (2000), Porteiro *et al.* (2010) y Mahapatra *et al.* (2016) reconocen la importancia del transporte de energía dentro del reactor en la correcta descripción del frente de flama móvil, en general consideran que el movimiento del punto caliente es consecuencia del calor que se genera en la zona de combustión y la capacidad de transmitir esta energía por medio de mecanismos como: radiación, conducción y dispersión de masa. Estos resultados muestran que la conductividad térmica efectiva del reactor es una pieza de información importante para describir características como la temperatura máxima del punto caliente, Amundson y Arri (1978), y la velocidad de propagación de flama, Saastamoinen *et al.* (2000).

Por otro lado, el problema de modelado dinámico de reactores se aborda por medio de ecuaciones diferenciales parciales donde su solución numérica es obtenida por medio de diferencias finitas o elementos finitos utilizando discretizaciones espaciales de alto orden, Badillo-Hernandez *et al.* (2013). A pesar de que estos modelos de alta dimensión son adecuados para describir el comportamiento físico del proceso, matemáticamente representan un reto al estudiar características dinámicas como: multiplicidad de esta-

dos estacionarios, diseño de controladores y diseño de estimadores. Reconociendo esta problemática trabajos como: Badillo-Hernandez *et al.* (2013) y Canales (2013), han realizado esfuerzos para describir la dinámica de reactores de gasificación con modelos de orden reducido.

Para el caso de reactores tubulares con dispersión, es posible describir el comportamiento del sistema representando al reactor tubular por medio de un tren de tanques con retromezclado o modelo de celdas con retromezclado, Deans y Lapidus (1960). Trabajos como el de Lapidus (1977), concluyen que el grado de dispersión en el sistema define el número de tanques necesarios para describir el comportamiento del reactor tubular. Esta idea de tanques con retromezclado ha sido utilizada últimamente por Nájera (2012) para disminuir la dimensión del modelo de un reactor tubular homogéneo, hasta el grado de representarlo con precisión por medio de tres tanques con retromezclado. Lo anterior simplifica el análisis de estabilidad y facilita el diseño de un controlador y observador para dicho reactor.

El modelado por tanques con retromezclado fue utilizado por Badillo (2014) quien toma como base el trabajo de Blasi (2000) y simplifica el modelo de un gasificador aplicando una serie de metodologías: en primer lugar, propone una simplificación al esquema reaccionante realizando un estudio estequiométrico, con el cual aísla las no linealidades de los términos de reacción en un número mínimo de ecuaciones. En segundo lugar, utiliza la metodología propuesta por Nájera (2012) para disminuir la dimensión del modelo hasta 12 tanques con retromezclado, describiendo satisfactoriamente los perfiles estacionarios del reactor. Sin embargo, durante el análisis dinámico concluye que el comportamiento del gasificador es comparable con un reactor sin dispersión, lo cual va en contra de los resultados experimentales y sugiere reducir el número de Peclet de energía para representar con mayor precisión la dinámica real.

Más adelante Marin (2017) aporta una interpretación física del análisis estequiométrico de Badillo-Hernandez *et al.* (2013) y propone una forma simplificada de calcular la conductividad térmica efectiva para cuantificar los tiempos característicos dentro del gasificador.

Por último Badillo-Hernandez *et al.* (2019), continuando con el modelado por tren de reactores con retromezclado, propone una metodología de modelado en donde el número de tanques se calcula partir del error entre el modelo y datos experimentales. Con este método es capaz de determinar características dinámicas como: estabilidad robusta, comportamientos transitorios, y multiplicidad de estados estacionarios con un modelo de 30 tanques con retromezclado.

Los trabajos anteriores muestran que para algunos tipos de gasificadores se pueden presentar diferentes modos de operación, caracterizados por una velocidad de frente de flama y multiplicidad de estados estacionarios. Además, esta clase de reactores se ha modelado de manera satisfactoria por medio de la representación de celdas con retromezclado, utilizando un número de tanques reducido y se ha simplificado la estructura del modelo, aislando las no linealidades de reacción por medio de teoría de redes de reacciones y análisis estequiométrico. Sin embargo, la representación química de los componentes de alquitrán de algunos modelos dificultan el análisis estequiométrico como lo menciona Marin (2017) y por otro lado las correlaciones de conductividad efectiva

utilizadas en la literatura no siempre representan adecuadamente el proceso de dispersión de energía, produciendo en ocasiones excesiva multiplicidad de estados estacionarios como lo menciona Badillo-Hernandez *et al.* (2013).

En el contexto de modelado dinámico de gasificadores, el presente estudio se enfoca en: (i) desarrollo de un esquema de reacción simplificado, corrigiendo el balance estequiométrico de los componentes del alquitrán en comparación al modelo de referencia de Di Blasi y Branca (2013). (ii) Revisión de los fenómenos de transporte de masa y energía en el reactor, cuantificando su aporte al cálculo de la conductividad térmica efectiva. (iii) Análisis del comportamiento dinámico del reactor en términos de la velocidad del frente de flama.

2.4. Caso de estudio

En este trabajo se utiliza como punto de partida un reactor de gasificación estratificado de flujos paralelos descendentes ($L = 0.8\text{ m}$ y $D = 0.2\text{ m}$), similar al que utiliza Hla (2004), donde se lleva acabo la gasificación de madera, figura 2.3.

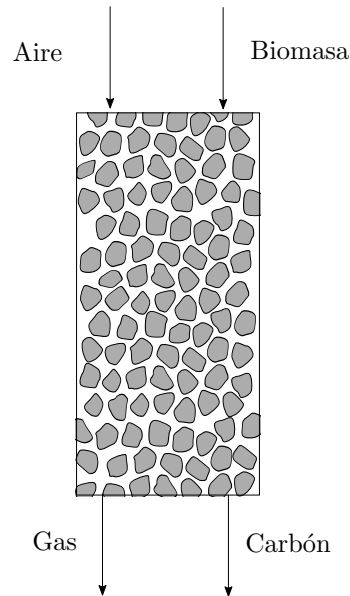


Figura 2.3: Reactor de gasificación con flujos paralelos descendentes.

Para el desarrollo de los balances de materia y energía generales, se tomaron en cuenta las siguientes consideraciones:

1. El reactor se modela como un reactor heterogéneo de lecho semifijo, donde la biomasa avanza por gravedad en dirección axial hacia el fondo del reactor.
2. La presencia de la fase sólida genera mezclado turbulento de la fase gas, descrito por un término de dispersión de masa, Wilhelm (1962).
3. Existe dispersión de energía debido al transporte por conducción, radiación y dispersión de masa.

4. Se considera que las propiedades son uniformes a lo largo de la dirección radial.
5. La operación del reactor se considera adiabática.
6. Las condiciones de frontera están definidas de acuerdo al trabajo de Danckwerts (1953) para reactores con dispersión.
7. La fracción volumen de la fase gas (ϵ) se considera constante a lo largo del reactor.

2.5. Modelo general en ecuaciones diferenciales parciales

2.5.1. Balances de materia y de energía del gasificador

- *Balance de Materia por componente en la fase sólida :*

$$(1 - \epsilon) \frac{\partial C_{s_i}}{\partial t} + (1 - \epsilon) \frac{\partial (U_s C_{s_i})}{\partial z} = \sum_{j=1}^n \nu_{ij} R_j \quad (2.1)$$

Sujeto a las siguientes condiciones de frontera:

$$U_{se} C_{se_i} = U_s C_{s_i}, \quad z = 0 \quad y \quad \frac{\partial (U_s C_{s_i})}{\partial z} = 0, \quad z = L$$

- *Balance de Materia por componente fase gaseosa.*

$$\epsilon \frac{\partial C_{g_i}}{\partial t} + \epsilon \frac{\partial (U_g C_{g_i})}{\partial z} = \epsilon \frac{\partial}{\partial z} \left(D_f \frac{\partial C_{g_i}}{\partial z} \right) + \sum_{j=1}^n \nu_{ij} R_j \quad (2.2)$$

Sujeto a las siguientes condiciones de frontera:

$$U_{ge} C_{ge_i} + D_f \frac{\partial C_{g_i}}{\partial z} \Big|_{z=0} = U_g C_{g_i}, \quad z = 0 \quad y \quad \frac{\partial (U_g C_{g_i})}{\partial z} = 0, \quad z = L$$

- *Balance de materia total gas*

$$\epsilon \frac{\partial C_g}{\partial t} + \epsilon \frac{\partial (U_g C_g)}{\partial z} = \Delta R_g \quad (2.3)$$

Sujeto a las siguientes condiciones de frontera:

$$U_{ge} C_{ge} = U_g C_g, \quad z = 0 \quad y \quad \frac{\partial (U_g C_g)}{\partial z} = 0, \quad z = L$$

- *Balance de energía de la fase sólida*

$$(1 - \epsilon) \frac{\partial (C_s h_s)}{\partial t} + (1 - \epsilon) \frac{\partial (U_s C_s h_s)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left(k_{sf} \frac{\partial T_s}{\partial z} \right) + \sum_{j=1}^n R_j \Delta H_j + h_{sg} A_p (T_g - T_s) \quad (2.4)$$

Sujeto a las siguientes condiciones de frontera:

$$U_{se}C_{se}h_{se} + k_{sf} \frac{\partial T_s}{\partial z} \Big|_{z=0} = U_s C_s h_s, \quad z = 0$$

$$\frac{\partial(U_s C_s h_s)}{\partial z} = 0, \quad z = L$$

- *Balance de energía de la fase gas.*

$$\epsilon \frac{\partial(C_g h_g)}{\partial t} + \epsilon \frac{\partial(U_g C_g h_g)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left(k_{gf} \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) + \sum_{j=1}^n R_j \Delta H_j + h_{sg} A_p (T_s - T_g) \quad (2.5)$$

Sujeto a las siguientes condiciones de frontera:

$$U_{ge}C_{ge}h_{ge} + k_{gf} \frac{\partial T_g}{\partial z} \Big|_{z=0} = U_g C_g h_g, \quad z = 0 \quad y \quad \frac{\partial(U_g C_g h_g)}{\partial z} = 0, \quad z = L$$

2.5.2. Simplificaciones al modelo de ecuaciones diferenciales parciales

Para la solución numérica del modelo se realizan las siguientes consideraciones:

- Se considera que la fase sólida se transporta únicamente por gravedad, debido al consumo de carbón en la parte inferior del reactor. Además el nivel de biomasa en el reactor se mantiene constante, lo que significa que se alimenta biomasa de acuerdo a lo que se consume dentro del reactor. Hla (2004).
- Además se considera que la fase sólida esta compuesta por partículas esféricas que reaccionan de acuerdo a un modelo de reducción de núcleo sin ceniza, en el cual las esferas se van reduciendo a medida que reaccionan. Cooper y Hallett (2000).
- Para cuantificar la reducción de una partícula se considera que la biomasa esta conformada por: carbón, orgánicos volátiles y agua, de los cuales el carbón es el responsable de mantener la estructura de la partícula, por lo que el consumo de carbón se manifiesta en la reducción del diámetro de partícula. Hla (2004).

A partir de los puntos anteriores, la concentración de carbón se considera constante por lo que el balance específico para el carbón queda expresado como:

$$(1 - \epsilon) C_c \frac{\partial U_s}{\partial z} = \sum_{j=1}^n \nu_{ij} R_j \quad (2.6)$$

La ecuación 2.6 facilita el cálculo de la velocidad del sólido (U_s) y representa el hecho de que la biomasa se mueve dentro del reactor por gravedad a medida que las capas inferiores van reaccionando. Por otro lado el consumo de carbón se manifiesta en el cambio del diámetro de partícula por lo que es necesario definir el balance de partículas dentro del reactor. La ecuación 2.7 describe el balance de densidad de partículas (x_p) en el reactor. Cooper y Hallett (2000).

$$\frac{\partial x_p}{\partial t} + \frac{\partial(x_p U_s)}{\partial z} = 0 \quad (2.7)$$

Sujeto a las siguientes condiciones de frontera:

$$U_{se}x_{pe} = U_sx_p, \quad z = 0 \quad y \quad \frac{\partial(U_sx_p)}{\partial z} = 0, \quad z = L$$

- La dinámica de la fase gas se puede considerar como cuasi estacionaria en comparación a la dinámica de la fase sólida, esto de acuerdo a los resultados de tiempos característicos de Marin (2017) y al estudio de perturbaciones singulares de Badillo-Hernandez *et al.* (2013). A partir de esta consideración, el balance de materia de las especies gaseosas se expresa como:

$$\epsilon \frac{\partial(U_g C_{g_i})}{\partial z} = \epsilon \frac{\partial}{\partial z} \left(D_f \frac{\partial C_{g_i}}{\partial z} \right) + \sum_{j=1}^n \nu_{ij} R_j \quad (2.8)$$

$$\epsilon \frac{\partial(U_g C_g)}{\partial z} = \Delta R_g \quad (2.9)$$

- Se considera equilibrio térmico entre la fase sólida y la fase gas, ($T_g = T_s = T$) esto considerando los resultados de Marin (2017), quien calcula los tiempos característicos de un gasificador similar y concluye que el transporte interfacial de energía ocurre lo suficientemente rápido para hacer esta consideración. Combinando las consideraciones de cuasi estado estacionario y equilibrio térmico, se expresa el balance de energía del gasificador como la suma del balance de energía del gas y del sólido:

$$(1-\epsilon) \frac{\partial(C_s h_s)}{\partial t} + (1-\epsilon) \frac{\partial(U_s C_s h_s)}{\partial z} + \epsilon \frac{\partial(U_g C_g h_g)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left((k_{s_f} + k_{g_f}) \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \sum_{j=1}^n R_j \Delta H_j \quad (2.10)$$

Sujeto a las siguientes condiciones de frontera:

$$U_{ge}C_{ge}h_{ge} + U_{se}C_{se}h_{se} + (k_{g_f} + k_{s_f}) \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=0} = U_g C_g h_g + U_s C_s h_s, \quad z = 0$$

$$\frac{\partial(U_g C_g h_g + U_s C_s h_s)}{\partial z} = 0, \quad z = L$$

- Se considera que el reactor opera a presión constante de ($P = 1 \text{ atm}$), la fase fluida se comporta como un gas ideal y las propiedades de la fase gas se aproximan como si fuera aire, debido al exceso de nitrógeno.
- Para las condiciones iniciales se utilizó un perfil de temperaturas que describe la ignición del reactor en una zona específica como se muestra en la figura 2.4. Además por arriba del punto de ignición se tiene biomasa fresca, mientras que por abajo del punto de ignición se tiene carbonizado.

$$T(z, 0) = \begin{cases} T_0, & 0 \leq z \leq z_i \\ T_{ign}, & z_i < z < z_f \\ T_0, & z_f \leq z \leq z_t \end{cases}$$

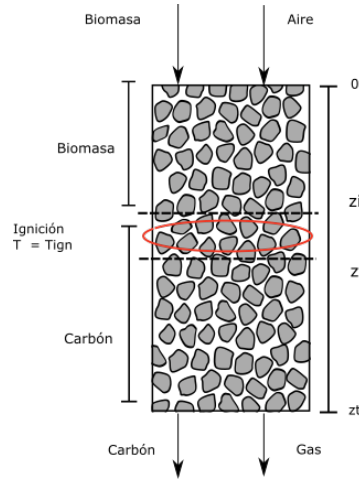


Figura 2.4: Condiciones iniciales del reactor de gasificación.

- Por último las especies químicas de la fase gaseosa son : O_2 , H_2 , CO , $H_2O_{(g)}$, CO_2 , N_2 y dos componentes hipotéticos que representan los compuestos de alquitrán, T_1 ($C_{2.42}H_{3.53}O_{1.35}$) y T_2 ($C_{1.2}H_{2.6}$). Mientras que las especies químicas en la fase sólida son: C , $H_2O_{(l)}$ y un componente hipotético que representa la materia volátil de la biomasa, V ($C_{2.7}H_{3.58}O_{2.72}$). En total se tienen 8 componentes en la fase gas y 3 componentes en la fase sólida. El desarrollo del esquema reaccionante se presenta en el tercer capítulo

El apéndice C muestra los números adimensionales calculados para corroborar las consideraciones de equilibrio térmico entre fases y cuasi estado estacionario de la fase gas a las condiciones específicas de este caso de estudio.

Las ecuaciones diferenciales parciales 2.1 a 2.10 se discretizaron de acuerdo a un modelo de taques continuos agitados con retromezclado. De esta manera se obtuvo un sistema de ecuaciones algebraicas y diferenciales las cuales fueron resueltas con ayuda del software MATLAB[®]. El sistema resultante cuenta con $8N$ ecuaciones algebraicas (balances de las especies gaseosas y la concentración de carbonizado) y $4N$ ecuaciones diferenciales (balance total de energía, balance de las especies en la fase sólida y balance de densidad de partículas), donde el número de tanques en la discretización del modelo se estimó como $N = 100$, tomando como referencia la metodología de Badillo-Hernandez *et al.* (2019). El desarrollo del modelo discretizado, representación por tanques con retromezclado y estimación de N se presenta en el apéndice A.

2.6. Planteamiento del problema de modelado

El modelado de gasificadores es un problema complejo debido a que cuenta con: cinéticas multicomponente y multireacción, perfiles de concentración y temperatura multifase e incertidumbre de parámetros debido a la complejidad de las especies químicas.

Por una parte, los trabajos de Badillo-Hernandez *et al.* (2019), Canales (2013) y Marin (2017) han demostrado que el sistema puede representarse de manera adecuada explotando el modelado por tanques con retromezclado, generando modelos dinámicos

de estructura simple, ajustable y con sentido físico. Dichos modelos han sido capaces de ilustrar características no lineales como bifurcación y multiplicidad de estados estacionarios, sin embargo, aún existen elementos que pueden mejorarse.

En particular, los trabajos mencionados anteriormente toman como base el esquema cinético propuesto por Di Blasi y Branca (2013), el cual contiene una representación química del alquitrán inadecuada para el estudio estequiométrico realizado por Badillo-Hernandez *et al.* (2013) y Marin (2017). Por lo anterior en este trabajo se busca dar sentido químico a los componentes del alquitrán corrigiendo los coeficientes estequiométricos mientras se mantiene un esquema de reacción simple.

Por otro lado el modelo de Badillo-Hernandez *et al.* (2013), utiliza una correlación que considera el transporte conductivo-radiativo para el cálculo de conductividad efectiva, la cual subestima la dispersión de energía del sistema. Como consecuencia los resultados de simulación pueden manifestar: (i) mayor propensión a multiplicidad espuria cuando, en la solución por celdas perfectamente mezcladas, se utilizan pocas celdas y (ii) Sobre estimación de la multiplicidad del modelo de ecuaciones diferenciales parciales (Considerando el uso de un número suficientemente alto de celdas para su representación). Por esta razón en este trabajo se realiza un estudio de las correlaciones utilizadas para el cálculo de conductividad térmica efectiva y se cuantifica el aporte de los procesos de transporte principales. Los resultados son posteriormente utilizados para realizar un análisis del comportamiento dinámico del reactor en términos de la velocidad del frente de flama y por último, se contrastan los resultados con datos experimentales de la literatura.

Capítulo 3

Cinética y estequiometría

En este capítulo se describen las reacciones y componentes que participan en las diferentes etapas del proceso de gasificación. En segundo lugar, se presenta una revisión de la naturaleza química del alquitrán. En tercer lugar, se calcula la estequiometría del proceso de pirólisis basado en las consideraciones del punto anterior. Por último se presenta el esquema reaccionante simplificado.

3.1. Antecedentes

El estudio de las reacciones químicas tiene dos partes principales: estequiometría y cinética. La cinética estudia el cambio de las concentraciones con respecto al tiempo mientras que la estequiometría se refiere a los balances atómicos o restricciones que deben de cumplirse a lo largo de la reacción.

El estudio de las relaciones estequiométricas es de vital importancia en sistemas donde no se conoce el esquema reaccionante. Los trabajos de Aris (1963) muestran una metodología basada en álgebra lineal donde conociendo los componentes químicos del proceso es posible generar un estimado del esquema de reacción. Esta clase de métodos genera un set de reacciones que son independientes entre sí y representan el mínimo número de arreglos atómicos necesarios para generar a cada una de las especies conocidas del proceso. Esquemas de este estilo generalmente no son suficientes para describir la cinética del proceso pero son un estimado inicial importante en sistemas donde no se conoce el esquema de reacción. Lo anterior apoyado con criterios de equilibrio químico es utilizado para predecir la producción de un reactor sin conocer el mecanismo real de reacción.

El concepto de reacciones independientes genera a su vez el concepto de especies químicas invariantes de reacción, que representan cantidades físicas que se conservan a lo largo del proceso sin importar que existan reacciones químicas. El ejemplo más sencillo de una especie invariante es el balance de materia total que, en ausencia de reacciones nucleares, se conserva a lo largo del proceso. Estas especies invariantes se caracterizan por no tener un término de reacción neto, es decir, no existe generación o consumo de dicha especie. El concepto de invariantes de reacción fue utilizado inicialmente por Wei (1962) el cual describe una serie de axiomas estequiométricos que deben cumplir

todos los sistemas reaccionantes, entre ellos se encuentran la conservación de masa total, conservación de carga y conservación de átomos. Estos axiomas o balances de materia se han utilizado para generar un cambio de variable sobre sistemas reaccionantes en donde los componentes originales se expresan en términos de componentes invariantes, reduciendo así el número de balances que contienen términos no lineales de reacción.

Expandiendo sobre el concepto de especies invariantes Fjeld *et al.* (1974) presentan las ventajas del uso de estos invariantes en el análisis dinámico de sistemas reaccionantes, proponiendo que al eliminar el término de reacción, los componentes invariantes son asintóticamente estables en sistemas de flujo continuo. La estabilidad de dichas especies ha sido explotada en el contexto de control de procesos diseñando controladores sobre la especie invariante en lugar de las especies químicas originales por ejemplo, el trabajo de Henson y Seborg (1994) aprovecha el concepto de invariantes para diseñar un control de pH.

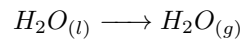
En el contexto de reactores de gasificación los trabajos de Badillo-Hernandez *et al.* (2013) y Marin (2017) aprovechan el concepto de invariantes de reacción para aislar las no linealidades en un mínimo número de reacciones. En estos trabajos se tomó como base el esquema reaccionante de Blasi (2000) y Di Blasi y Branca (2013) respectivamente, sin embargo Marin reporta que existen inconsistencias en el balance molar de Di Blasi lo que dificulta el análisis estequiométrico del esquema.

La presencia de componentes hipotéticos como la biomasa o el alquitrán pueden generar este tipo de inconsistencias por lo que, en este trabajo se realiza una revisión del esquema reaccionante de Di Blasi y Branca (2013), se realizan simplificaciones basadas en la operación normal del reactor y se calculan las formulas químicas consistentes de los componentes que lo requieran.

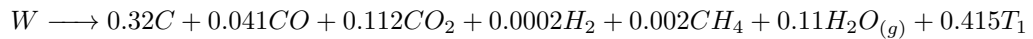
3.2. Esquema reaccionante inicial

A continuación se presenta el esquema reaccionante de Di Blasi y Branca (2013), el cual consta de 15 reacciones y 11 componentes reactivos:

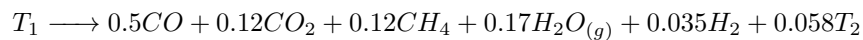
- **Secado**



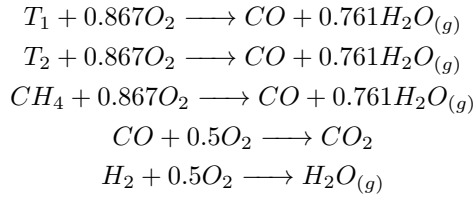
- **Pirólisis Primaria**



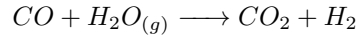
- **Pirólisis Secundaria**



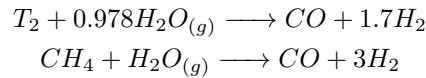
- **Combustión de componentes gaseosos**



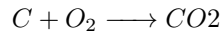
- **Equilibrio Agua-Gas**



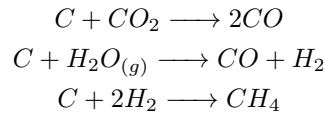
- **Reformado por vapor**



- **Combustión de carbón**



- **Gasificación de carbón**



Es importante recalcar que la reacciones de pirólisis de Di Blasi y Branca (2013) están expresadas en base masa en lugar de base molar, por lo que hay que tener cuidado de expresar todas las reacciones en las mismas unidades al realizar el análisis estequiométrico.

En este esquema se considera que la biomasa reacciona de acuerdo a un proceso de dos partes: En una primera etapa la biomasa se rompe en compuestos de alto peso molecular y en una segunda etapa estos compuestos se rompen por cracking térmico en compuestos más ligeros. Además tanto el alquitrán primario como secundario están sujetos a la combustión por oxígeno.

La consideración de cracking térmico es sólo válida a temperaturas bajas (aproximadamente menor a 800 °C, ya que en operaciones con temperaturas más altas el alquitrán secundario puede formar compuestos policíclicos (alquitrán terciario) los cuales son más difíciles de remover. Basu (2010).

En este esquema los componentes T_1 y T_2 se refieren al alquitrán primario y secundario respectivamente. Además la fórmula química para T_1 y T_2 propuesta por Di Blasi es tomada de Bryden y Ragland (1996) donde se considera lo siguiente: el alquitrán primario tiene una fórmula promedio de $C_6H_{6.2}O_{0.2}$, el alquitrán secundario es principalmente CH_4 y ambos compuestos se combinan para obtener una fórmula promedio: $CH_{1.5}O_{0.022}$.

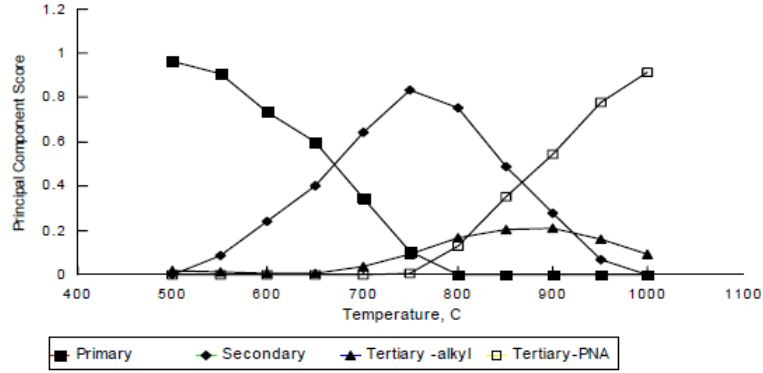


Figura 3.1: Principales componentes producidos en la pirólisis de madera, a diferentes temperaturas. Milne *et al.* (1998).

3.3. Simplificaciones al esquema reaccionante de Di Blasi

En un afán de disminuir la complejidad del esquema reaccionante, se proponen las siguientes simplificaciones considerando las condiciones de operación normales del gasificador, en el entendido de que el objetivo de la simplificación es reducir aquellos elementos que introducen un alto grado de incertidumbre.

- Se desprecian las reacciones de reformado con vapor. La razón es que son reacciones generalmente lentas las cuales requieren de catalizadores para tener un efecto importante en la remoción de alquitranes. Basu (2010).
- Se desprecia la combustión del alquitrán primario al ser un proceso complejo que introduce incertidumbre adicional. En este sentido Hla (2004) propone un esquema cinético en el cual el alquitrán primario se descompone debido al cracking térmico y posteriormente el alquitrán secundario es el que sufre una combustión directa con el oxígeno, obteniendo resultados favorables en la predicción de alquitrán a la salida del reactor.
- Se desprecia la reacción de gasificación con hidrógeno, ya que su rapidez es considerablemente menor a la gasificación con CO_2 y H_2O . Basu (2010).
- Para la reacción de pirólisis primaria se considera que la biomasa esta compuesta de tres partes: Carbonizado, material volátil y agua. El agua se evapora, mientras que la materia volátil piroliza directamente dejando atrás el carbonizado.
- El carbonizado se considera como carbón puro.

3.4. Naturaleza química del alquitrán

En esta sección se presenta un panorama general sobre la composición química de los componentes producidos en el proceso de pirólisis de biomasa lignocelulósica, con el

objetivo de representar dichos componentes por fórmulas químicas simples y con sentido operativo para la simulación del reactor.

Como se mencionó anteriormente, el esquema de Di Blasi utiliza una representación del alquitrán que no es químicamente consistente, además de presentar su esquema con reacciones escritas en base masa y otras en base molar. Aunque en un principio esto no es un problema para la simulación del reactor, sí puede causar confusión en el contexto de análisis estequiométrico, ya que no es posible balancear las reacciones de pirólisis expresando el alquitrán primario y secundario como la misma molécula. Por lo tanto, no se puede realizar el cálculo de invariantes de reacción y reacciones independientes, problema que fue reportado por Marin (2017).

Para lograr un correcto balance se debe calcular la fórmula química de los alquitranes. Esta tarea no es exacta puesto que el alquitrán formado en el proceso de gasificación puede estar conformado por una gran variedad de compuestos, cuya composición depende del tipo de reactor y condiciones de operación. Es por esto que en este trabajo el cálculo se realiza a partir de datos experimentales realizados a condiciones similares a la operación de un reactor de flujos descendentes.

En este punto es necesario aclarar que este trabajo únicamente busca definir la fórmula química de estos componentes hipotéticos de manera consistente con el balance de masa y balance atómico, en el entendido de que no es el objetivo estudiar la estructura química, ni propiedades promedio de estos componentes hipotéticos.

Como se mencionó anteriormente los alquitranes son un conjunto de compuestos orgánicos formado por decenas de compuestos diferentes. El trabajo de Milne *et al.* (1998) hace una recapitulación de varios estudios a cerca de la composición del alquitrán en la pirólisis de materia orgánica para diferentes tipos de gasificador. En dicho trabajo se observan tres tipos diferentes de alquitrán:

- **Alquitrán primario:** Esta conformado por compuestos oxigenados de alto peso molecular como levoglucosano, hidroxí-acetaldehído, metoxi-fenoles y furfural.
- **Alquitrán secundario:** Generado a partir del cracking del alquitrán primario y compuesto por componentes más ligeros como compuestos fenólicos y olefinas.
- **Alquitrán terciario:** Producido por la polimerización de alquitrán secundario y compuesto por derivados de aromáticos como metil-naftaleno, tolueno, indeno, etc.

La tabla 3.1 muestra un ejemplo de la composición típica del alquitrán generado en un gasificador de madera, Basu (2010), mientras que la figura 3.2 muestra el espectro de masas para una muestra de alquitrán primario y secundario obtenida de un gasificador de flujos paralelos descendentes, Reed *et al.* (1985). Considerando los resultados de composición se considera que el alquitrán secundario tiene una composición química similar a la del benceno C_6H_6 , mientras que el alquitrán primario esta conformado por compuestos orgánicos oxigenados de la forma : $C_xH_yO_z$. Bajo esta premisa se calculan las fórmulas consistentes con ayuda de datos experimentales.

Tabla 3.1: Composición promedio del alquitrán en un gasificador de flujos descendentes. Basu (2010).

Componente	% masa
Benceno	37.9
Tolueno	14.3
Otros Aromáticos 1-anillo	13.9
Naftaleno	9.6
Otros Aromáticos 2-anillos	7.8
Aromáticos 3-anillos	3.6
Aromáticos 4-anillos	0.8
Compuestos Fenólicos	4.6
Compuestos Heterocíclicos	6.5
Otros	1.0

Downdraft gasifier

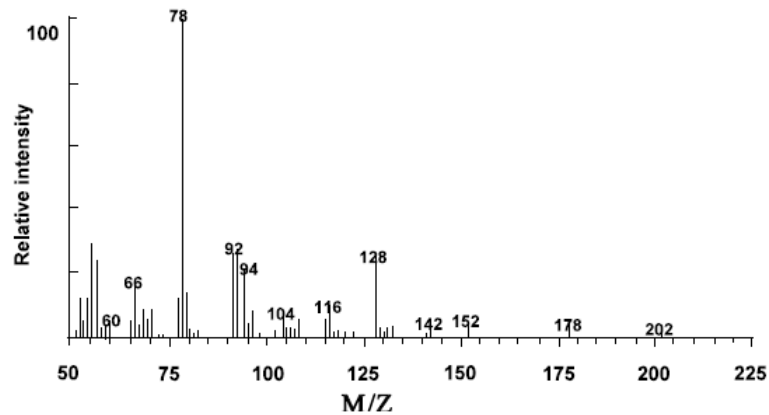


Figura 3.2: Espectro de masas para una muestra de alquitrán obtenida de un gasificador de flujos descendentes. Los compuestos más abundantes son: benceno(78), tolueno(92), naftaleno(128), ciclopentadieno(66), indeno(116) y estireno(104). Reed *et al.* (1985).

3.5. Resultados

3.5.1. Cálculo de fórmulas químicas del alquitrán

La producción de alquitrán en el reactor se caracterizó de acuerdo a los resultados de Boroson *et al.* (1989). Se aplicó el balance de masa y balance de átomos para generar las formulas químicas de los componentes hipotéticos del alquitrán, siguiendo el procedimiento mostrado por Hla (2004). Posteriormente los componentes del alquitrán fueron englobados en dos grupos: alquitrán condensable y no condensable, obteniendo así las formulas químicas de los componentes hipotéticos.

Se utilizaron datos experimentales afines con el tipo de biomasa, como los reportados por Boroson *et al.* (1989), quien realiza un estudio de la rapidez de reacción para la pirólisis primaria y secundaria de madera, obteniendo datos experimentales de la composición de los gases producidos en cada proceso. La tabla 3.2 muestra los resultados

de Boroson para la pirólisis primaria, expresados en masa y moles para una base de 100 g de biomasa. La tabla 3.3 muestra la composición del gas después de la pirólisis secundaria, considerando que los 54.21 g producidos de alquitrán primario reaccionan generando los demás componentes.

Tabla 3.2: Composición másica y molar para la pirólisis primaria de madera. Calculados a partir de los datos de Boroson *et al.* (1989).

Componente	Masa (g)	mol
C	18.79	1.57
CO	3.29	0.12
CO_2	6.98	0.16
H_2O	16.74	0.93
T_1	54.21	1

Tabla 3.3: Composición másica y molar para la pirólisis secundaria de madera. Calculados a partir de los datos de Boroson *et al.* (1989).

Componente	masa(g)	mol
CO	30.51	1.09
CO_2	5.8	0.13
H_2O	0	0
T_1	0	0
H_2	0.94	0.47
CH_4	5.18	0.32
C_2H_2	0.57	0.02
C_2H_4	5.09	0.18
C_2H_6	0.38	0.01
C_6H_6	5.75	0.07

A partir de la tabla 3.3 se observa que la pirólisis secundaria genera una cantidad importante de componentes diferentes como: etano, eteno, acetileno, metano y benceno. Este elevado número de componentes presenta un problema porque cada uno requiere de un conjunto de reacciones específicas para modelar sus efectos en la combustión y gasificación del proceso, lo cual aumenta de manera considerable el número de reacciones en el esquema reaccionante. Para simplificar la interpretación de los componentes del alquitrán y reducir el número de reacciones necesarias, se considera que el alquitrán primario está compuesto por componentes de alto peso molecular que fácilmente condensan por debajo de los 100 °C, los cuales son la principal causa de problemas operativos. En segundo lugar se considera que el alquitrán secundario es una mezcla de los componentes ligeros que difícilmente condensarán por debajo de los 100 °C (CH_4 hasta C_6H_6). Lo anterior facilita el cálculo de los componentes hipotéticos y los provee de sentido operativo. Utilizando las consideraciones anteriores se realizó lo siguiente:

1. Sumando las moléculas de los componentes ligeros producidos en la pirólisis secundaria (CH_4 hasta C_6H_6), se obtuvo la fórmula química del componente hipotético que representa al alquitrán no condensable, $T_2 = C_{1.2}H_{2.6}$.
2. Posteriormente sumando todas las moléculas de los componentes producidos en la pirólisis secundaria, se obtuvo la fórmula química del componente hipotético que representa el conjunto de alquitranes condensables, $T_1 = C_{2.42}H_{3.53}O_{1.35}$
3. Sumando las moléculas de los productos en la pirólisis primaria se calculó la fórmula química del componente hipotético que representa a la biomasa: $C_{4.26}H_{5.38}O_{2.72}$.
4. Por último, considerando que la biomasa esta compuesta por tres elementos (carbonizado, materia volátil y agua), se restaron los moles de carbón producidos en la pirólisis primaria a la molécula de biomasa, obteniendo la fórmula química de la materia volátil: $C_{2.7}H_{5.38}O_{2.72}$.

La tabla 3.4 presenta los componentes hipotéticos obtenidos y su formula química.

Tabla 3.4: Resumen de fórmulas químicas determinadas para los componentes orgánicos.

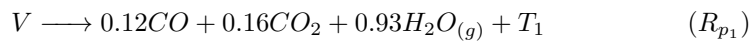
Componente	Fórmula		
	C	H	O
Carbonizado	1	0	0
Materia Volátil (V)	2.7	5.38	2.72
Alquitrán Primario (T_1)	2.42	3.53	1.35
Alquitrán Secundario (T_2)	1.2	2.6	0

A partir de estos nuevos componentes y las simplificaciones mostradas anteriormente se calculan los coeficientes estequiométricos obteniendo un esquema reaccionante condensado de 10 reacciones con 10 componentes reactivos.

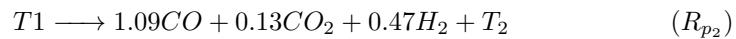
■ **Secado**



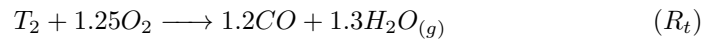
■ **Pirólisis Primaria**



■ **Pirólisis Secundaria**

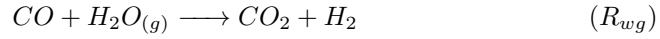


■ **Combustión de componentes gaseosos**





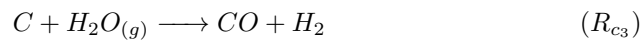
■ **Equilibrio Agua-Gas**



■ **Combustión de carbón**



■ **Gasificación de carbón**



3.5.2. Componentes invariantes y reacciones independientes

De acuerdo al libro de Aris (2013), el número de reacciones independientes (N_r) es igual al rango de la matriz estequiométrica y representa el mínimo número de reacciones necesarias para producir cada uno de los compuestos dentro del esquema reaccionante (N_c). Adicional a esto para un sistema con N_r reacciones independientes y N_c componentes, se calcula el número de invariantes de reacción como:

$$N_{inv} = N_c - N_r$$

Basado en lo anterior y utilizando el procedimiento propuesto por Marin (2017) se calcula el número de reacciones independientes y la transformación de los componentes invariantes de reacción. La matriz de coeficientes estequiométricos para el esquema reaccionante propuesto es la siguiente:

$$N_{tot} = \begin{bmatrix} & Char & H_2O_l & V & O_2 & H_2 & CO & H_2O & CO_2 & T_1 & T_2 \\ R_h & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ R_{p1} & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0.12 & 0.93 & 0.16 & 1 & 0 \\ R_{p2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0.46 & 1.07 & 0 & 0.13 & -1 & 1 \\ R_t & 0 & 0 & 0 & -1.25 & 0 & 1.2 & 1.3 & 0 & 0 & -1 \\ R_{c1} & -1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ R_{c2} & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ R_{c3} & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ R_{wg} & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ R_{g1} & 0 & 0 & 0 & -0.5 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ R_{g2} & 0 & 0 & 0 & -0.5 & -1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

La matriz estequiométrica tiene un rango de 7, por lo que el esquema reaccionante originalmente de 10 reacciones se puede representar con un conjunto de 7 reacciones independientes y pueden construirse 3 componentes “no reactivos” a partir de los componentes originales. La transformación de los componentes “no reactivos” en función de los componentes originales esta dada por:

$$G_C = C_{char} + 2.7C_v + C_{CO} + C_{CO_2} + 2.42C_{T_1} + 1.2C_{T_2}$$

$$G_H = 2C_{H_2O(l)} + 5.38C_v + 2C_{H_2O} + 2C_{H_2} + 3.53C_{T_1} + 2.6C_{T_2}$$

$$G_O = C_{H_2O(l)} + 2.72C_v + 2C_{O_2} + C_{CO} + C_{H_2O}2C_{CO_2} + 1.35C_{T_1}$$

El significado de los componentes invariantes de reacción es el balance de cada especie atómica dentro del reactor, en este caso: Carbón, Hidrógeno y Oxígeno. Estos componentes invariantes de reacción tienen la ventaja de que no presentan término de reacción en su balance lo que permite englobar las no linealidades referentes a los términos de reacción en un número menor de ecuaciones.

A partir de los resultados de la matriz estequiométrica se realiza una comparación de la dimensión del esquema reaccionante con los trabajos referencia, la cual se presenta en la tabla 3.5. Es importante recalcar que el esquema de Di Blasi y Branca (2013) arroja un número de invariantes de reacción menor al esperado. Considerando que los componentes invariantes de reacción están relacionados con el balance atómico de las especies, se esperan al menos 3 componentes invariantes que indican el balance de hidrógeno, carbón y oxígeno. Un número menor de componentes invariantes indica que alguna de las especies atómicas no se conserva lo que confirma el hecho de que, al menos en términos molares, la representación de la molécula de alquitrán utilizada por Di Blasi (2013) genera errores de balance molar.

En este capítulo se ha tomado como base el esquema reaccionante de Di Blasi y Branca (2013) sobre el cual se corrigió el balance molar de los componentes. Esto se logró considerando una interpretación simple de los componentes orgánicos basado en

Tabla 3.5: Comparación del número de reacciones independientes e invariantes de reacción entre el esquema propuesto y el esquema de Di Blasi y Branca (2013).

Autor	# reacciones	Componentes	R Independientes	# Invariantes
Blasi 2013	15	11	10	1
Actual	10	10	7	3

su naturaleza química y en problemas operativos comunes. Además se realizaron simplificaciones basadas en la operación normal del gasificador. El número de reacciones totales e independientes se contrasta con los resultados de los modelos de referencia.

Capítulo 4

Transporte de masa y energía en lechos empacados

En este capítulo se analiza la importancia de los diferentes mecanismos de transporte en el cálculo de la conductividad térmica efectiva y número de Peclet de energía, comparando dos correlaciones representativas de la literatura. En primer lugar, se muestra un panorama general sobre los mecanismos de transporte de masa y energía en lechos empacados, además de correlaciones clásicas para el cálculo del coeficiente de dispersión de masa y la conductividad térmica efectiva del lecho. En segundo lugar, se cuantifica el aporte individual de los mecanismos principales de transporte de energía (Conducción, Radiación y Dispersión) en el cálculo de la conductividad térmica efectiva utilizando la correlación de Yagi y Kunii (1957), la cual es utilizada comúnmente en la literatura de transporte de energía en lechos empacados. Por último, se comparan los valores numéricos de conductividad térmica efectiva y número de Peclet de energía calculados a partir de la correlación de Yagi y Kunii (1957) contra los calculados con la correlación de referencia de Goldman *et al.* (1985), la cual es utilizada en literatura de reactores de gasificación.

4.1. Antecedentes

En la teoría clásica de reactores el fenómeno de mezclado dentro de un sistema define dos casos límite utilizados para diseño y estudio del comportamiento de reactores:

- Reactor continuo de Tanque Agitado (RCTA) donde el grado de agitación dentro del reactor es tal que las propiedades del sistema se consideran uniformes en todo el espacio del reactor.
- Reactor Continuo de Flujo Pistón (RCFP) donde, el flujo a través del reactor se mueve con velocidad uniforme por lo que se considera que no hay mezclado en la dirección axial.

Los sistemas reales se desvían de estos comportamientos límite por efecto de flujos no ideales generados dentro del reactor. Para el caso de reactores heterogéneos, la figura 4.1

muestra algunos elementos que causan desviaciones al mezclado perfecto y al flujo pistón, como pueden ser: canalización, reciclos, puntos de estancamiento y efectos turbulentos debido al empaque del reactor.

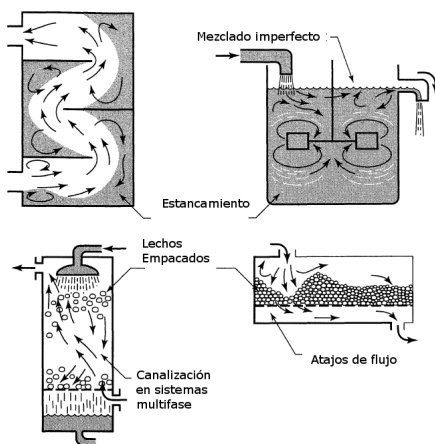


Figura 4.1: Tipos de flujo no ideal. Levenspiel (1999).

Aunque generalmente los reactores químicos se diseñan para caer en alguno de los casos límite de flujo, no siempre se logra del todo por lo que es necesario utilizar representaciones matemáticas más adecuadas para incluir los efectos no ideales. Una de las propuestas más utilizadas es el uso de un modelo con dispersión, el cual toma en cuenta que los efectos de mezclado radial y axial pueden ser representados por un mecanismo equivalente a la difusión, Levenspiel (1999). De esta manera, utilizando una forma equivalente a la ley de Fick, la ecuación de diseño para un reactor tubular homogéneo con dispersión axial se representa como:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + U \frac{\partial C}{\partial z} = D_f \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + R$$

En esta ecuación los efectos de mezclado no ideal quedan englobados en el parámetro D_f que es un coeficiente de dispersión de masa. Este coeficiente es diferente al coeficiente de difusión molecular. Para el caso límite donde $D_f = 0$ se obtiene la ecuación de diseño de RCFP y para el caso donde $D_f \rightarrow \infty$ se obtiene un caso límite equivalente a un RCTA. Para el estudio de sistemas con mezclado no ideal, el número de Peclet es utilizado como una medida del mezclado dentro del reactor ya que cuantifica la relación entre el transporte dispersivo y convectivo. Una expresión equivalente puede generarse para el balance de energía donde el grado de dispersión está relacionado con la conductividad térmica efectiva.

El análisis dinámico de reactores tubulares es un problema complejo pues puede incluir comportamientos no lineales como bifurcación y multiplicidad de estados estacionarios. Además estos comportamientos están ligados al grado de dispersión del reactor como lo muestra los trabajos de Hlaváček y Hofmann (1970) y Varma (1980), que concluyen que el número de estados estacionarios de un reactor tubular disminuye a medida que aumenta el grado de dispersión.

El fenómeno de dispersión no solamente es importante en la correcta descripción del comportamiento dinámico. Basados en el modelo de dispersión, varios autores entre ellos Carberry (1958) y Levenspiel (1999), presentan la relación que existe entre sistemas distribuidos y su representación como un conjunto de celdas con retromezclado. De esta manera el comportamiento de un sistema con alta dispersión (bajo número de Peclet) será similar a un RCTA, mientras que un reactor con baja dispersión puede representarse como un reactor RCFP. Para el caso intermedio la cantidad de tanques o celdas necesarias para modelar con precisión el reactor es una función del número de Peclet o de la dispersión que existe dentro del sistema, de esta manera mientras más bajo sea el número de Peclet menor será el número de tanques agitados necesarios para representar un reactor tubular con dispersión, Carberry (1958).

La representación por celdas con retromezclado es de especial utilidad en el análisis de sistemas dinámicos, ya que permite representar un sistema de ecuaciones diferenciales parciales por un conjunto de ecuaciones ordinarias cuya dimensión depende del grado de dispersión en el sistema. De tal manera que la correcta caracterización del fenómeno dispersivo es fundamental para la descripción dinámica del reactor.

En el contexto de gasificadores de biomasa, los trabajos de Badillo-Hernandez *et al.* (2013) utilizan la representación de tanques con retromezclado para desarrollar una metodología de modelado, obteniendo un modelo de estructura simple y ajustable con el cual ha sido capaz de identificar fenómenos no lineales como bifurcación y multiplicidad de estados estacionarios. En su trabajo Badillo utiliza una correlación de conductividad efectiva propuesta por Goldman *et al.* (1985) con la cual obtiene resultados inconsistentes en la dinámica del gasificador, termina por concluir que existe incertidumbre importante en la manera de calcular la conductividad efectiva y propone disminuir el número de Peclet de energía para describir correctamente el comportamiento dinámico del gasificador.

La correcta caracterización del transporte dispersivo de energía es importante puesto que el comportamiento estacionario y dinámico del reactor esta fuertemente influenciado por el coeficiente de conductividad térmica efectiva. Entre los efectos más notables del transporte dispersivo de energía se encuentran: (i) disminución de la temperatura del punto caliente del reactor a medida que aumenta la dispersión de energía, Amundson y Arri (1978). (ii) Relación directa con el fenómeno de propagación de flama ya que en general se considera que la propagación del frente de flama se debe a la generación de energía en la zona de combustión y al transporte de energía por radiación, conducción y dispersión de masa, Saastamoinen *et al.* (2000). (iii) Indicador en la existencia de múltiples estados estacionarios considerando que el modelo de dispersión para reactores es una interpretación intermedia entre los dos casos límite de modelado: RCTA y RCFP, Dochain (2018).

En el estudio de lechos empacados con dispersión con frecuencia aparece el número de Peclet el cual representa la relación entre tiempos característicos para los procesos convectivos y dispersivos dentro del reactor, ecuación 4.1. Para el estudio de dispersión en lechos empacados es común que se utilice el diámetro de partícula como la longitud característica para el cálculo del número de Peclet considerando que, bajo la perspectiva de modelado por celdas perfectamente mezcladas, la longitud de una celda puede ser

interpretada como una fracción del diámetro de partícula Carberry (1958).

$$Pe_m = \frac{d_p U_g}{D_f} \quad (4.1)$$

La dependencia del comportamiento dinámico de reactores con el transporte dispersivo de energía y la incertidumbre en el cálculo de los parámetros de transporte ha motivado trabajos como Hernandez-Torres *et al.* (2016) y Santamaria-Padilla *et al.* (2017) quienes proponen una metodología para estimar el número de Peclet de energía de un gasificador basado en distribuciones de tiempos de residencia o el trabajo de Marin (2017) quien propone una simplificación a la correlación de conductividad efectiva propuesta por Goldman *et al.* (1985).

4.2. Dispersión de masa en lechos empacados

En los reactores de lecho empacado la difusión de materia se debe a dos fenómenos físicos: difusión molecular y dispersión hidrodinámica. La difusión molecular es causada por el movimiento aleatorio de las moléculas en un medio continuo. Por otro lado la dispersión hidrodinámica es causada por los efectos turbulentos de flujo. En lechos empacados este efecto es más notorio ya que la trayectoria que sigue el fluido obedece a un comportamiento aleatorio a través de los espacios vacíos, por lo que el tiempo de residencia de las moléculas dentro del reactor es diferente para cada trayectoria. El promedio de los efectos turbulentos, en términos macroscópicos, genera un comportamiento parecido a la difusión molecular.

Debido al efecto macroscópico equivalente del fenómeno de difusión y dispersión, generalmente ambos se modelan con base en la ley de la difusión de Fick:

$$j_m = D_t \frac{\partial C}{\partial z}$$

En esta ecuación el coeficiente D_t es un coeficiente de Difusión Global el cual esta compuesto por efectos moleculares y efectos turbulentos. Estos dos fenómenos son físicamente diferentes, por lo que no se deben confundir las correlaciones con las que se calculan cada uno de estos coeficientes. Los coeficientes de difusión molecular se calculan por medio de funciones dependientes de la temperatura, presión, tamaño de las moléculas que se difunden y del medio que las rodea.

Por otro lado, desde la década de los cincuentas se ha tenido un gran interés en la caracterización del fenómeno de dispersión hidrodinámica debido al amplio uso de reactores empacados y el desarrollo de nuevas tecnologías sobre flujos en medios porosos. Un resumen de varios estudios dedicados al cálculo del coeficiente de dispersión en dirección axial y radial se encuentra en el trabajo de Wilhelm (1962). Dichos estudios confirman la dependencia del fenómeno de dispersión con la turbulencia del sistema por lo que es común encontrar expresiones para el cálculo de coeficientes de dispersión en términos del número de Reynolds.

Varios autores han estudiado este fenómeno y lo han cuantificado por medio de experimentos que involucran la introducción de un elemento trazador dentro de una corriente que atraviesa un lecho de partículas, siendo los más comunes: dispersión de

una inyección tipo escalón sobre el sistema, dispersión de una inyección tipo pulso y análisis de respuesta de frecuencia de perturbaciones senoidales. La figura 4.2 muestra un esquema de los diferentes métodos.

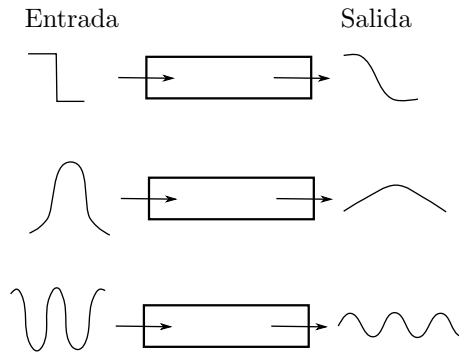


Figura 4.2: Experimentos entrada-salida para la estimación de coeficientes de dispersión. Wilhelm (1962).

El coeficiente de dispersión en lechos empacados ha sido cuantificado por varios autores. Una recopilación de dichos datos experimentales se encuentra en el trabajo de Delgado (2006). Por otro lado Wilhelm (1962) presenta un esquema que resume de manera general los resultados encontrados para la dispersión de masa radial y axial, tanto para sistemas líquidos como gaseosos. La figura 4.3 muestra el comportamiento global de la dispersión hidrodinámica en términos del número de Reynolds.

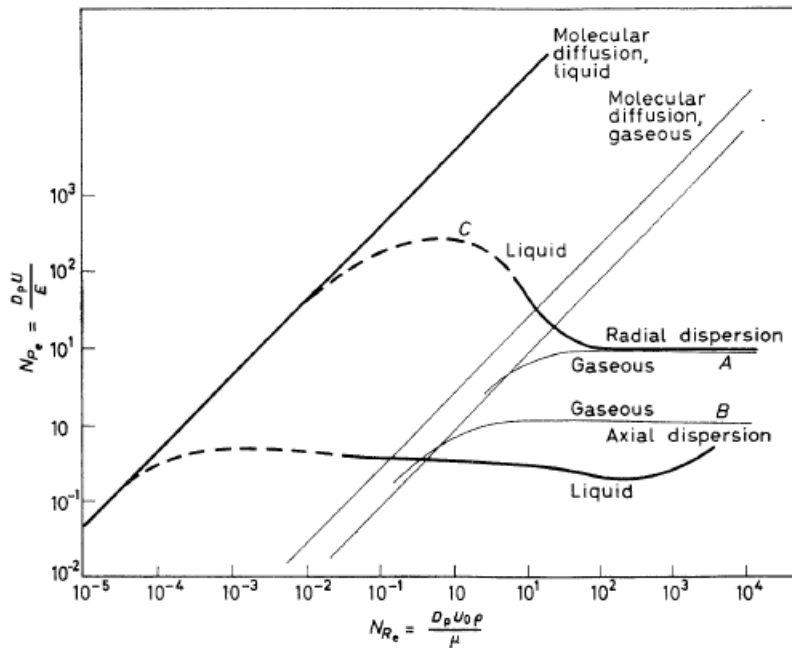


Figura 4.3: Relación del número de Peclét másico con el número de Reynolds en lechos empacados. Wilhelm (1962).

Como se observa en el diagrama, tanto para líquidos como para gases, se definen dos zonas de difusión. Para bajos números de Reynolds ($Re < 10^{-1}$) la dispersión total del sistema estará controlada por la difusión molecular, mientras que para números de

Reynolds más grandes ($Re > 10$), el fenómeno dominante será el de dispersión hidrodinámica o turbulenta. Además los resultados de la mayoría de los autores coincide en que hay un límite físico tanto para la dispersión radial como axial. El número de Peclet radial límite es el mismo para gases y líquidos con un valor aproximadamente de $Pe_{m_r} \approx 10$. El número de Peclet axial límite para gases es aproximadamente $Pe_{m_z} \approx 2$, mientras que para líquidos es $Pe_{m_z} \approx 5$. Es importante recalcar que las condiciones de operación de reactores empacados comúnmente ocurren en la región donde domina la dispersión turbulenta lo que le da mayor importancia a este resultado.

Estos resultados experimentales fueron posteriormente corroborados de manera teórica por varios trabajos como los de Aris y Amundson (1957). Dichos trabajos estiman de manera analítica que los límites del número de Peclet son aproximadamente 2 y 10 para el número de Peclet axial y radial, respectivamente.

A partir de la ecuación 4.1 y considerando que el gasificador en este trabajo opera en la zona de dispersión hidrodinámica ($Pe_{m_z} \approx 2$), el coeficiente de dispersión axial se calcula de acuerdo a la expresión de Edwards y Richardson (1968):

$$D_f = \frac{U_g d_p}{Pe_{m_z}} = 0.5 U_g d_p \quad (4.2)$$

Los resultados del coeficiente de dispersión hidrodinámica han sido explotados para sustentar la representación de un reactor tubular con dispersión por medio de celdas con retromezclado. De acuerdo con Carberry (1958), un estimado del número de celdas necesarias para capturar el comportamiento físico de un reactor se calcula como:

$$N = \frac{LU_g}{2D_f} \quad (4.3)$$

Sustituyendo la ecuación 4.2, en la ecuación 4.3 el número de celdas se reduce a:

$$N = \frac{L}{d_p} \quad (4.4)$$

De la misma ecuación 4.3 se obtiene la longitud promedio de una celda perfectamente mezclada:

$$l = \frac{2D_f}{U_g} \quad (4.5)$$

Este resultado es congruente con las ideas de Aris y Amundson (1957), quienes también consideran que en una representación por celdas con retromezclado, la longitud de cada una de estas celdas puede expresarse como una fracción del diámetro de partícula.

La ecuación 4.4 muestra un estimado simple del número de tanques con retromezclado teóricos para representar un reactor tubular, sin embargo, hay que recordar que este resultado únicamente considera mezclado de masa en la fase gaseosa y condiciones isotérmicas. El gasificador de biomasa modelado en este trabajo, cuenta con transporte de masa y energía en la fase gas y en la fase sólida por lo que el resultado de la ecuación 4.4 no es suficiente para definir el número de celdas, sin embargo no deja de ser un punto de referencia importante en la estimación de modelos por celdas con retromezclado.

4.3. Dispersión de energía en lechos empacados

Para el caso de la transferencia de energía los términos dispersivos se deben a una serie de fenómenos simultáneos en el reactor. Estos fenómenos combinados son englobados en un coeficiente de conductividad térmica efectiva tanto en la fase gas como en la fase sólida. Nusselt y Bayer (1913) y Damköhler (1937) fueron pioneros en la estimación de la conductividad térmica efectiva de lechos empacados proponiendo un modelo de placas como el presentado en la figura 4.4, en donde se pueden observar tres mecanismos principales de transporte:

1. Conducción en la fase sólida
2. Conducción en la fase gas
3. Radiación a través de la fase gas (considerando gas no absorbente)

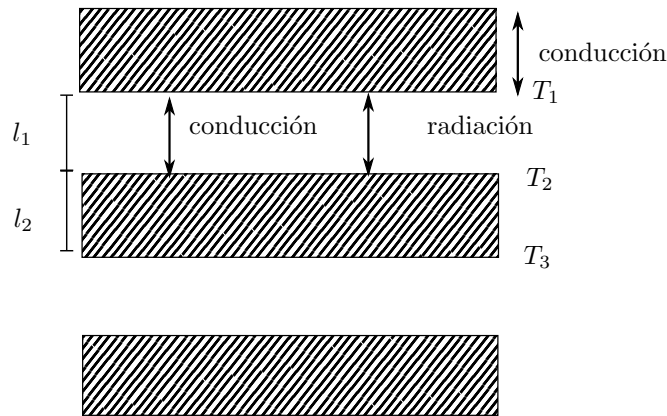


Figura 4.4: Descripción por modelo de placas de los fenómenos de transporte asociados a la conductividad térmica efectiva en lechos empacados. Nusselt y Bayer (1913).

La figura 4.4 permite visualizar como el transporte por conducción en el fluido y el transporte por radiación ocurren en paralelo y, a la vez estos ocurren en serie con respecto al transporte por conducción en el sólido. Basado en la consideraciones anteriores la ecuación propuesta por Nusselt y Bayer (1913) para el cálculo de la conductividad efectiva es:

$$k_{f_0} = \frac{l_1 + l_2}{\frac{l_1}{k_s} + \frac{l_2}{k_g + 4f\sigma T_m^3 l_2}} \quad (4.6)$$

$$T_m = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

En la ecuación 4.6 se observa que el transporte a través de los espacios vacíos está dominado por la radiación a altas temperaturas, mientras que a bajas temperaturas está dominado por la conductividad del gas.

Más adelante Yagi y Kunii (1957) presentan un estudio de la conductividad térmica en medios porosos, tanto para partículas consolidadas como no consolidadas, cuando entre ellos se encuentra un fluido estacionario. Estos autores consideran la aportación de los siguientes mecanismos en el cálculo de la conductividad efectiva:

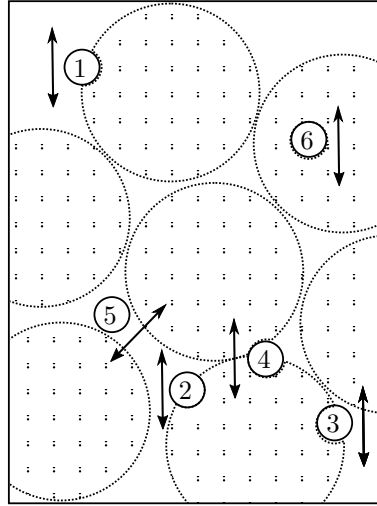


Figura 4.5: Mecanismos de transporte de energía en lechos empacados.

1. Conducción en la fase fluida.
2. Radiación a través de la fase fluida considerando que el sistema contiene un gas no absorbente.
3. Conducción en la fase fluida en las cercanías de la superficie del sólido.
4. Conducción a través de la fase sólida por contacto entre partículas.
5. Radiación entre las superficies del sólido.
6. Conducción a través de la fase sólida.

Estos fenómenos ocurren de manera conjunta y pueden interpretarse como un sistema de resistencias de calor en donde parte de los fenómenos se dan en serie y otros en paralelo. La figura 4.5 presenta una representación esquemática de la relación en serie y paralelo de las contribuciones al transporte de energía. La correlación de conductividad térmica efectiva propuesta por Yagi y Kunii (1957) es:

$$k_{f_0} = \epsilon(k_g + d_p h_{rv} \beta) + k_g \frac{\beta(1 - \epsilon)}{\gamma \left(\frac{k_g}{k_s} \right) + \frac{1}{\frac{1}{\Phi} + \frac{d_p h_{rs}}{k_g}}} \quad (4.7)$$

Cuando el fluido entre el lecho empacado se encuentra en movimiento aparece un séptimo mecanismo de transporte, el cual se refiere al transporte de energía por dispersión del fluido, Yagi y Kunii (1957).

La contribución por dispersión del fluido fue estudiada por Huber y Jones (1988), donde a partir de análisis de respuesta de frecuencia para perturbaciones senoidales compararon resultados de lechos empacados con fluido estancado y con fluido en movimiento, proponiendo que la conductividad térmica efectiva esta compuesta por una contribución estática (k_{f_0}) y una contribución por el movimiento del fluido k_d que depende del número de Reynolds.

$$k_f = k_{f_0} + k_d \quad (4.8)$$

$$k_d = \delta RePrk_g \quad (4.9)$$

Yagi y Kunii (1957) realizaron estudios similares para la dispersión radial de energía encontrando valores de δ aproximadamente de 0.1. Más adelante estos autores, con ayuda de los trabajos de McHenry Jr y Wilhelm (1957), presentaron una analogía térmica para el cálculo de la contribución por dispersión (k_d), proponiendo que el factor δ esta relacionado con el número de Peclet de masa axial de la siguiente forma:

$$\delta = \frac{1}{Pe_{m_z}} \quad (4.10)$$

Recordando el límite físico del número de Peclet de masa axial y sustituyendo la ecuación 4.10 en la ecuación 4.9, la conductividad térmica efectiva por dispersión de masa (k_d) se calcula como:

$$k_d = 0.5 RePrk_g \quad (4.11)$$

Además desarrollando los números adimensionales de la ecuación 4.11, la conductividad térmica por dispersión de masa (k_d) queda expresada en términos del coeficiente de dispersión de masa (D_f):

$$k_d = \epsilon D_f C_p C_g \quad (4.12)$$

Algunos autores han realizado trabajos para estudiar el aporte de la dispersión de masa a la conductividad efectiva de la fase fluida, encontrando que la conductividad efectiva aumenta órdenes de magnitud por efecto de la dispersión de masa. Por ejemplo, la figura 4.6 muestra el trabajo de Maeda y Kawazoe (1951) donde se observa que la conductividad térmica efectiva del gas aumenta en relación al número de Reynolds.

Recientemente Qian *et al.* (2018) realizaron una comparación de diferentes correlaciones de conductividad efectiva en lechos empacados. En este trabajo la correlación de Yagi y Kunii (1957) fue capaz de predecir satisfactoriamente los datos experimentales de diferentes autores. En este trabajo se propone utilizar la correlación de Yagi y Kunii (1957) para el cálculo de la conductividad efectiva, ya que presenta de manera clara la contribución de los diferentes mecanismos de transporte y se ha confirmado su utilidad para lechos empacados.

Por otro lado hay correlaciones que únicamente consideran transporte conductivo y radiativo. Como ejemplo se presenta la correlación propuesta por Goldman *et al.* (1985),

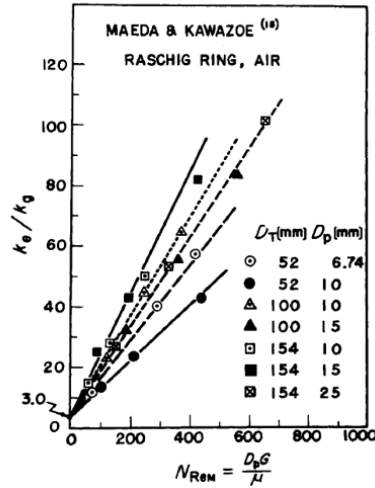


Figura 4.6: Conductividad térmica efectiva del gas contra número de Reynolds en lechos empacados. Maeda y Kawazoe (1951).

la cual ha sido utilizada ampliamente en modelado de reactores de gasificación.

$$k_f = \epsilon k_g + \epsilon d_p h_{rv} + \frac{(1 - \epsilon)k_s}{\left[\left(\frac{k_s}{d_p h_{rs}} \right) + 1.43(1 - 1.2\epsilon) \right]} \quad (4.13)$$

A continuación se realiza el cálculo de la conductividad térmica efectiva del gasificador y la estimación del número de Peclet de energía comparando resultados para la conductividad de Goldman *et al.* (1985) y la de Yagi y Kunii (1957)

4.4. Resultados

4.4.1. Cálculo de coeficientes de dispersión y números de Peclet

A partir de los conceptos mostrados en la sección anterior se procede al cálculo de la conductividad efectiva del lecho empacado, contrastando los resultados para dos correlaciones diferentes: Yagi y Kunii (1957), que incluye el mecanismo de dispersión de masa y Goldman *et al.* (1985), que incluye únicamente radiación y conducción.

Las condiciones de operación del reactor cambian con el tiempo y posición en el reactor por lo que los coeficientes de dispersión no son constantes, por esta razón se decidió hacer el cálculo utilizando condiciones promedio para cada una de las diferentes zonas del reactor: secado, pirólisis, combustión y gasificación.

A continuación se presenta el cálculo de la conductividad efectiva a las diferentes temperaturas del gasificador. Las propiedades físicas de la fase sólida y de la fase gas se calculan a partir de las correlaciones mostradas en el apéndice B.

En la tabla 4.1 se observa como la correlación de Goldman genera valores considerablemente menores para la conductividad efectiva, sobre todo en la sección de secado y pirólisis donde el transporte por radiación no es dominante.

A continuación se cuantifica el aporte de los diferentes mecanismos a la conductividad

Tabla 4.1: Resultados del cálculo de conductividad térmica efectiva, evaluada en diferentes zonas del reactor para un flujo de aire de 10 kg/h, un diámetro de partícula de 2 cm y una emisividad de carbón de 0.85.

Zona	Temperatura [K]	k_f [W/mK] Goldman	k_f [W/mK] Y y K
Secado	300	0.046	0.84
Pirólisis	600	0.197	1.35
Combustion	1000	0.602	3.16
Gasificación	900	0.475	2.55

efectiva. Para esto se realiza el cálculo de conductividad con la correlación de Yagi y Kunii, eliminando los términos de cada mecanismo por separado. Con esto se obtiene una pseudo-conductividad efectiva para cada mecanismo de donde se calcula un porcentaje de aporte.

Tabla 4.2: Estimación del aporte de los mecanismos de transferencia de energía al valor total de la conductividad efectiva.

k_f	% Conducción	% Dispersión	% Radiación
Secado	16	78	6
Pirólisis	15	50	35
Combustion	9	24	67
Gasificación	11	29	60

Como se observa en la tabla 4.2, el mecanismo por dispersión de masa tiene un aporte considerable en la conductividad térmica efectiva a lo largo de las diferentes zonas del reactor, teniendo su menor aporte en la zona de combustión donde contribuye un 24 % al valor total de la conductividad térmica. Por otro lado el transporte por radiación tiene un aporte considerable a excepción de la zona de secado donde únicamente aporta el 6 %. En general los mecanismos principales a lo largo del reactor son la dispersión de masa y el transporte por radiación ya que juntos aportan más del 80 % al valor de la conductividad térmica efectiva a lo largo de todo el reactor.

Por último se cuantifica un estimado del número de Peclet de energía comparando los valores obtenidos utilizando la correlación de Goldman, contra los obtenidos con la correlación de Yagi y Kunii. Los fenómenos de transferencia de energía dentro del reactor pueden separarse en aquellos que ocurren en la fase gas y los que ocurren en la fase sólida por lo que se decidió separar la conductividad efectiva en dos partes: los términos que se transportan por la fase sólida y los que se transportan por la fase fluida, definiendo una conductividad efectiva para cada fase similar al análisis presentado por De Wasch y Froment (1971).

$$k_f = k_{gf} + k_{sf} \quad (4.14)$$

Donde:

$$k_{sf} = \epsilon d_p h_{rv} \beta + k_g \frac{\beta(1-\epsilon)}{\gamma \left(\frac{k_g}{k_s} \right) + \frac{1}{\frac{1}{\Phi} + \frac{d_p h_{rs}}{k_g}}} \quad (4.15)$$

$$k_{gf} = \epsilon(k_g + D_f C p_g C_g) \quad (4.16)$$

A partir de esta consideración, en el apéndice C, se define el número de Peclet para cada fase y el número de Peclet total, este último es resultado de considerar equilibrio térmico entre la fase gas y la fase sólida.

El número de Peclet de energía de la fase gas queda expresado como:

$$Pe_{hg} = \frac{\epsilon C_{g0} C p_{g0} T_{g0} U_{g0} L_0}{k_{gf0}} \quad (4.17)$$

El Peclet de energía de la fase sólida queda expresado como:

$$Pe_{hs} = \frac{(1-\epsilon) C_{s0} C p_{s0} T_{s0} U_{s0} L_0}{k_{sf0}} \quad (4.18)$$

y el Peclet total de energía del sistema es :

$$\frac{1}{Pe_{ht}} = \omega_s \frac{1}{Pe_{hs}} + \omega_g \frac{1}{Pe_{hg}} \quad (4.19)$$

Donde los términos ω_s y ω_g se refieren a una fracción convectiva para cada fase:

$$\omega_s = \frac{1}{1 + \frac{\epsilon C_{g0} C p_{g0} U_{g0}}{(1-\epsilon) C_{s0} C p_{s0} U_{s0}}} \quad (4.20)$$

$$\omega_g = 1 - \omega_s \quad (4.21)$$

El reactor de gasificación cambia sus condiciones en el tiempo y en la posición por lo que es necesario definir las condiciones a las cuales se calculará el número de Peclet. En este trabajo se decide obtener las variables características del sistema promediando los perfiles en estado estacionario a lo largo del reactor y considerando el diámetro de partícula como longitud característica. Los valores de las variables características pueden consultarse en el apéndice C.

Tabla 4.3: Cálculo del número de Peclet energético con diferentes correlaciones de conductividad térmica efectiva.

	Cálculo con correlación de Yagi (1957)	Cálculo con correlación de Goldman(1985)
Pe_{hs}	0.13	0.92
Pe_{hg}	1.91	67
Pe_{ht}	0.83	5.33

El resultado anterior muestra como el número de Peclet calculado con la correlación

de Goldman es, en los tres casos, más grande que el calculado con la correlación de Yagi y Kunii. Para el caso del Peclet de la fase sólida, la diferencia puede deberse a que la correlación de Goldman subestima el grado de radiación. Por otro lado para el caso del Peclet del gas, la diferencia se debe a ignorar los efectos de dispersión de masa. Además recordando la relación entre la conductividad térmica efectiva y la dispersión hidrodinámica de masa, se puede mostrar que: $Pe_{hg} \approx Pe_{m_z} \approx 2$. Esto se debe a que el mayor aporte a la conductividad efectiva del gas esta dada por la dispersión hidrodinámica.

En este capítulo se han revisado los conceptos y correlaciones relacionados con el transporte de dispersión de masa y energía. Se cuantificó el aporte de los fenómenos de conducción, radiación y dispersión a la conductividad térmica efectiva. Se encontró que, a las condiciones de operación de un gasificador de biomasa, los fenómenos dominantes son el transporte por radiación y dispersión de masa. Además se compararon los resultados de conductividad efectiva para el modelo de referencia, Goldman *et al.* (1985), contra la correlación de Yagi y Kunii (1957) encontrando que esta última predice un valor de conductividad efectiva total aproximadamente cinco veces mayor que la del modelo de referencia. Como se mencionó anteriormente el transporte dispersivo de energía esta ligado a características como: temperatura máxima del punto caliente, propagación del frente de flama y multiplicidad de estados estacionarios, por lo que una incorrecta caracterización de la conductividad efectiva en el reactor puede generar comportamientos que no se ajustan a lo observado en la realidad. En el siguiente capítulo se estudia el efecto de la conductividad térmica efectiva sobre el perfil de temperaturas transitorio donde se comprueba que la correlación de Goldman *et al.* (1985) no describe de manera adecuada el comportamiento dinámico del reactor a las condiciones de operación del caso de estudio.

Capítulo 5

Resultados de simulación

En este capítulo se presentan los resultados de simulación. En primer lugar se realiza una validación del modelo comparándolo con resultados experimentales de la literatura, tanto en estado estacionario como en estado dinámico. Una vez validado se procede al análisis de sensibilidad paramétrica enfocado en el cambio de la velocidad del frente de flama frente a diferentes condiciones de operación.

Para la simulación del proceso se realizaron las siguientes consideraciones:

- Aunque el sistema se considera libre de ceniza, se toma en cuenta un flujo de salida de sólido para simular la posibilidad de retirar carbón del reactor.
- Se consideraron como parámetros de ajuste los calores de reacción de la pirólisis primaria (R_{p1}) y secundaria (R_{p2}), por su alto grado de incertidumbre, Rath *et al.* (2003). Se utilizó un valor de $\Delta H_{p1} = 50 \text{ kJ/mol}$ y $\Delta H_{p2} = 0 \text{ kJ/mol}$.
- De igual manera se ajustó el valor del calor de reacción para la combustión de alquitrán secundario por ser considerado como un conjunto de compuestos. Se utilizó un valor de $\Delta H_t = -450 \text{ kJ/mol}$.
- Además se ajustó la energía de activación de la pirólisis secundaria tomando como referencia las constantes cinéticas de Liden *et al.* (1988). Se utilizó un valor de $E_{p2} = 13512 \text{ K}$.
- Se consideró la capacidad calorífica de la biomasa seca como constante, usando como referencia la capacidad calorífica promedio a lo largo del reactor evaluada con la correlación de Simpson y TenWolde (1999). Se utilizó un valor de $C_{ps} = 2.5 \text{ kJ/molK}$.
- Por último el número de tanques utilizado para la discretización por tanques con retromezclado fue de $N = 100$. Para esta estimación se utilizó como base el método de Badillo-Hernandez *et al.* (2019).

El apéndice A muestra el procedimiento realizado para la estimación de los parámetros de ajuste y la estimación del número de tanques en la discretización del modelo.

Tabla 5.1: Condiciones de operación nominal para la validación del modelo. Obtenidas de Hla (2004).

Condiciones de Operación	
Temperatura de Entrada, K	300
Flujo de sólido, $\frac{kg}{h}$	0.25
Presión, atm	1
Características del Gasificador	
Longitud, m	0.8
Diámetro, m	0.2
Fracción volumétrica de gas	0.5
Características de Biomasa	
Diámetro de partícula, m	0.02
Densidad, $\frac{kg}{m^3}$	950
Humedad, % (Base seca)	10

5.1. Resultados en estado estacionario

Para la validación de los perfiles estacionarios de temperatura, gas de síntesis y producción de alquitrán se utilizó como punto de partida el trabajo de Hla (2004), quien obtiene datos experimentales de la operación de un gasificador de flujos descendentes para la gasificación de trozos de madera. La tabla 5.1 presenta las condiciones de operación de Hla (2004) utilizadas para la simulación. Para el cálculo de los perfiles estacionarios se utilizó un flujo de aire de 20 kg/h .

La figura 5.1 muestra los resultados para los perfiles estacionarios de producción de H_2 , CO y CO_2 . La composición típica del gas de síntesis a la salida para gasificadores de flujos paralelos descendentes se encuentra entre 20 a 25 % de CO y entre el 10 a 15 % de H_2 , Martínez *et al.* (2012), mientras que la producción de alquitrán primario típica se encuentra en el rango de $1g/Nm^3$, Milne *et al.* (1998). En términos generales el modelo propuesto es capaz de generar resultados cercanos a las composiciones típicas de esta clase de reactores, sin embargo, es visible una sobreestimación de la producción de CO y una subestimación en la producción de CO_2 . Estos errores pueden estar asociados a la consideración de reactor adiabático y a las simplificaciones sobre las reacciones de combustión. Por un lado incluir los términos de perdidas de calor puede modificar el perfil de temperaturas y afectar el equilibrio de la reacción agua-gas (R_{wg}), mientras que las simplificaciones al esquema de reacción afectan directamente la producción de CO y CO_2 , debido a que la combustión de varios componentes se engloba en la reacción de combustión del alquitrán secundario (R_t). La figura 5.1 muestra los diagramas de paridad para los perfiles estacionarios con una banda de referencia del 15 % de error, donde se aprecia la desviación en la predicción de CO y CO_2 .

La figura 5.2 muestra los resultados de predicción para el perfil de temperaturas. Se puede observar que las temperaturas se encuentran en el orden de los experimentos, sin embargo es claro que las temperaturas que predice el modelo en las zonas más avanzadas del reactor son más altas. Este error puede ser ocasionado por la consideración de reactor

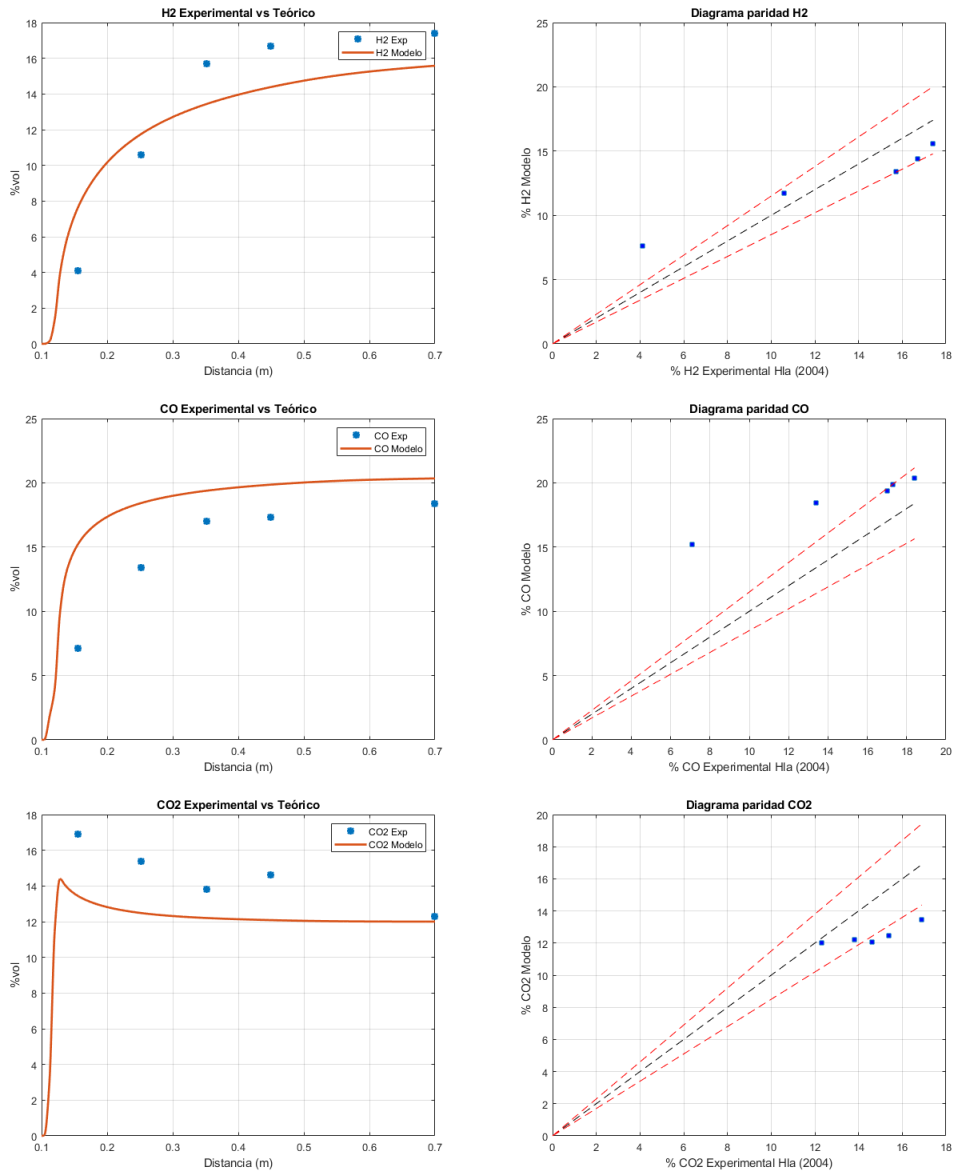


Figura 5.1: Perfiles estacionarios calculados de H_2 , CO y CO_2 contra datos experimentales de H₂ (2004).

adiabático ya que no se predicen las perdidas de calor. La diferencia de temperaturas también puede estar relacionada a la subestimación del área superficial disponible para las reacciones de endotérmicas de gasificación lo que reduce la rapidez de reacción en la parte baja del reactor. De igual manera se presenta el diagrama de paridad con una banda de referencia de 15 %

La figura 5.3 muestra los resultados de simulación para la producción de alquitrán condensable. Se puede observar que la simplificación de componentes del alquitrán primario presentada en el tercer capítulo generan una predicción aceptable con un error dentro del 15 % en comparación a los experimentos.

A partir de los resultados anteriores se considera que el modelo produce resultados adecuados en estado estacionario a las condiciones de operación evaluadas.

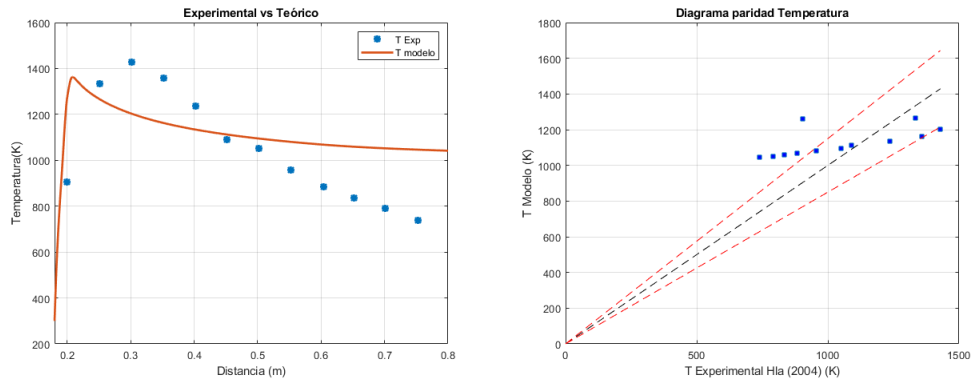


Figura 5.2: Perfil Estacionario calculado de temperatura contra datos experimentales de Hla (2004).

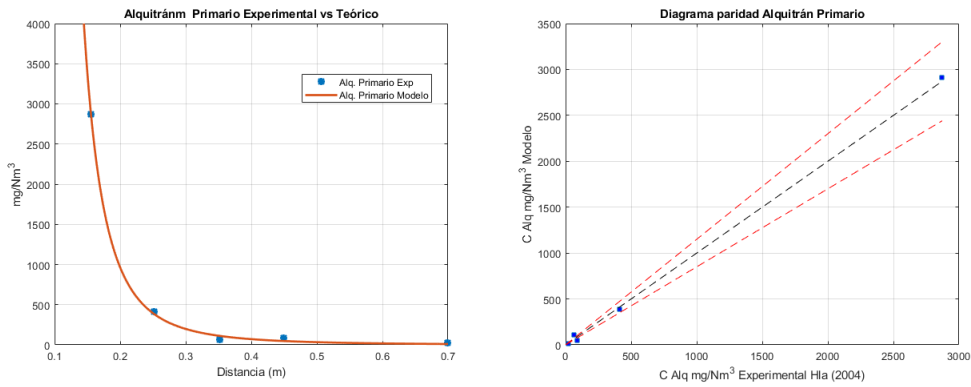


Figura 5.3: Perfil estacionario calculado de alquitrán primario contra datos experimentales de Hla (2004).

5.2. Resultados en estado dinámico

Para la validación del modelo en estado dinámico se recurrió a los datos de operación en estado transitorio de Hla (2004), en los cuales se presenta de manera clara el fenómeno de frente de flama móvil. Las condiciones de operación utilizadas por Hla (2004) para la obtención de los datos en estado transitorio son las mismas que las presentadas en la tabla 5.1 pero, reduciendo el flujo de aire a 7.5 kg/h .

Para la simulación dinámica se utilizan condiciones iniciales que simulan el arranque descrito por Hla (2004), quien enciende el reactor en una zona intermedia y monitorea temperaturas por arriba y por abajo del punto de ignición. La figura 5.4 muestra las condiciones iniciales utilizadas para la simulación contra la que se comparan los datos experimentales.

La figura 5.5 muestra los resultados para el perfil de temperatura dinámico donde se observa una concordancia aceptable con los tiempos a los que se enciende una sección específica del reactor. Para la validación de la predicción en estado dinámico se definió un error (e_a), calculado como el promedio de la diferencia entre las temperaturas del modelo y los experimentos (ecuación A.13 del apéndice A), obteniendo un error de $e_a = 0.1155$ (equivalente a 11.55 % en porcentaje). Por otro lado, la figura 5.5 muestra que el modelo predice correctamente el fenómeno de frente de flama móvil. El valor estimado para la

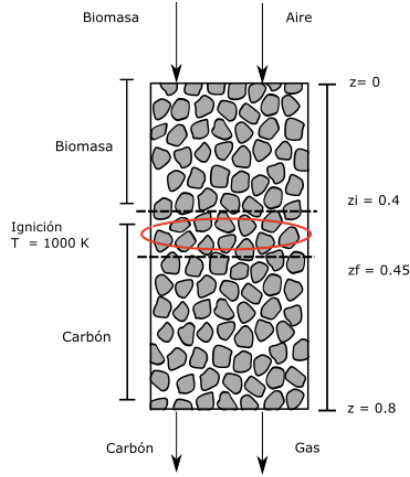


Figura 5.4: Condiciones iniciales utilizadas en las simulaciones dinámicas.

velocidad de flama (U_t) es de $3.9 \frac{mm}{min}$, mientras que el valor reportado por Hla (2004), es de $3.6 \frac{mm}{min}$.

A partir de los resultados anteriores se validan las capacidades del modelo para la predicción del comportamiento dinámico del gasificador.

5.3. Estudio de la sensibilidad del frente de flama a diferentes condiciones de operación

Para el estudio de la velocidad del frente de flama se parte de los trabajos de Mahapatra *et al.* (2016), quienes proponen que la velocidad del frente de flama esta compuesta por dos contribuciones principales: El movimiento natural de la fase sólida debido al consumo de carbón (U_s) y a un frente de flama efectiva consecuencia de los fenómenos dispersivos en el reactor (U_f). Al ser un reactor de flujos descendentes paralelos la contribución del movimiento de la fase sólida es en el sentido de las corrientes de gas y de sólido, mientras que la contribución por dispersión es en sentido contrario. Esta interpretación también esta presente en el trabajo de Milligan (1994) donde los elementos que lo componen son: la velocidad de consumo de carbón y la rapidez de producción de carbón por pirólisis.

$$U_t = U_f - U_s \quad (5.1)$$

Donde:

U_t : Velocidad total promedio del frente de flama.

U_f : Velocidad del frente de flama por dispersión de energía.

U_s : Velocidad intersticial de la fase sólida.

Los resultados de la velocidad del frente de flama están expresados con la convención de que, $U_t > 0$ representa un frente de flama que se mueve hacia la cima del reactor o

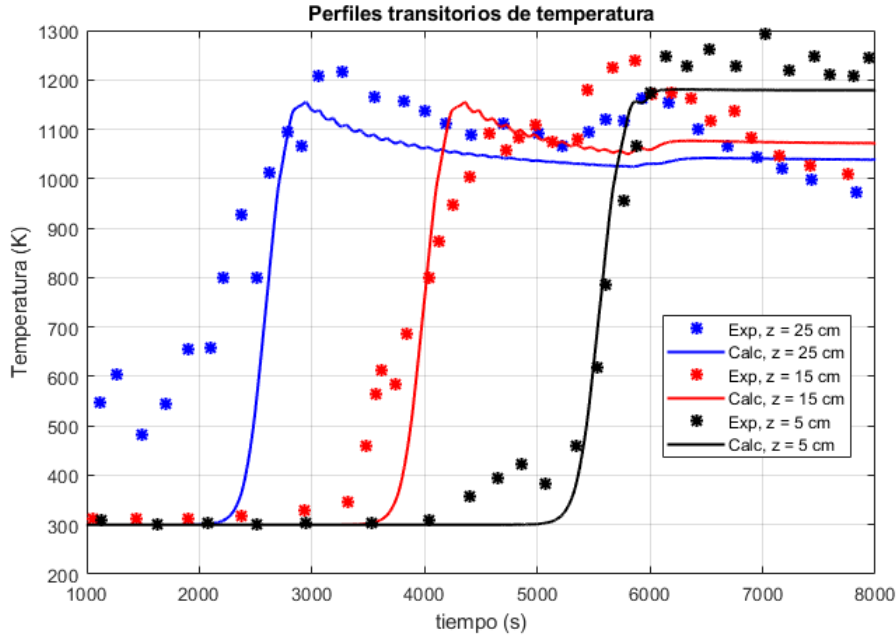


Figura 5.5: Perfiles de temperatura dinámicos evaluados a diferentes posiciones (5, 15 y 25 cm) contra datos experimentales de Hla (2004).

en sentido contrario al movimiento de las corrientes de material. Por otro lado, $U_t < 0$ representa un frente de flama que se mueve hacia el fondo del reactor o en el mismo sentido que las corrientes de material.

Para la estimación del valor U_t se graficaron los perfiles de temperatura a diferentes tiempos y se calculó la velocidad de acuerdo a la distancia que viaja el perfil de temperaturas en un periodo de tiempo específico. La figura 5.6 muestra un ejemplo de la estimación de la velocidad de flama. El cálculo de la velocidad del sólido se realizó con el balance de carbón presentado en el capítulo 2 y el estimado de la velocidad de flama por dispersión se calculó directamente de la ecuación 5.1

5.3.1. Efecto de la conductividad térmica efectiva sobre la velocidad del frente de flama

Como primer elemento de estudio se realizan pruebas sobre el efecto de la conductividad térmica efectiva sobre la propagación de flama en el sistema. Como se mencionó anteriormente el fenómeno de flama móvil tiene una relación importante con la capacidad que tiene el reactor de dispersar la energía desde la zona de combustión. Para las pruebas de conductividad efectiva, se compararon los perfiles de temperatura obtenidos utilizando la correlación de Yagi y Kunii (1957) contra los obtenidos utilizando la correlación de Goldman *et al.* (1985). Para la simulación se utilizaron las mismas condiciones iniciales y de operación utilizadas en la validación del modelo dinámico.

La figura 5.7 muestra los perfiles temporales de temperatura calculados con las correlaciones antes mencionadas, donde se puede observar que la correlación de Goldman *et al.* (1985) no predice correctamente la existencia del frente de flama. En términos

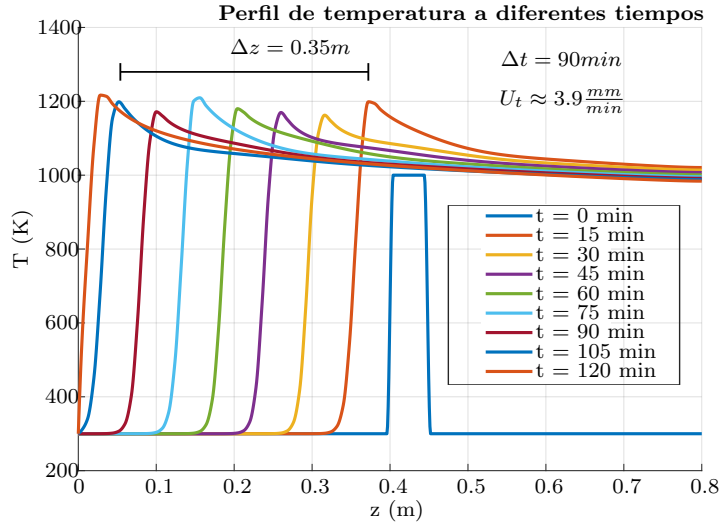


Figura 5.6: Estimación de la velocidad del frente de flama U_t por medio del perfil transitorio de temperatura.

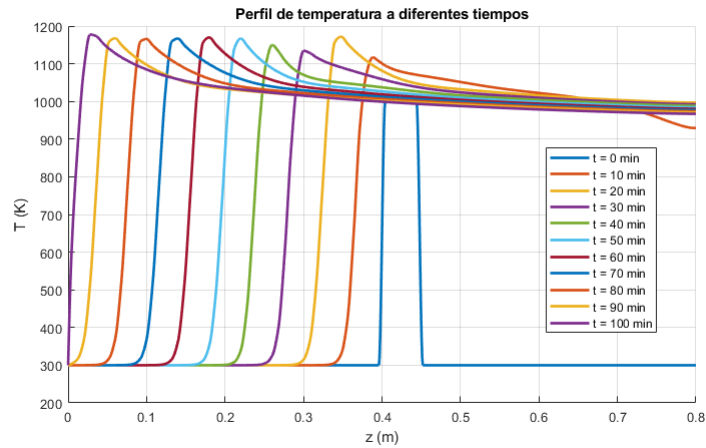
comparativos la tabla 5.2 muestra un resumen de la conductividad y velocidades evaluadas con las diferentes correlaciones. Se puede observar una diferencia importante en el valor total de la conductividad efectiva, la cual es alrededor de cuatro veces menor para la correlación de Goldman. Esto se debe a la subestimación de los fenómenos de radiación y dispersión presentados en el cuarto capítulo. Con lo anterior se comprueba que la correlación de Goldman no es adecuada para cuantificar el transporte dispersivo a las condiciones del caso de estudio. Por esta razón la validación del modelo y el análisis de sensibilidad se realizó utilizando la correlación de Yagi y Kunii (1957).

Tabla 5.2: Resultados de velocidad de frente de flama (U_t), evaluados con diferentes correlaciones de conductividad térmica efectiva a las condiciones del punto caliente (T_{max}).

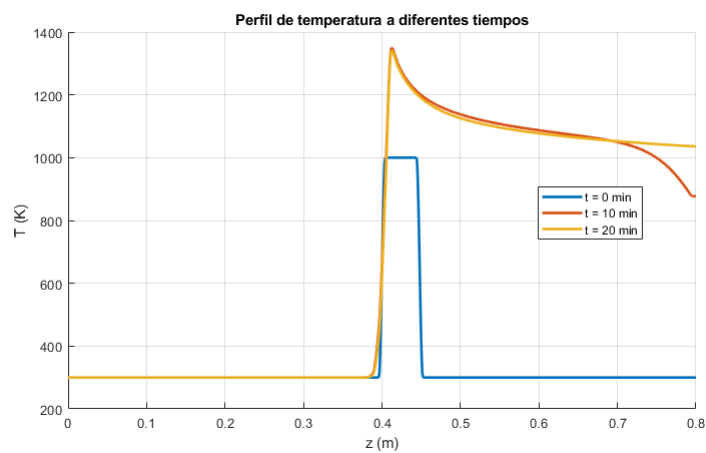
•	Cálculos con k_f : Yagi 1957	Cálculos con k_f : Goldman 1985
U_t [$\frac{mm}{min}$]	3.9	0
T_{max} [K]	1177	1338
U_s [$\frac{mm}{min}$]	3.92	4.69
k_f [$\frac{W}{mK}$]	4.61	1.14
k_{sf} [$\frac{W}{mK}$]	3.42	1.09
k_{gf} [$\frac{W}{mK}$]	1.19	0.04

Para estudiar la relación del frente de flama con la conductividad térmica efectiva se propuso modificar manualmente el valor de la conductividad. Para esto se realizaron pruebas multiplicando la conductividad efectiva por un factor (β) que va de 0.25 hasta 2. Los resultados de la sensibilidad de la velocidad de flama y sus componentes con respecto a la conductividad térmica efectiva se muestra en la tabla 5.3.

En la figura 5.8 se muestra de forma gráfica la relación de la conductividad térmica efectiva con la velocidad de flama, se puede observar que la velocidad por dispersión de



(a)



(b)

Figura 5.7: Perfiles dinámicos de temperatura evaluados con diferentes correlaciones de conductividad térmica efectiva. (a) Calculado con correlación de Yagi y Kunii (1957). (b) Calculado con correlación de Goldman *et al.* (1985).

energía (U_f) aumenta en relación a la conductividad efectiva, mientras que la velocidad del sólido (U_s) tiende a disminuir. En conjunto el efecto neto sobre la velocidad total de flama (U_t) es que esta aumenta a medida que crece el valor de conductividad efectiva. Por su parte la reducción en la velocidad del sólido puede estar relacionada con la disminución de la temperatura en el punto caliente del reactor ya que, al alcanzar una menor temperatura, el consumo de carbón es menor y esto se manifiesta en una menor velocidad de la fase sólida (la cual avanza por gravedad tomando el lugar del carbón que desaparece en la parte baja del reactor).

Con los resultados anteriores se comprueba la alta dependencia del frente de flama con respecto a la conductividad efectiva y la importancia de representar correctamente los fenómenos dispersivos del reactor.

Tabla 5.3: Resultados de la velocidad del frente de flama (U_t), modificando el valor de la conductividad térmica efectiva a las condiciones del punto caliente (T_{max}).

β	$k_f \left[\frac{W}{mK} \right]$	$k_{sf} \left[\frac{W}{mK} \right]$	$k_{gf} \left[\frac{W}{mK} \right]$	$U_t \left[\frac{mm}{min} \right]$	$U_s \left[\frac{mm}{min} \right]$	$U_f \left[\frac{mm}{min} \right]$	$T_{max} [K]$
0.25	1.8	1.36	0.44	0	5.96	5.96	1425
0.5	3.16	2.32	0.84	3.24	5.84	9.08	1372
0.75	4.26	3.04	1.22	4.36	5.05	9.41	1295
1	5.47	3.9	1.57	5.25	5.05	10.3	1249
1.25	6.52	4.57	1.95	5.82	4.68	10.5	1230
1.5	7.62	5.33	2.29	6.19	4.63	10.82	1211
1.75	8.56	5.9	2.66	6.58	4.37	10.95	1197
2	9.6	6.6	3	6.94	4.32	11.26	1173

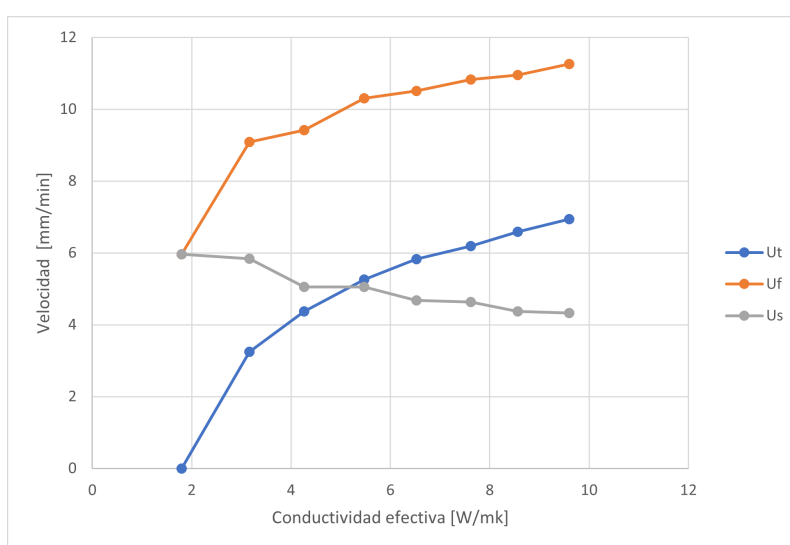


Figura 5.8: Efecto de la conductividad térmica efectiva sobre la velocidad del frente de flama.

5.3.2. Efecto del flujo de entrada de aire sobre la velocidad del frente de flama

La existencia del frente de flama móvil puede generar situaciones indeseables donde el punto caliente del reactor se desplaza demasiado hacia arriba o hacia abajo en el reactor, lo cual produce un cambio en la longitud efectiva de reacción. Esto puede generar cambios en la conversión dentro del reactor que se manifiesta en la producción de gas de síntesis, producción de alquitrán y generación de cenizas, por lo que en términos de control es necesario conocer la sensibilidad del frente de flama a las condiciones de operación.

La tabla 5.4 y la figura 5.9 muestran los resultados de velocidad de frente de flama para diferentes valores de flujo de entrada de aire, en donde se observa que el aumento en el flujo de aire produce un aumento en la velocidad total de flama. Esto quiere decir que a medida que aumenta el flujo de alimentación de aire, el frente de flama acelera en dirección hacia la cima del reactor. Una explicación para este comportamiento es que a medida que se incrementa la cantidad de aire alimentado, aumenta la temperatura

Tabla 5.4: Resultados de la velocidad del frente de flama (U_t), modificando el flujo de aire alimentado (F_g).

Flujo másico aire [$\frac{kg}{h}$]	U_t [$\frac{mm}{min}$]	U_s [$\frac{mm}{min}$]	U_f [$\frac{mm}{min}$]	T_{max} [K]	k_f [$\frac{W}{mK}$]
7.5	3.96	3.88	7.84	1178	4.6
12.5	5.44	6.13	11.57	1273	6.26
17.5	7.04	8.52	15.56	1336	7.73
22.5	8.02	11.09	19.11	1384	9.1
27.5	8.84	13.84	22.68	1425	10.41
32.5	9.74	16.73	26.47	1462	11.75
37.5	0				

máxima del reactor, lo que a su vez genera cambios en las componentes de la velocidad de flama. En particular la componente U_f , relacionada con el transporte de energía, se incrementa debido a que, al aumentar la temperatura del reactor, aumenta la conductividad térmica efectiva por efecto de la radiación y dispersión de masa. Por otro lado la componente U_s , relacionada con la velocidad del sólido, crece debido a que al aumentar la temperatura del reactor se incrementa el consumo de carbonizado. A pesar del aumento de ambas componentes, el incremento de U_f es mayor al de U_s por lo que, el efecto neto se manifiesta en un incremento de la velocidad de flama U_t .

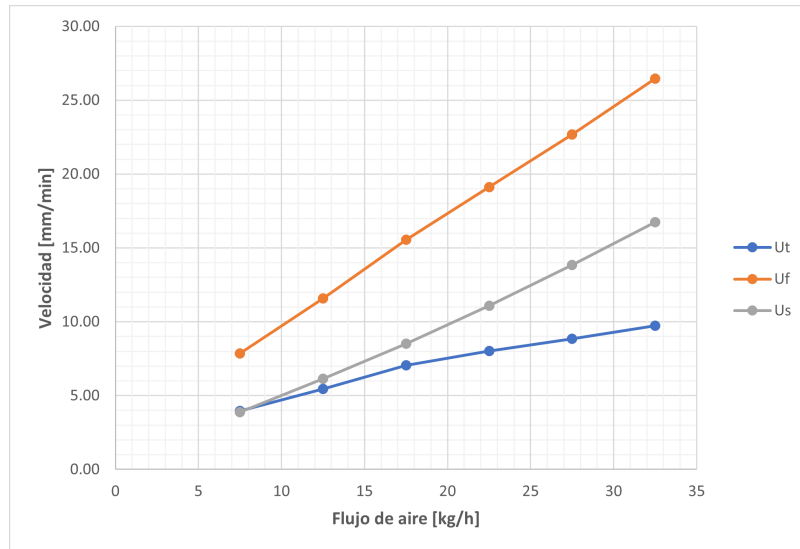


Figura 5.9: Efecto del flujo de alimentación de aire sobre la velocidad del frente de flama.

Otro elemento importante es que existe un flujo crítico de aire (aproximadamente 37.5 kg/h) donde el reactor ya no puede sostener las reacciones, apagándose por completo. Por otro lado, a las condiciones de operación propuestas, el frente de flama no cambia de sentido de modo que, por sí sólo el flujo de aire no podría ser utilizado para controlar la posición del punto caliente en el reactor. Algunos autores han estudiado la relación del frente de flama con el flujo de aire de manera experimental. La figura 5.10 muestra los resultados experimentales de Mahapatra *et al.* (2016) y Porteiro *et al.*

(2010), contrastados con los resultados de simulación de este trabajo. Las velocidades de los datos experimentales están expresadas en flux de masa, por lo que los resultados de velocidad se convierten a flux multiplicando por la densidad aparente de la biomasa. Es importante recalcar que los reactores tienen diferentes dimensiones y trabajan con material orgánico con diferentes propiedades por lo que existen diferencias con los resultados del modelo, aun así se aprecia como el modelo actual arroja resultados del orden de los experimentos y predice la existencia del flujo crítico en el cual el reactor se apaga.

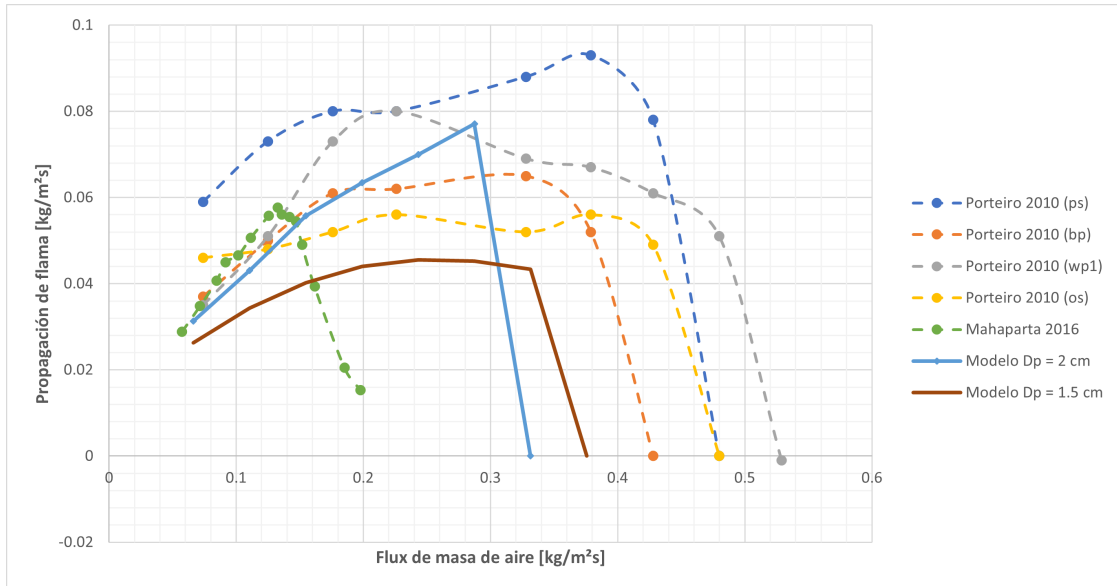


Figura 5.10: Efecto del flujo de alimentación de aire sobre la velocidad del frente de flama calculado ($\rho \approx 950 \frac{kg}{m^3}$), comparado contra datos experimentales de Porteiro *et al.* (2010) ($\rho \approx 1100 \frac{kg}{m^3}$, $D_p \approx 1 cm$) y Mahapatra *et al.* (2016) ($\rho \approx 610 \frac{kg}{m^3}$, $D_p \approx 1 cm$).

5.3.3. Efecto del flujo de remoción de sólido sobre la velocidad del frente de flama

Considerando la dificultad de controlar el frente de flama en el reactor, se propone analizar el efecto de la remoción de sólido sobre la velocidad del frente de flama. Como se mencionó anteriormente la velocidad del frente de flama es dependiente de la velocidad del sólido en el reactor. Por otro lado la velocidad con la que avanza el sólido en el reactor (U_s) es consecuencia de dos procesos: (i) La reducción del volumen de biomasa por reacción y (ii) la remoción manual de sólido a la salida del reactor. La remoción manual de sólido es un procedimiento que se realiza comúnmente con el objetivo de evitar la acumulación de ceniza en la parte baja del reactor.

La tabla 5.5 y la figura 5.11 muestran el comportamiento de la velocidad del frente de flama al aumentar la remoción de sólido a la salida del reactor desde $0.5 kg/h$ hasta $2 kg/h$. Se observa como, a diferencia del flujo de aire, el flujo de sólido no tiene un efecto importante en la temperatura máxima del reactor. En consecuencia la conductividad térmica efectiva se mantiene casi constante, por lo que no hay cambios importantes en la contribución de los fenómenos dispersivos (U_f). Por otro lado la componente asociada a la velocidad del sólido tiene un crecimiento mayor que la componente por dispersión

Tabla 5.5: Resultados de la velocidad del frente de flama (U_t), modificando el flujo de remoción de carbonizado (F_s).

Flujo másico sólido [$\frac{kg}{h}$]	U_t [$\frac{mm}{min}$]	U_s [$\frac{mm}{min}$]	U_f [$\frac{mm}{min}$]	T_{max} [K]	k_f [$\frac{W}{mK}$]
0.5	3.61	6.46	10.07	1215	5.52
0.75	2.19	7.56	9.75	1203	5.57
1.0	0.99	8.79	9.78	1190	5.64
1.25	0	9.56	9.56	1189	5.62
1.5	-1.02	9.97	8.94	1189	5.6
1.75	-2.42	11.68	9.25	1190	5.61
2	-3.93	12.83	8.89	1185	

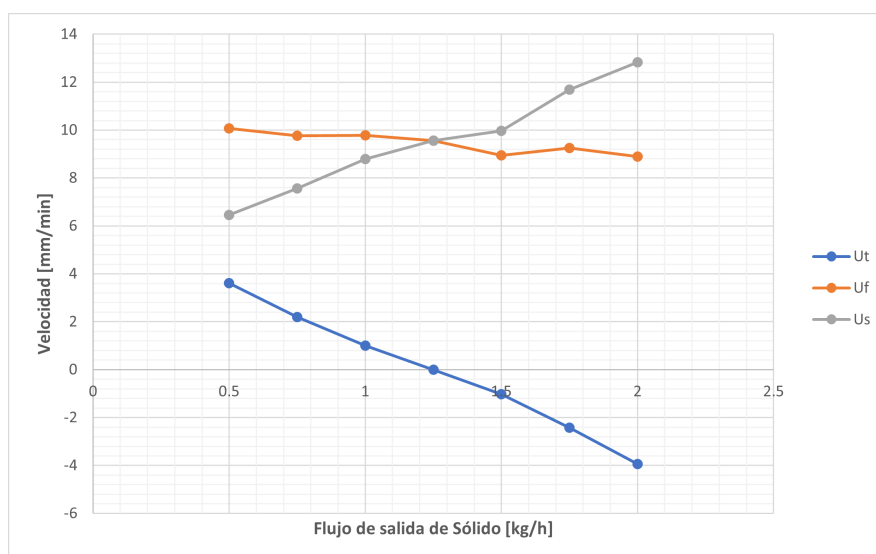


Figura 5.11: Efecto del flujo de remoción de carbonizado sobre la velocidad del frente de flama.

por lo que el efecto neto se manifiesta como una disminución de la velocidad de flama (U_t) hasta un flujo crítico de aproximadamente 1.25 kg/h , donde el movimiento del frente de flama cambia de sentido. A partir de este punto crítico el frente comienza a avanzar hacia el fondo del reactor.

los resultados anteriores confirman la posibilidad de inducir cambios en el sentido de la velocidad del frente de flama con una combinación del flujo de aire y el flujo de remoción de sólido.

5.3.4. Efecto de la velocidad del frente de flama sobre la producción de alquitrán

Uno de los problemas operativos más comunes en la operación de gasificadores es la producción de alquitrán condensables que pueden causar problemas en los sistemas subsecuentes al reactor. Por otro lado, como se mencionó anteriormente la existencia de un frente de flama móvil produce que la longitud efectiva de reacción se modifique, cambiando así la conversión para los distintos productos del proceso de gasificación.

En este sentido a medida que avanza el frente de flama en el reactor la conversión de alquitrán es alterada. La figura 5.12 muestra el comportamiento dinámico de la concentración de alquitrán primario a la salida del reactor, cuando este opera con un frente de flama móvil que viaja hacia el tope del reactor ($U_t > 0$). Se puede observar como a medida que el frente de flama avanza hacia atrás en el reactor, la concentración de alquitrán a la salida del reactor disminuye, esto se debe a que la longitud efectiva de reacción aumenta por lo que el alquitrán primario tiene más tiempo para reaccionar y descomponerse en alquitrán secundario.

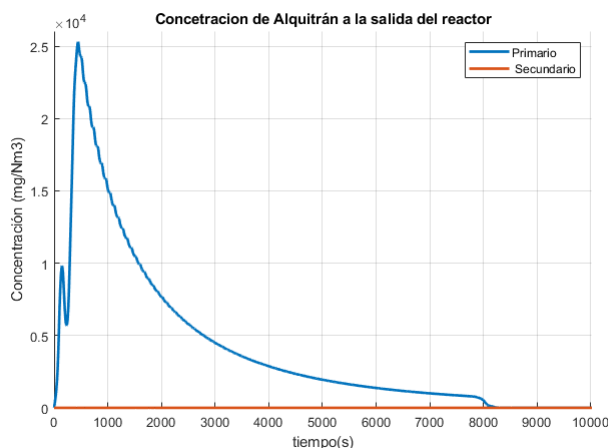


Figura 5.12: Comportamiento dinámico de la concentración de alquitrán primario a la salida del reactor, mientras el frente de flama se desplaza hacia el tope del reactor. ($U_t > 0$). Evaluado con $F_s = 0.25 \text{ kg/h}$ y $F_g = 10 \text{ kg/h}$.

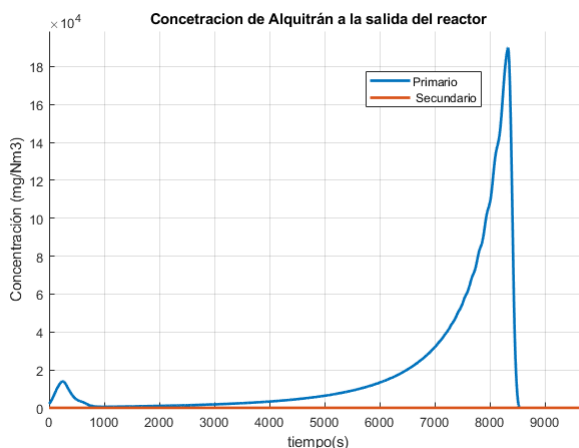


Figura 5.13: Comportamiento dinámico de la concentración de alquitrán primario a la salida del reactor, mientras el frente de flama se desplaza hacia el fondo del reactor. ($U_t < 0$). Evaluado con $F_s = 2.25 \text{ kg/h}$ y $F_g = 10 \text{ kg/h}$.

Por el contrario la figura 5.13 muestra el comportamiento dinámico de la concentración de alquitrán primario a la salida del reactor, cuando este opera con un frente de flama móvil que se desplaza hacia el fondo del reactor ($U_t < 0$). Para este modo de operación se observa que a medida que el frente de flama se desplaza en el sentido de las corrientes de material, la longitud efectiva de reacción disminuye lo que a la vez gene-

ra un aumento del alquitrán primario a la salida del reactor. Los resultados anteriores muestran la importancia de controlar la posición del punto caliente del reactor para que la conversión se mantenga en valores deseables.

Capítulo 6

Conclusiones

En este trabajo se modeló la dinámica de un reactor de gasificación de flujos paralelos descendentes, con énfasis en: (i) Revisión de las reacciones de pirólisis bajo un enfoque estequiométrico, desembocando en una representación simple de los componentes orgánicos o alquitranes. (ii) Revisión de los fenómenos de transporte relacionados con la dispersión de masa y energía dentro del reactor recalcando la importancia de la conductividad efectiva en la descripción dinámica de reactores heterogéneos. El modelo obtenido se validó contra datos experimentales de la literatura en estado estacionario y en estado dinámico.

El problema de definición del esquema de reacción se abordó desde un punto de vista operativo, simplificando el esquema de reacción buscando mantener una predicción aceptable en la producción de alquitrán primario y propagación del frente de flama. Por medio de criterios de teoría de reacciones y estequiometría se obtuvo un esquema de reacción simplificado con 10 reacciones y 10 componentes reactivos, que tiene la ventaja de ser estequiométricamente consistente y más simple que el modelo de referencia de Di Blasi y Branca (2013).

En lo que se refiere a la revisión de los fenómenos de transporte se encontró que el transporte de energía está dominado por los fenómenos de radiación y dispersión de masa. Este resultado contrasta con algunos trabajos de la literatura donde se le da importancia únicamente al fenómeno de radiación. Se cuantificaron los números de Peclet para la fase sólida, para la fase gas y se propuso una relación adicional para un número de Peclet global que permite cuantificar el aporte de cada fase al transporte convectivo y dispersivo.

Con ayuda del método de modelado eficiente de Badillo-Hernandez *et al.* (2019), el modelo de ecuaciones diferenciales parciales fue descrito por un sistema de tanques con retromezclado, proponiendo una discretización de 100 tanques. Con este modelo simplificado fue posible describir el fenómeno de propagación de flama con precisión, en comparación a investigaciones experimentales como Hla (2004),Porteiro *et al.* (2010) y Mahapatra *et al.* (2016).

Se realizó un análisis de sensibilidad de la velocidad de propagación de flama con respecto a la conductividad efectiva, el flujo de alimentación de aire y el flujo de remoción de carbonizado. Los resultados del análisis de sensibilidad con respecto a la conductividad

efectiva confirman la importancia de esta propiedad física para la correcta descripción del estado transitorio del reactor. Por otro lado el análisis de sensibilidad con respecto a los flujos de alimentación, permitió investigar la posibilidad de modificar el sentido de la propagación del frente de flama en el reactor. Los resultados de simulación confirman que en un reactor estratificado existe la posibilidad de modificar la posición del punto caliente en el reactor por medio de cambios en los flujos de alimentación, permitiendo de esta manera modificar la longitud efectiva del reactor y afectar directamente la conversión dentro del mismo.

6.1. Trabajo futuro

El modelo presentado en este trabajo tiene una serie de consideraciones que pueden mejorarse entre los que se encuentran: (i) considerar una operación no adiabática incluyendo las pérdidas de calor en el reactor. (ii) Incluir el transporte al interior de la partícula en las expresiones de reacción. (iii) Incluir los términos asociados a la generación de cenizas.

Considerando que el frente de flama móvil es una función de la temperatura máxima que se puede alcanzar en el reactor, tiene sentido pensar que las pérdidas de calor tendrán un efecto importante en la velocidad del frente de flama. Por otro lado uno de los parámetros que introduce mayor incertidumbre en el sistema son las propiedades de la biomasa, en particular el diámetro de partícula y porosidad son parámetros importantes en la definición del grado de reacción y en consecuencia el calor producido por las reacciones de combustión y la reducción de la fase sólida. Por último otro de los problemas importantes en el reactor es la generación de ceniza que produce caídas de presión y taponamientos dentro del reactor, por lo que es necesario incluirlos para entender los principales problemas de operación en términos dinámicos.

Por otro lado se puede abordar el problema de la predicción de la velocidad del frente de flama de una manera más completa incluyendo su posible dependencia con el tiempo y posición en el reactor y su relación con el estudio de multiplicidad de estados estacionarios.

Bibliografía

- Amundson, N. R. y Arri, L. E. (1978). Char gasification in a countercurrent reactor. *AIChE Journal*, 24(1):87–101.
- Aris, R. (2013). *Elementary Chemical Reactor Analysis: Butterworths Series in Chemical Engineering*. Butterworth-Heinemann.
- Aris, R. y Amundson, N. R. (1957). Some remarks on longitudinal mixing or diffusion in fixed beds. *AIChE Journal*, 3(2):280–282.
- Aris, Rutherford y Mah, R. (1963). Independence of chemical reactions. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 2(2):90–94.
- Badillo, U. (2014). *Modelado, Observacion y Control de Reactores de Gasificacion*. Tesis doctoral, Universidad Nacional Autónoma de México.
- Badillo-Hernandez, U., Alvarez, J., y Alvarez-Icaza, L. (2019). Efficient modeling of the nonlinear dynamics of tubular heterogeneous reactors. *Computers & Chemical Engineering*, 123:389–406.
- Badillo-Hernandez, U., Alvarez-Icaza, L., y Alvarez, J. (2013). Model design of a class of moving-bed tubular gasification reactors. *Chemical Engineering Science*, 101:674–685.
- Baldwin, J. y Durbin, L. (1966). The backflow cell model of isothermal first order flow reactors with axial dispersion. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 44(3):151–157.
- Basu, P. (2010). *Biomass gasification, pyrolysis and torrefaction : practical design and theory*. Academic Press, Amsterdam.
- Bird, R. B. (2002). Transport phenomena. *Applied Mechanics Reviews*, 55(1):R1–R4.
- Blasi, C. D. (2000). Dynamic behaviour of stratified downdraft gasifiers. *Chemical Engineering Science*, 55(15):2931–2944.
- Boroson, M. L., Howard, J. B., Longwell, J. P., y Peters, W. A. (1989). Product yields and kinetics from the vapor phase cracking of wood pyrolysis tars. *AIChE Journal*, 35(1):120–128.
- Bryden, K. M. y Ragland, K. W. (1996). Numerical modeling of a deep, fixed bed combustor. *Energy & Fuels*, 10(2):269–275.

- Canales, L. (2013). Reduccion de orden en modelos para reactores de gasificacion. Tesis de maestría, Universidad Nacional Autonoma de Mexico.
- Caram, H. S. y Fuentes, C. (1982). Simplified model for a countercurrent char gasifier. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 21(4):464–472.
- Carberry, J. J. (1958). Axial dispersion and void-cell mixing efficiency in fluid flow in fixed beds. *AIChE Journal*, 4(1).
- Chan, W.-C. R., Kelbon, M., y Krieger, B. B. (1985). Modelling and experimental verification of physical and chemical processes during pyrolysis of a large biomass particle. *Fuel*, 64(11):1505–1513.
- Cooper, J. y Hallett, W. (2000). A numerical model for packed-bed combustion of char particles. *Chemical Engineering Science*, 55(20):4451–4460.
- Danköehler, G. (1937). Der chemie ingenieur, eucken-jacob. *Akadem. Verlag., Leipzig*.
- Danckwerts, P. V. (1953). Continuous flow systems: distribution of residence times. *Chemical engineering science*, 2(1):1–13.
- De Wasch, A. y Froment, G. (1971). A two dimensional heterogeneous model for fixed bed catalytic reactors. *Chemical Engineering Science*, 26(5):629–634.
- Deans, H. y Lapidus, L. (1960). A computational model for predicting and correlating the behavior of fixed-bed reactors: I. derivation of model for nonreactive systems. *AIChE Journal*, 6(4):656–663.
- Delgado, J. (2006). A critical review of dispersion in packed beds. *Heat and mass transfer*, 42(4):279–310.
- Di Blasi, C. y Branca, C. (2013). Modeling a stratified downdraft wood gasifier with primary and secondary air entry. *Fuel*, 104:847–860.
- Dochain, D. (2018). Analysis of the multiplicity of steady-state profiles of two tubular reactor models. *Computers & Chemical Engineering*, 114:318–324.
- Dryer, F. y Glassman, I. (1973). High-temperature oxidation of co and ch4. En *Symposium (International) on combustion*, volumen 14, pp. 987–1003. Elsevier.
- Edwards, M. y Richardson, J. (1968). Gas dispersion in packed beds. *Chemical Engineering Science*, 23(2):109–123.
- Evans, D. D. y Emmons, H. (1977). Combustion of wood charcoal. *Fire Safety Journal*, 1(1):57–66.
- Fjeld, M., Asbjørnsen, O., y Åström, K. J. (1974). Reaction invariants and their importance in the analysis of eigenvectors, state observability and controllability of the continuous stirred tank reactor. *Chemical Engineering Science*, 29(9):1917–1926.
- Froment, G. (2011). *Chemical reactor analysis and design*. Wiley, Hoboken, N.J.

- Goldman, J., Xieu, D., Oko, A., Milne, R., y Essenhight, R. H. (1985). A comparison of prediction and experiment in the gasification of anthracite in air and oxygen-enriched steam mixtures. En *Symposium (International) on Combustion*, volumen 20, pp. 1365–1372. Elsevier.
- Henson, M. A. y Seborg, D. E. (1994). Adaptive nonlinear control of a ph neutralization process. *IEEE transactions on control systems technology*, 2(3):169–182.
- Hernandez-Torres, O., Santamaria-Padilla, L., Alvarez-Icaza, L., y Alvarez, J. (2016). Determinación del coeficiente de dispersión en reactores de gasificación. En *Proceedings of XVII Latin American Conference in Automatic Control, Medellin, Colombia*, pp. 625–630.
- Hla, S. (2004). *A Theoretical and Experimental Study on a Stratified Downdraft Biomass Gasifier*. Tesis doctoral, University of Melbourne.
- Hlaváček, V. y Hofmann, H. (1970). Modeling of chemical reactors—ix transient axial heat and mass transfer in tubular reactors the stability considerations—i. *Chemical Engineering Science*, 25(10):1517–1526.
- Hobbs, M. L., Radulovic, P. T., y Smoot, L. D. (1992). Modeling fixed-bed coal gasifiers. *AIChE Journal*, 38(5):681–702.
- Huber, M. y Jones, M. (1988). A frequency response study of packed bed heat transfer at elevated temperatures. *International journal of heat and mass transfer*, 31(4):843–853.
- Koufopoulos, C., Papayannakos, N., Maschio, G., y Lucchesi, A. (1991). Modelling of the pyrolysis of biomass particles. studies on kinetics, thermal and heat transfer effects. *The Canadian journal of chemical engineering*, 69(4):907–915.
- Lapidus, L. (1977). *Chemical reactor theory : a review : dedicated to the memory of Richard H. Wilhelm*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J.
- Levenspiel, O. (1999). *Chemical reaction engineering*. Wiley, New York.
- Liden, A., Berruti, F., y Scott, D. (1988). A kinetic model for the production of liquids from the flash pyrolysis of biomass. *Chemical engineering communications*, 65(1):207–221.
- Mahapatra, S., Kumar, S., y Dasappa, S. (2016). Gasification of wood particles in a co-current packed bed: Experiments and model analysis. *Fuel Processing Technology*, 145:76–89.
- Marin, F. I. (2017). Modelado de un reactor de gasificación y validación frente a datos experimentales. Tesis de maestría, Universidad Autonoma Metropolitana.
- Martínez, J. D., Mahkamov, K., Andrade, R. V., y Lora, E. E. S. (2012). Syngas production in downdraft biomass gasifiers and its application using internal combustion engines. *Renewable Energy*, 38(1):1–9.
- McHenry Jr, K. y Wilhelm, R. H. (1957). Axial mixing of binary gas mixtures flowing in a random bed of spheres. *AIChE Journal*, 3(1):83–91.

- Milligan, J. B. (1994). *Downdraft Gasification of Biomass*. Tesis doctoral, University of Anston.
- Milne, T. A., Abatzoglou, N., y Evans, R. J. (1998). *Biomass gasifier "tars": Their nature, formation, and conversion*, volumen 570. National Renewable Energy Laboratory Golden, CO.
- Nájera, I. (2012). Modelado y control de una clase de reactores tubulares exotermicos. Tesis de maestría, Universidad Autonoma Metropolitana.
- Nusselt, W. y Bayer, Z. (1913). Revisions-ver. *13 and*.
- Peters, N. (1979). Premixed burning in diffusion flames—the flame zone model of libby and economos. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 22(5):691–703.
- Porteiro, J., Patino, D., Collazo, J., Granada, E., Moran, J., y Miguez, J. (2010). Experimental analysis of the ignition front propagation of several biomass fuels in a fixed-bed combustor. *Fuel*, 89(1):26–35.
- Qian, Y., Han, Z., Zhan, J.-H., Liu, X., y Xu, G. (2018). Comparative evaluation of heat conduction and radiation models for cfd simulation of heat transfer in packed beds. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 127:573–584.
- Ragland, K., Aerts, D., y Baker, A. (1991). Properties of wood for combustion analysis. *Bioresource technology*, 37(2):161–168.
- Rath, J., Wolfinger, M., Steiner, G., Krammer, G., Barontini, F., y Cozzani, V. (2003). Heat of wood pyrolysis. *Fuel*, 82(1):81–91.
- Reed, T., Levie, B., Scahill, J., Evans, R., y Milne, T. (1985). Moving-bed air and oxygen biomass gasification. En *17th Biomass Thermochemical Conversion Contractors Meeting, Minneapolis*, pp. 14–18.
- Reed, T. B. y Markson, M. (1985). Biomass gasification reaction velocities. En *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*, pp. 951–965. Springer.
- Rogers, G. F. C. y Mayhew, Y. R. (1995). *Thermodynamic and transport properties of fluids*. John Wiley & Sons.
- Saastamoinen, J., Taipale, R., Horttanainen, M., y Sarkomaa, P. (2000). Propagation of the ignition front in beds of wood particles. *Combustion and flame*, 123(1-2):214–226.
- Santamaria-Padilla, L., Alvarez-Icaza, L., y Alvarez, J. (2017). Dispersion number identification in an imbert gasifier under parameter uncertainty. En *ASME 2017 Dynamic Systems and Control Conference*. American Society of Mechanical Engineers Digital Collection.
- Siminski, V., Wright, F., Edelman, R., Economos, C., y Fortune, O. (1972). Research on methods of improving the combustion characteristics of liquid hydrocarbon fuels. *Report AFAPLTR*, pp. 72–74.

- Simpson, W. y TenWolde, A. (1999). Physical properties and moisture relations of wood. *Chapter*, 3:2–1.
- Sinkule, J., Hlaváček, V., y Votruba, J. (1976). Modeling of chemical reactors xxxi. *Chemical Engineering Science*, 31(1):31–36.
- Varma, A. (1980). On the number and stability of steady states of a sequence of continuous-flow stirred tank reactors. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 19(3):316–319.
- Wayne, W. (1983). *Analysis of a single particle wood combustion in convective flow*. Tesis doctoral, University of Wisconsin - Madison.
- Wei, J. (1962). Axiomatic treatment of chemical reaction systems. *The Journal of Chemical Physics*, 36(6):1578–1584.
- White, F. y Chul, R. (2016). *Fluid Mechanics*. McGraw-Hill series in mechanical engineering. McGraw-Hill Education.
- Wilhelm, R. (1962). Progress towards the a priori design of chemical reactors. *Pure and Applied Chemistry*, 5(3-4):403–422.
- Yagi, S. y Kunii, D. (1957). Studies on effective thermal conductivities in packed beds. *AIChE Journal*, 3(3):373–381.
- Yoon, H., Wei, J., y Denn, M. M. (1978). A model for moving-bed coal gasification reactors. *AIChE Journal*, 24(5):885–903.

Apéndice A

Modelado por tanques con retromezclado

En este trabajo se abordó el problema de modelado mediante el concepto de tanques con retromezclado, con el cual se realiza la aproximación del sistema de ecuaciones diferenciales parciales (2.1 a 2.10), por medio de un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias. La representación por tanques con retromezclado ha sido utilizada por varios autores como Baldwin y Durbin (1966), Lapidus (1977), Nájera (2012) para describir el comportamiento de reactores tubulares con dispersión como el de la figura A.1.

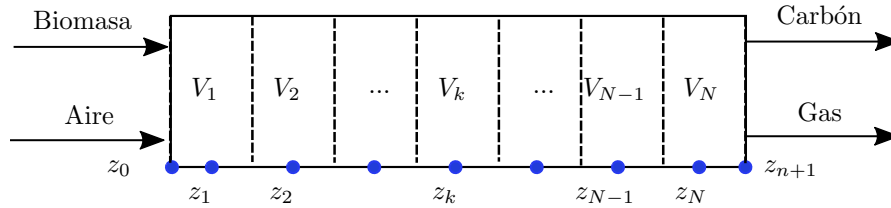


Figura A.1: Reactor tubular discretizado en N volúmenes.

El método de modelado consiste en discretizar las ecuaciones diferenciales parciales sobre el término de la posición y ordenar los términos discretizados para generar una estructura análoga a un tren de reactores continuos con retromezclado, figura A.2. En este trabajo se utiliza como base la representación utilizada por Nájera (2012) donde el reactor tubular se divide en una serie de nodos a partir de los cuales la primera derivada se representa con diferencias finitas hacia atrás y la segunda derivada por diferencias finitas centradas. A continuación se presenta la forma discreta de las ecuaciones diferenciales parciales del segundo capítulo:

- *Balace de Materia por componente en la fase sólida :*

$$(1 - \epsilon) \frac{dC_{s_i}^k}{dt} + (1 - \epsilon) \frac{C_{s_i}^k U_s^k - C_{s_i}^{k-1} U_s^{k-1}}{l} = \sum_{j=1}^n \nu_{ij} R_j \Big|_k \quad (\text{A.1})$$

Sujeto a las siguientes condiciones de frontera:

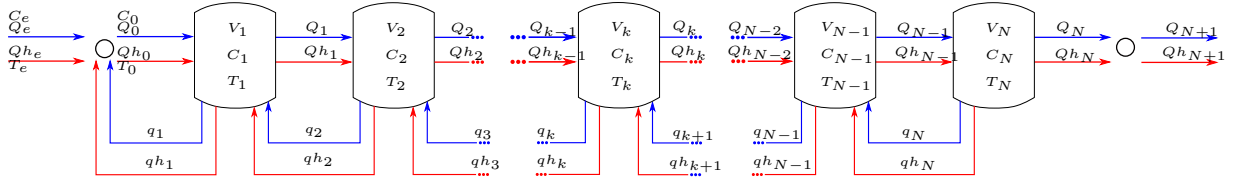


Figura A.2: Interpretación de tanques con retromezclado para el reactor tubular con dispersión discretizada.

$$U_{se}C_{se_i} = U_s^k C_{s_i}^k, \quad k = 0$$

$$U_s^k C_{s_i}^k = U_s^{k+1} C_{s_i}^{k+1}, \quad k = N$$

- *Balace de Materia por componente fase gaseosa.*

$$\epsilon \frac{C_{g_i}^k U_g^k - C_{g_i}^{k-1} U_g^{k-1}}{l} = \epsilon \frac{D_f^{k+1} (C_{g_i}^{k+1} - C_{g_i}^k)}{l^2} - \epsilon \frac{D_f^k (C_{g_i}^k - C_{g_i}^{k-1})}{l^2} + \sum_{j=1}^n \nu_{ij} R_j \Big|_k \quad (\text{A.2})$$

Sujeto a las siguientes condiciones de frontera:

$$U_{ge}C_{ge_i} + D_f \frac{C_{g_i}^{k+1} - C_{g_i}^k}{l} = U_g^k C_{g_i}^k, \quad k = 0$$

$$U_g^k C_{g_i}^k = U_g^{k+1} C_{g_i}^{k+1}, \quad k = N$$

- *Balace de materia total gas*

$$\epsilon \frac{C_g^k U_g^k - C_g^{k-1} U_g^{k-1}}{l} = \Delta R_g \Big|_k \quad (\text{A.3})$$

Sujeto a las siguientes condiciones de frontera:

$$U_{ge}C_{ge} = U_g^k C_g^k, \quad k = 0$$

$$U_g^k C_g^k = U_g^{k+1} C_g^{k+1}, \quad k = N$$

- *Balace de partículas de biomasa en la fase sólida*

$$\frac{dx_p^k}{dt} + \frac{x_p^k U_s^k - x_p^{k-1} U_s^{k-1}}{l} = 0 \quad (\text{A.4})$$

Sujeto a las siguientes condiciones de frontera:

$$U_{se}x_{pe} = U_s^k x_p^k, \quad k = 0$$

$$U_s^k x_p^k = U_s^{k+1} x_p^{k+1}, \quad k = N$$

- *Balance de energía de la fase sólida:*

$$(1 - \epsilon) \frac{d(C_s^k h_s^k)}{dt} + (1 - \epsilon) \frac{C_s^k U_s^k h_s^k - C_s^{k-1} U_s^{k-1} h_s^{k-1}}{l} = \dots$$

$$\frac{k_{sf}^{k+1} (T^{k+1} - T^k)}{l^2} - \frac{k_{sf}^k (T^k - T^{k-1})}{l^2} + \dots$$

$$\sum_{j=1}^n R_j \Delta H_j \Big|_k + h_{sg} A_p (T_g^k - T_s^k) \quad (\text{A.5})$$

Sujeto a las siguientes condiciones de frontera:

$$U_{se} h_{se} + k_{sf}^{k+1} \frac{T^{k+1} - T^k}{l} = U_s^k h_s^k, \quad k = 0$$

$$U_s^k C_s^k h_s^k = U_s^{k+1} C_s^{k+1} h_s^{k+1}, \quad k = N$$

- *Balance de energía de la fase gas:*

$$(1 - \epsilon) \frac{d(C_g^k h_g^k)}{dt} + \epsilon \frac{C_g^k U_g^k h_g^k - C_g^{k-1} U_g^{k-1} h_g^{k-1}}{l} = \dots$$

$$\frac{k_{gf}^{k+1} (T^{k+1} - T^k)}{l^2} - \frac{k_{gf}^k (T^k - T^{k-1})}{l^2} + \dots$$

$$\sum_{j=1}^n R_j \Delta H_j \Big|_k - h_{sg} A_p (T_s^k - T_g^k) \quad (\text{A.6})$$

Sujeto a las siguientes condiciones de frontera:

$$U_{ge} h_{ge} + k_{gf}^{k+1} \frac{T^{k+1} - T^k}{l} = U_g^k h_g^k, \quad k = 0$$

$$U_g^k C_g^k h_g^k = U_g^{k+1} C_g^{k+1} h_g^{k+1}, \quad k = N$$

Aplicando las consideraciones del capítulo 2 y ordenando los términos discretizados se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones algebraicas y diferenciales:

- *Balance de Materia por componente en la fase sólida :*

$$\frac{dC_{si}^k}{dt} = \frac{Q_s^{k-1}}{V} C_{si}^{k-1} - \frac{Q_s^k}{V} C_{si}^k + \sum_{j=1}^n \frac{\nu_{ij} R_j}{1 - \epsilon} \Big|_k \quad (\text{A.7})$$

Sujeto a las siguientes condiciones de frontera:

$$Q_{se} C_{se_i} = Q_s^k C_{si}^k, \quad k = 0 \quad y \quad Q_s^k C_{si}^k = Q_s^{k+1} C_{si}^{k+1}, \quad k = N$$

Donde:

$$Q_s^k = U_s^k A \quad y \quad V = Al$$

- *Balance de Materia por componente en la fase gas :*

$$0 = \frac{Q_g^{k-1}}{V} C_{gi}^{k-1} - \frac{Q_g^k}{V} C_{gi}^k + \frac{q_g^{k+1}}{V} C_{gi}^{k+1} - \frac{q_g^k}{V} C_{gi}^k + \sum_{j=1}^n \frac{\nu_{ij} R_j}{\epsilon} \Big|_k \quad (A.8)$$

Sujeto a las siguientes condiciones de frontera:

$$Q_{ge} C_{ge_i} + q_g^{k+1} C_{gi}^{k+1} = Q_g^k C_{gi}^k, \quad k = 0 \quad y \quad Q_g^k C_{gi}^k = Q_g^{k+1} C_{gi}^{k+1}, \quad k = N$$

Donde:

$$Q_g^k = A \left(U_g^k + \frac{D_f^{k+1}}{l} \right)$$

$$q_g^k = A \frac{D_f^k}{l}$$

- *Balance de Materia total en la fase gas :*

$$0 = \frac{Q_{gt}^{k-1}}{V} C_g^{k-1} - \frac{Q_{gt}^k}{V} C_g^k + \frac{\Delta R_g}{\epsilon} \Big|_k \quad (A.9)$$

Sujeto a las siguientes condiciones de frontera:

$$Q_{gte} C_{ge} = Q_{gt}^k C_g^k, \quad k = 0 \quad y \quad Q_{gt}^k C_g^k = Q_{gt}^{k+1} C_g^{k+1}, \quad k = N$$

Donde:

$$Q_{gt}^k = U_g^k A$$

- *Balance de Partículas en la fase sólida :*

$$\frac{dx_p^k}{dt} = \frac{Q_s^{k-1}}{V} x_p^{k-1} - \frac{Q_s^k}{V} x_p^k \quad (A.10)$$

Sujeto a las siguientes condiciones de frontera:

$$Q_{se} x_{pe} = Q_s^k x_p^k, \quad k = 0 \quad y \quad Q_s^k x_p^k = Q_s^{k+1} x_p^{k+1}, \quad k = N$$

- *Balance de Energía total :*

$$\frac{dC_s^k h_s^k}{dt} = \frac{Q_{hs}^{k-1}}{V} T^{k-1} - \frac{Q_s^k}{V} T^k + \frac{Q_{hg}^{k-1}}{V} T^{k-1} - \frac{Q_{hg}^k}{V} T^k + \dots$$

$$\frac{q_{hs}^{k+1}}{V} T^{k+1} - \frac{q_{hs}^k}{V} T^k + \frac{q_{hg}^{k+1}}{V} T^{k+1} - \frac{q_{hg}^k}{V} T^k + \dots$$

$$\sum_{j=1}^n \frac{\Delta H_{js} R_{js}}{1 - \epsilon} \Big|_k + \sum_{j=1}^n \frac{\Delta H_{jg} R_{jg}}{\epsilon} \Big|_k \quad (A.11)$$

Sujeto a las siguientes condiciones de frontera:

$$Q_{hs_e} T_e + q_{hs}^{k+1} T^{k+1} + Q_{hg_e} T_e + q_{hg}^{k+1} T^{k+1} = Q_{hs}^k T^k + Q_{hg}^k T^k, \quad k = 0 \quad y$$

$$Q_{hs}^k T^k + Q_{hg}^k T^k = Q_{hs}^{k+1} T^{k+1} + Q_{hg}^{k+1} T^{k+1}, \quad k = N$$

Donde:

$$\begin{aligned} Q_{hs}^k &= A \left(\frac{U_s^k C_s^k h_s^k}{T^k} + \frac{k_{s_{ef}}^{k+1}}{l(1-\epsilon)} \right) \\ q_{hs}^k &= A \frac{k_{s_f}^k}{l(1-\epsilon)} \\ Q_{hg}^k &= A \left(\frac{U_g^k C_g^k h_g^k}{T^k} + \frac{k_{g_{ef}}^{k+1}}{l(\epsilon)} \right) \\ q_{hg}^k &= A \frac{k_{g_f}^k}{l(\epsilon)} \end{aligned}$$

A.1. Estimación del número de celdas para el modelo discretizado

El número de celdas o tanques con retromezclado utilizadas para la simulación, se estimó tomando como referencia el método propuesto por Badillo-Hernandez *et al.* (2019). Se decidió utilizar una discretización de $N = 100$ considerando el error de discretización calculado a diferentes condiciones de operación y el error experimental calculado a condiciones de operación nominal. Para la estimación del número de tanques con retromezclado se realizó lo siguiente:

1. Estimación de los límites de discretización N_+ y N_- .

Se definió el error de discretización (e_d), el cual representa el error generado por la discretización para diferente número de tanques:

$$e_d = \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^m \frac{|\mathcal{J}_{N_+}(z_j, t_i) - \mathcal{J}_N(z_j, t_i)|}{N \times m} \quad (\text{A.12})$$

Donde:

N : Número de tanques en la discretización.

m : Número de datos temporales para cada tanque.

\mathcal{J}_N : Temperatura adimensional evaluada con N tanques (Apéndice C).

N_+ : Número máximo de tanques.

En el trabajo de Badillo-Hernandez *et al.* (2019), el límite superior para la discretización se estima a partir del error de computo asociado con altos valores de N . Cuando $N > N_+$, el error de discretización empieza a crecer por efecto del error de computo. Por otro lado el límite inferior fue relacionado con la confiabilidad del modelo para predecir multiplicidad y bifurcación de estados estacionarios, de tal

manera que, para un valor $N < N_-$, es posible describir multiplicidad espuria consecuencia del bajo número de tanques en la discretización, Badillo-Hernandez *et al.* (2019). Basado en lo anterior se estimó un número de tanques máximo $N_+ = 150$, realizando simulaciones a diferentes valores de discretización y tomando el valor de N_+ cuando $e_d < 0.005$, figura A.3. Por su parte la figura A.4 muestra como evolucionan los perfiles temporales de temperatura a medida que se aumenta el número de tanques de la discretización.

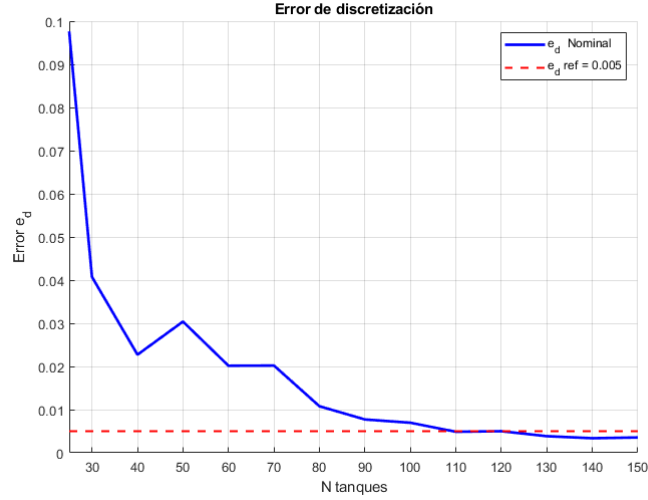


Figura A.3: Error de discretización en función del número de tanques.

Por otro lado en el presente trabajo no se realizaron estudios de bifurcación por lo que no fue posible definir un límite inferior N_- .

2. Reducción del error de modelado (e_a) con ajuste de parámetros.

Una vez decidido el límite superior de discretización, se realizó un ajuste de parámetros para mejorar la predicción del modelo frente a los experimentos de referencia. Para esto se definió el error de modelado (e_a), el cual representa una medida del error del modelo frente a datos experimentales. Puesto que el objetivo de este trabajo es predecir correctamente el estado dinámico, el error de modelado se calculó en relación a los datos experimentales de temperatura transitorios:

$$e_a = \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^m \frac{|\mathcal{T}_{exp}(z_j, t_i) - \mathcal{T}_{N_+}(z_j, t_i)|}{n \times m} \quad (\text{A.13})$$

Donde :

\mathcal{T}_{exp} : Temperatura adimensional experimental.

n : Número de secciones en el reactor con medición de temperatura.

m : Número de datos temporales en cada sección del reactor.

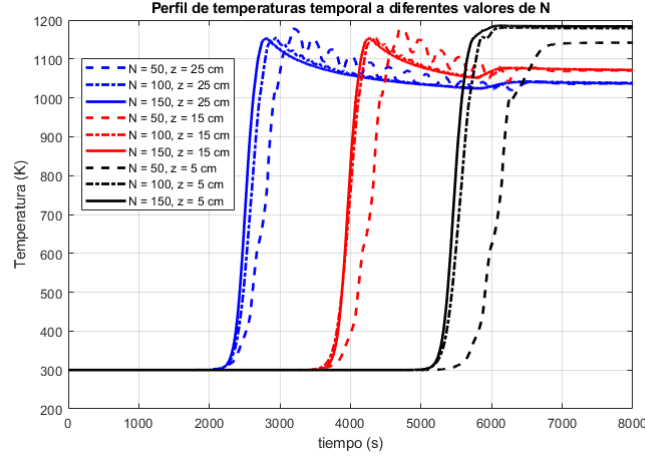


Figura A.4: Perfil de temperaturas dinámico evaluado a diferentes valores de N en el modelo discretizado.

Tabla A.1: Parámetros de ajuste para el modelo de gasificación.

Parámetro	Original	Ajustado
$\Delta H_{p1} \frac{kJ}{mol}$	100	50
$\Delta H_{p2} \frac{kJ}{mol}$	100	0
$\Delta H_t \frac{kJ}{mol}$	-480	-450
$E_{p2} K$	12869	13512
$C_p \frac{kJ}{kgK}$	2.24	2.5
e_p^{N+}	0.4193	0.1155

Se realizaron simulaciones a las condiciones de operación nominal presentadas en el capítulo 5 (tabla 5.1), con un flujo de aire de 7.5 kg/h y una discretización de $N = N_+$. A partir de estos resultados se redujo el valor del error de modelado, por medio de un ajuste manual de parámetros, obteniendo un error ajustado de $e_a^{N+} = 0.1155$. La tabla A.1 muestra los valores originales y ajustados de los parámetros.

3. Cálculo del número de tanques. N_*

Para estimar el número de tanques de la discretización, se redujo el valor de N desde el límite superior hasta un valor N_* , donde el error de modelado se mantiene en el mismo orden de magnitud que el error evaluado en N_+ ($e_a^{N+} \approx e_a^{N*}$). De esta manera se estimó $N_* = 70$, con un error de modelado $e_a^{N*} = 0.1153$, figura A.5.

El resultado anterior muestra que son necesarios aproximadamente 70 tanques para modelar el sistema en sus condiciones de operación nominal, sin embargo, debido a la no linealidad del sistema no se puede garantizar que estos resultados sean los mismos para diferentes condiciones de operación. Por este motivo se calculó el error de discretización utilizando diferentes condiciones de operación. La figura A.6 muestra los resultados del error de discretización evaluado a distintos flujos de alimentación de aire (F_g) y remoción de sólido (F_s), donde se puede observar

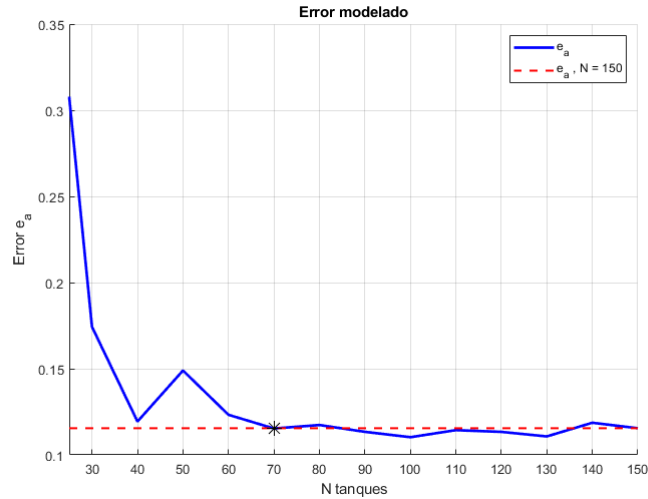


Figura A.5: Error de modelado en función del número de tanques.

que la discretización con $N_{\star} = 70$, genera distintos valores de error para diferentes condiciones de operación.

Debido a lo anterior se decidió aumentar el número de tanques hasta $N_{\star} = 100$ de tal manera que, para las condiciones propuestas en la figura A.6, se tenga un error $e_d < 0.02$ en todos los casos.

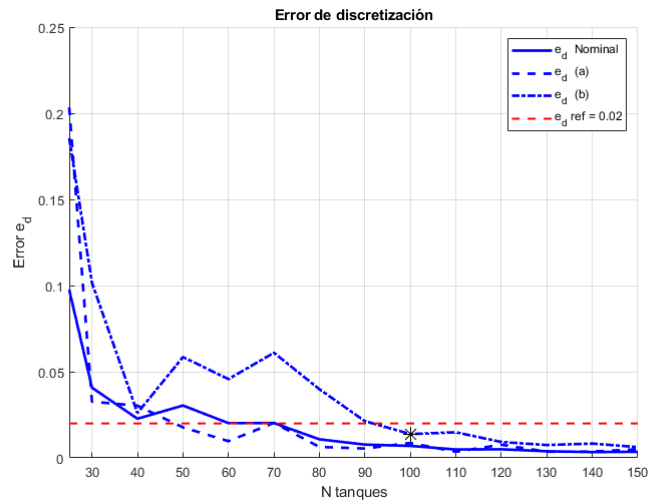


Figura A.6: Error de discretización a diferentes condiciones de operación: (a) condiciones de operación estabilizadas en el fondo del reactor ($U_t < 0$), $F_g = 10 \text{ kg/h}$ y $F_s = 2.25 \text{ kg/h}$. (b) Condiciones de operación estabilizadas en el tope del reactor ($U_t > 0$), $F_g = 17.5 \text{ kg/h}$ y $F_s = 0.25 \text{ kg/h}$.

Por último se analizó la dependencia de la velocidad de propagación de flama (U_t) con respecto al número de tanques. Para esto se definió un error de discretización (e_t), en términos de la velocidad de propagación de flama:

$$e_t = \frac{|U_t^{N+} - U_t^N|}{U_t^{N+}} \quad (\text{A.14})$$

Donde:

U_t^{N+} : Velocidad de flama evaluada con el número máximo de tanques.

U_t^N : Velocidad de flama evaluada con un modelo de N tanques.

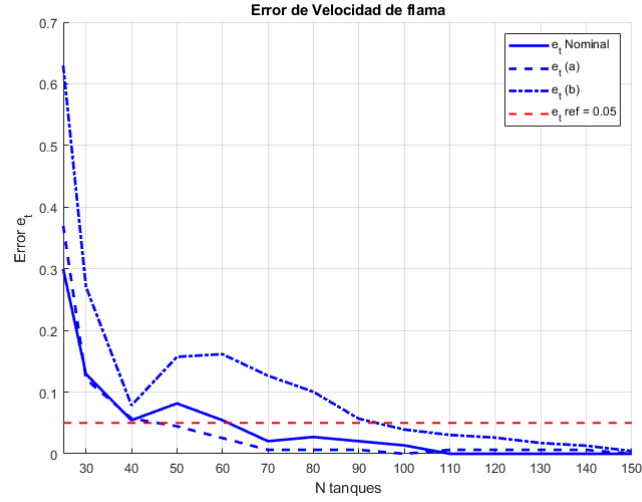


Figura A.7: Error de velocidad de flama a diferentes condiciones de operación: (a) condiciones de operación estabilizadas en el fondo del reactor ($U_t < 0$), $F_g = 10 \text{ kg/h}$ y $F_s = 2.25 \text{ kg/h}$. (b) Condiciones de operación estabilizadas en el tope del reactor ($U_t > 0$), $F_g = 17.5 \text{ kg/h}$ y $F_s = 0.25 \text{ kg/h}$.

El error e_t se cuantificó a las mismas condiciones que la figura A.6. La figura A.7 muestra los resultados del error de propagación de flama, donde se observa que la predicción de la velocidad de frente de flama mejora a medida que se aumenta el número de tanques en la discretización. Por otro lado la discretización propuesta de $N_* = 100$, genera un error $e_t < 0.05$ para las condiciones de operación propuestas. De esta manera se cuantifica el error de discretización desde la perspectiva de la predicción del frente de flama.

Apéndice B

Propiedades físicas y expresiones cinéticas

B.1. Propiedades de la fase gaseosa

Las propiedades de la fase gas se calcularon considerando que tiene propiedades similares al aire y comportamiento de gas ideal.

- **Densidad de la fase gas**

$$C_g = \frac{P}{R_g T} \quad (\text{B.1})$$

- **Capacidad Calorífica.** Rogers y Mayhew (1995).

$$C_{p_g} = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad , \quad T : [K] \quad (\text{B.2})$$

Donde:

$$\begin{aligned} a &= 9.41079 \times 10^{-2} \\ b &= 1.66918 \times 10^{-1} \\ c &= 6.50858 \times 10^{-5} \\ d &= -3.6393 \times 10^{-8} \end{aligned}$$

- **Conductividad del gas.** Wayne (1983).

$$k_g = 4.77 \times 10^{-4} T^{0.77} \quad , \quad T : [K] \quad (\text{B.3})$$

- **Viscosidad del gas.** White y Chul (2016).

$$\mu_g = 1.98 \times 10^{-5} \left(\frac{T}{300} \right)^{2/3} \quad , \quad T : [K] \quad (\text{B.4})$$

B.2. Propiedades de la fase sólida

- Capacidad calorífica. Simpson y TenWolde (1999).

$$C_{p_s} = 0.031 + 0.0038T \quad , \quad T : [K] \quad (B.5)$$

- Conductividad del sólido. Koufopoulos *et al.* (1991)

$$k_s = 0.13 + 3(T - 273) \times 10^{-4} \quad , \quad T : [K] \quad (B.6)$$

- Conductividad efectiva del lecho empacado. Yagi y Kunii (1957)

$$k_e = \epsilon(k_g + d_p h_{rv} \beta) + k_g \frac{\beta(1 - \epsilon)}{\gamma \left(\frac{k_g}{k_s} \right) + \frac{1}{\frac{1}{\Phi} + \frac{d_p h_{rs}}{k_g}}} \quad , \quad T : [K] \quad (B.7)$$

$$h_{rs} = 4\sigma T^3 F_{rs}$$

$$h_{rv} = 4\sigma T^3 F_{rv}$$

$$F_{rv} = 1 + \frac{\epsilon}{2(1 - \epsilon) \frac{1 - e_{m_s}}{e_{m_s}}}$$

$$F_{rs} = \frac{e_{m_s}}{2 - e_{m_s}}$$

$$\beta \approx 1$$

$$\gamma \approx 2/3$$

$$\Phi \approx 0.1\epsilon$$

- Conductividad efectiva del lecho empacado. Goldman *et al.* (1985)

$$k_f = \epsilon k_g + \epsilon d_p h_{rv} + \frac{(1 - \epsilon)k_s}{\left[\left(\frac{k_s}{d_p h_{rs}} \right) + 1.43(1 - 1.2\epsilon) \right]} \quad (B.8)$$

$$h_{rs} = 4\sigma T^3 e_{m_s}$$

$$h_{rv} = 4\sigma T^3 e_{m_g}$$

B.3. Esquema de reacción y expresiones cinéticas

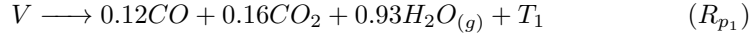
- Secado



Cuya expresión cinética fue obtenida de Chan *et al.* (1985):

$$R_h = (1 - \epsilon) A_h e^{\frac{-E_h}{T}} C_{H_2O_{(l)}} \quad (B.9)$$

■ **Pirólisis Primaria**



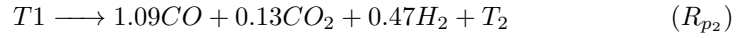
Cuya expresión cinética fue obtenida de Ragland *et al.* (1991):

$$R_{p1} = (1 - \epsilon)A_p e^{\frac{-E_p}{T_p}} C_v \quad (B.10)$$

En el proceso de pirólisis, el tamaño de partícula genera un gradiente de temperatura considerable entre la superficie de la partícula y el interior de la misma. Esto presenta un problema en la estimación de la rapidez de reacción puesto que la temperatura no es la misma a lo largo de la partícula. Para solucionar esta situación, Hla (2004), propone un método para calcular la temperatura promedio de la partícula a través del tiempo de quemado de una partícula control de diámetro pequeño. La expresión propuesta para la temperatura promedio es:

$$T_p = \frac{1}{\frac{1}{T} + \frac{1}{E_p} \ln(953.138d_p + 46861d_p^2)} \quad (B.11)$$

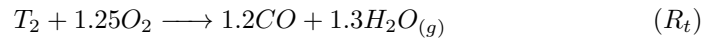
■ **Pirólisis Secundaria**



Cuya expresión cinética fue obtenida de Boroson *et al.* (1989):

$$R_{p2} = \epsilon A_p C_{T1} e^{\frac{-E_{p2}}{T}} \quad (B.12)$$

■ **Combustión de alquitrán**



Cuya expresión cinética se obtuvo de Siminski *et al.* (1972)

$$R_t = \epsilon A_t P^{0.3} T e^{\frac{-E_t}{T}} C_{T2} \quad (B.13)$$

■ **Combustion de CO**



Cuya expresión cinética fue obtenida de Dryer y Glassman (1973)

$$R_{g_1} = A_{g_1} e^{\frac{-E_{g_1}}{T}} C_{CO} C_{O_2}^{0.5} C_{H_2O}^{0.5} \quad (B.14)$$

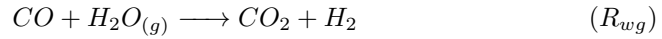
■ **Combustion de H_2**



Cuya expresión cinética fue obtenida de Peters (1979):

$$R_{g_2} = A_{g_2} e^{\frac{-E_{g_2}}{T}} C_{O_2}^{1.1} C_{H_2}^{1.1} \quad (B.15)$$

■ **Equilibrio Agua-Gas**



Cuya expresión cinética fue obtenida de Yoon *et al.* (1978)

$$R_{wg} = k_{wg} \left(C_{CO} C_{H_2O} - \frac{1}{K_{eq} C_{CO_2} C_{H_2}} \right) \quad (B.16)$$

$$k_{wg} = A_{wg} e^{\frac{-E_{wg}}{T}}$$

$$K_{eq} = A_e e^{\frac{-E_e}{T}}$$

Para las reacciones sólido-gas se considera la resistencia por transferencia de masa hacia la superficie de la partícula. El coeficiente de transferencia de masa (k_m), fu considerado como constante, $k_m = 0.05 \text{ m/s}$, siguiendo la propuesta de Blasi (2000). La correlación presentada por Bird (2002) se utilizó para verificar la magnitud del valor propuesto de k_m .

■ **Combustión de carbón**



Cuya expresión cinética fue obtenida de Evans y Emmons (1977)

$$R_{c_1} = \frac{1}{\frac{1}{k_m} + \frac{1}{k_{c_1}}} A_s C_{O_2} \quad (B.17)$$

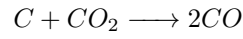
$$k_{c_1} = A_{c_1} e^{\frac{-E_{c_1}}{T}}$$

Tabla B.1: Entalpías de reacción obtenidas de Basu (2010). (a) Valor estimado considerando al proceso de pirólisis como endotérmico Rath *et al.* (2003). (b) Promedio calculado con las entalpías de combustión de los componentes que conforman al alquitrán secundario.

Reacción	$\Delta H \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$	Reacción	$\Delta H \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$
R_h	40	R_{g2}	-242
R_{p1}	100 ^(a)	R_{wg}	-41
R_{p2}	100 ^(a)	R_{c1}	-394
R_t	-480 ^(b)	R_{c2}	172
R_{g1}	-284	R_{c3}	131

$$j_h = \left(2.19 * (Re)^{-2/3} + 0.78 * (Re)^{-0.381} \right) U_g Sc^{(-2/3)} \quad (\text{B.18})$$

■ **Gasificación por CO_2**

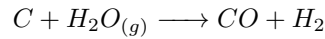


Cuya expresión cinética fue obtenida de Hobbs *et al.* (1992):

$$R_{c_2} = \frac{1}{\frac{1}{k_m} + \frac{1}{k_{c_2}}} A_s C_{CO_2} \quad (\text{B.19})$$

$$k_{c_2} = A_{c_2} e^{\frac{-E_{c_2}}{T}}$$

■ **Gasificación por H_2O**



Cuya expresión cinética fue obtenida de Yoon *et al.* (1978):

$$R_{c_3} = \frac{1}{\frac{1}{k_m} + \frac{1}{k_{c_3}}} A_s C_{H_2O} \quad (\text{B.20})$$

$$k_{c_3} = A_{c_3} e^{\frac{-E_{c_3}}{T}}$$

Tabla B.2: Parámetros cinéticos del esquema de reacción. Las constantes E_j se refieren a la relación: energía de activación sobre R_g .

Reacción	Parámetros de Reacción	Referencia
Secado	$A_h = 5.13 \times 10^6 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ $E_h = 10573 \text{ (K)}$	Chan y Kelbon 1985
Pirólisis Primaria	$A_{p1} = 6.94 \times 10^7 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ $E_{p1} = 15600 \text{ (K)}$	Ragland y Aerts 1990
Pirólisis Secundaria	$A_{p2} = 4.2 \times 10^6 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ $E_{p2} = 12869 \text{ (K)}$	Liden 1988
Combustión de Alquitán	$A_t = 2.07e5P^{0.3}T \text{ (l}^{0.5}\text{/mol}^{0.5}\text{s)}$ $E_t = 9650$	Siminski 1972
Combustión de CO	$A_{g1} = 10^{12.35} \text{ (l}^{0.75}\text{/mol}^{0.75}\text{s)}$ $E_{g1} = 20130 \text{ (K)}$	Dryer y Glassman 1973
Combustión de H_2	$A_{g2} = 5.714 * T \text{ (l}^{1.2}\text{/mol}^{1.2}\text{s)}$ $E_{g2} = 15600$	Peters 1979
Equilibrio Agua-Gas	$A_{wg} = 2780 \text{ (l/mol s)}$ $E_{wg} = 1500 \text{ (K)}$ $A_e = 0.0265$ $E_e = 3955 \text{ (K)}$	Yoon 1978
Combustión de C	$A_{c1} = 1.08 \times 10^{13}$ $E_{c1} = 5098$	Evans 1977
Gasificación con CO_2	$A_{c2} = 589T \text{ (m/s)}$ $E_{c2} = 26800 \text{ (K)}$	Hoobs 1992
Gasificación con H_2O	$A_{c3} = 5.74T \text{ (m/s)}$ $E_{c3,1} = 15600 \text{ (K)}$	Yoon 1978

Apéndice C

Modelo adimensional

En este apéndice se realiza la adimensionalización del modelo, obteniendo la estructura de los números adimensionales que describen al proceso de gasificación. Para el tratamiento de las ecuaciones se consideran las siguientes variables adimensionales, cuyo valor característico se muestra en la tabla C.1.

$$\begin{aligned}
 C_{s_i} &= \frac{C_{s_i}}{C_{s0}}; C_{g_i} = \frac{C_{g_i}}{C_{g0}}; t = \frac{tU_{s0}}{L_0}; \delta = \frac{z}{L_0} \\
 \mathcal{R} &= \frac{R}{R_0}; \mathcal{u}_s = \frac{U_s}{U_{s0}}; \mathcal{u}_g = \frac{U_g}{U_{s0}}; \mathcal{D}_f = \frac{D_f}{D_{f0}} \\
 x_p &= \frac{x_p}{x_{p0}}; C_{p_s} = \frac{C_{p_s}}{C_{p_{s0}}}; C_{p_g} = \frac{C_{p_g}}{C_{p_{g0}}}; k_{f_s} = \frac{k_{f_s}}{k_{f_{s0}}} \\
 k_{f_g} &= \frac{k_{f_g}}{k_{f_{g0}}}; \mathcal{T}_s = \frac{T_s - T_0}{\Delta T_0}; \mathcal{T}_g = \frac{T_g - T_0}{\Delta T_0}; h_{sg} = \frac{h_{sg}}{h_{sg0}}; \mathcal{A}_p = \frac{A_p}{A_{p0}};
 \end{aligned}$$

Tabla C.1: Variables características del gasificador, calculadas para una operación con flujo de entrada de aire: 7.5 kg/h, flujo de salida de biomasa 0.25 kg/h, temperatura de entrada = 300 K.

Variables características			
ΔT_0	1000 K	L_0	1.5 cm
U_{g0}	0.68 $\frac{m}{s}$	k_{gf0}	1.127 $\frac{W}{mK}$
U_{s0}	2.26 $\frac{mm}{min}$	k_{sf0}	1.75 $\frac{W}{mK}$
C_{g0}	12.59 $\frac{mol}{m^3}$	h_{sg0}	109.98 $\frac{W}{m^2}$
C_{s0}	211 $\frac{kg}{m^3}$	A_{p0}	194 m^{-1}
$C_{p_{g0}}$	32.81 $\frac{J}{molK}$	T_0	300 K
$C_{p_{s0}}$	2500 $\frac{J}{kgK}$		

- *Balance de Materia por componente en la fase sólida :*

$$\frac{\partial C_{s_i}}{\partial t} + \frac{\partial(C_{s_i}u_s)}{\partial \delta} = \sum_{j=1}^n \nu_{ij} Da_j \mathcal{R}_j \quad (C.1)$$

Sujeto a las siguientes condiciones de frontera:

$$u_{s_e} C_{s_e} = u_s C_s, \quad \zeta = 0$$

$$\frac{\partial(u_s C_{s_i})}{\partial \zeta} = 0, \quad \zeta = 1$$

- *Balance de Materia por componente fase gaseosa.*

$$v \frac{\partial C_{g_i}}{\partial t} + \frac{\partial(C_{g_i} u_g)}{\partial \zeta} = \frac{1}{Pe_m} \frac{\partial}{\partial \zeta} \left(\mathcal{D}_f \frac{\partial C_{g_i}}{\partial \zeta} \right) + \sum_{j=1}^n \nu_{ij} Da_j \mathcal{R}_j \quad (C.2)$$

Sujeto a las siguientes condiciones de frontera:

$$u_{g_e} C_{g_i e} + \frac{1}{Pe_m} \mathcal{D}_f \frac{\partial C_{g_i}}{\partial \zeta} \Big|_{\zeta=0} = u_g C_{g_i}, \quad \zeta = 0$$

$$\frac{\partial(u_g C_{g_i})}{\partial \zeta} = 0, \quad \zeta = 1$$

- *Balance de materia total gas*

$$v \frac{\partial C_g}{\partial t} + \frac{\partial(C_g u_g)}{\partial \zeta} = \Delta Da_g \Delta \mathcal{R}_g \quad (C.3)$$

Sujeto a las siguientes condiciones de frontera:

$$u_{g_e} C_{g_e} = u_g C_g, \quad \zeta = 0$$

$$\frac{\partial(u_g C_g)}{\partial \zeta} = 0, \quad \zeta = 1$$

- *Balance de partículas de biomasa en la fase sólida*

$$\frac{\partial x_p}{\partial t} + \frac{\partial(x_p u_s)}{\partial \zeta} = 0 \quad (C.4)$$

Sujeto a las siguientes condiciones de frontera:

$$u_{s_e} x_{p_e} = u_s x_p, \quad \zeta = 0$$

$$\frac{\partial(\mathcal{U}_s x_p)}{\partial \zeta} = 0, \quad \zeta = 1$$

- *Balance de energía de la fase sólida:*

$$\frac{\partial(\mathcal{C}_s \mathcal{C}_p \mathcal{T}_s)}{\partial t} + \frac{\partial(\mathcal{C}_s \mathcal{U}_s \mathcal{C}_p \mathcal{T}_s)}{\partial \zeta} = \frac{1}{Pe_{hs}} \frac{\partial}{\partial \zeta} \left(k_{sf} \frac{\partial \mathcal{T}_s}{\partial \zeta} \right) + \sum_{j=1}^n \delta_{sj} Da_j \mathcal{R}_j - St \mathcal{A}_p h_{sg} (\mathcal{T}_s - \mathcal{T}_g) \quad (\text{C.5})$$

Sujeto a las siguientes condiciones de frontera:

$$\mathcal{U}_{s_e} \mathcal{C}_{p_{s_e}} \mathcal{T}_{s_e} + \frac{1}{Pe_{hs}} k_{sf} \frac{\partial \mathcal{T}_s}{\partial \zeta} \Big|_{\zeta=0} = \mathcal{U}_s \mathcal{C}_{ps} \mathcal{T}_s, \quad \zeta = 0$$

$$\frac{\partial(\mathcal{U}_s \mathcal{C}_p \mathcal{T}_s)}{\partial \zeta} = 0, \quad \zeta = 1$$

- *Balance de energía de la fase gaseosa:*

$$v \frac{\partial(\mathcal{C}_g \mathcal{C}_p \mathcal{T}_g)}{\partial t} + \frac{\partial(\mathcal{C}_g \mathcal{U}_g \mathcal{C}_p \mathcal{T}_g)}{\partial \zeta} = \frac{1}{Pe_{hg}} \frac{\partial}{\partial \zeta} \left(k_{gf} \frac{\partial \mathcal{T}_g}{\partial \zeta} \right) + \sum_{j=1}^n \delta_{gj} Da_j \mathcal{R}_j + St \mathcal{A}_p h_{sg} (\mathcal{T}_s - \mathcal{T}_g) \quad (\text{C.6})$$

Sujeto a las siguientes condiciones de frontera:

$$\mathcal{U}_{g_e} \mathcal{C}_{p_{g_e}} \mathcal{T}_{g_e} + \frac{1}{Pe_{hg}} k_{gf} \frac{\partial \mathcal{T}_g}{\partial \zeta} \Big|_{\zeta=0} = \mathcal{U}_g \mathcal{C}_{pg} \mathcal{T}_g, \quad \zeta = 0$$

$$\frac{\partial(\mathcal{U}_g \mathcal{C}_p \mathcal{T}_g)}{\partial \zeta} = 0, \quad \zeta = 1$$

A partir de la ecuaciones anteriores se identifican los números adimensionales presentados en la tabla C.2, mientras que la tabla C.3 muestra el valor calculado de los números adimensionales utilizados para sustentar las consideraciones del modelo.

Considerando que la temperatura del sólido y del gas son iguales ($\mathcal{T}_s = \mathcal{T}_g = \mathcal{T}$), se desarrolla el modelo adimensional del balance total de energía en el cual se suma el balance del gas y del sólido. En el balance total se considera un término convectivo característico compuesto de la suma de del sólido y del gas. De la misma manera la conductividad efectiva característica se considera como la suma de las conductividades del sólido y del gas. A partir de la ecuación C.7 se define el pecllet global del sistema.

Tabla C.2: Definición de números adimensionales.

Número Adimensional	Expresión	Descripción
Pe_m	$\frac{U_{g0}L_0}{D_{f0}}$	Peclet de masa
Da_{sj}	$\frac{R_{j0}L_0}{(1-\epsilon)U_{s0}C_{sj0}}$	Damkholer de reacciones en fase sólida
Da_{gj}	$\frac{R_{j0}L_0}{\epsilon U_{g0}C_{gj0}}$	Damkholer de reacciones en fase gas
v	$\frac{U_{s0}}{U_{g0}}$	Relación de velocidades del sólido y gas
Pe_{hs}	$\frac{(1-\epsilon)C_{s0}C_{ps0}T_{s0}U_{s0}L_0}{k_{sf0}}$	Peclet de energía de fase sólida
Pe_{hg}	$\frac{\epsilon C_{g0}C_{pg0}T_{g0}U_{g0}L_0}{k_{gf0}}$	Peclet de energía de fase gas
St	$\frac{A_{p0}h_{sg0}L_0}{\epsilon C_{g0}C_{pg0}U_{g0}}$	Stanton
δ_{sj}	$\frac{R_{j0}L_0\Delta H_j}{(1-\epsilon)U_{s0}C_{s0}C_{ps0}T_{s0}}$	Calor de reacción adimensional en el sólido
δ_{gj}	$\frac{R_{j0}L_0\Delta H_j}{(\epsilon)U_{g0}C_{g0}C_{pg0}T_{g0}}$	Calor de reacción adimensional en el gas

$$\begin{aligned}
 & \omega_s \frac{\partial(C_s C_{p_s} \mathcal{T})}{\partial t} + \omega_g v \frac{\partial(C_g C_{p_g} \mathcal{T})}{\partial t} + \dots \\
 & \omega_s \frac{\partial(C_s u_s C_{p_s} \mathcal{T})}{\partial \zeta} + \omega_g \frac{\partial(C_g u_g C_{p_g} \mathcal{T})}{\partial \zeta} = \\
 & \left(\omega_s \frac{1}{Pe_{hs}} + \omega_g \frac{1}{Pe_{hg}} \right) \frac{\partial}{\partial \zeta} \left(k_t \frac{\partial \mathcal{T}}{\partial \zeta} \right) + \dots \\
 & \omega_g \sum_{j=1}^n Dah_{gj} \mathcal{R}_j + \omega_s \sum_{j=1}^n Dah_{sj} \mathcal{R}_j \quad (C.7)
 \end{aligned}$$

Donde:

$$k_t = k_{gf} + k_{sf}$$

$$\omega_s = \frac{1}{1 + \alpha}$$

$$\omega_g = 1 - \omega_s$$

$$\alpha = \frac{\epsilon C_{g0} C_{pg0} U_{g0}}{(1-\epsilon) C_{s0} C_{ps0} U_{s0}}$$

$$\frac{1}{Pe_{ht}} = \omega_s \frac{1}{Pe_{hs}} + \omega_g \frac{1}{Pe_{hg}} \quad (\text{C.8})$$

Tabla C.3: Números adimensionales relevantes para el análisis del modelo.

Números Adimensionales	
Pe_{hs}	0.088
Pe_{hg}	1.93
Pe_{ht}	0.81
v	5.53×10^{-5}
St	2.36