

MODELACIÓN DE LAS REACCIONES DE CONVERSIÓN DE ALQUITRANES
GENERADOS EN LA GASIFICACIÓN DE CASCARILLA DE CAFÉ EN UN
REACTOR SECUNDARIO DE LECHO FIJO Y CALENTAMIENTO INDIRECTO

PAULA NATHALIA BRAVO ALVARADO
VALENTINA VELASCO DURÁN

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ D.C.
2018

MODELACIÓN DE LAS REACCIONES DE CONVERSIÓN DE ALQUITRANES
GENERADOS EN LA GASIFICACIÓN DE CASCARILLA DE CAFÉ EN UN
REACTOR SECUNDARIO DE LECHO FIJO Y CALENTAMIENTO INDIRECTO

PAULA NATHALIA BRAVO ALVARADO
VALENTINA VELASCO DURÁN

Proyecto Integral de Grado para optar el título de:
INGENIERO QUÍMICO

Director:
LIBARDO ENRIQUE MENDOZA GENEY

Codirector:
ANDREA LACHE MUÑOZ
Ingeniera Química

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ D.C.
2018

Nota de aceptación:

Firma del presidente del jurado

Firma del jurado

Firma del jurado

Bogotá D.C febrero 8 del 2018.

DIRECTIVAS DE LA UNIVERSIDAD

Presidente de la Universidad y Rector del claustro

DR. JAIME POSADA DÍAZ

Vicerrector de Desarrollo y Recursos humanos

DR. LUIS JAIME POSADA GARCÍA-PEÑA

Vicerrector Académico y de Posgrados

DRA. ANA JOSEFA HERRERA VARGAS

Secretario General

DR. JUAN CARLOS POSADA GARCÍA-PEÑA

Decano general Facultad de Ingenierías

ING. JULIO CESAR FUENTES ARISMENDI

Director de Investigaciones

ING. ARMANDO FERNÁNDEZ

Director programa Ingeniería Química

Ing. Leonardo de Jesús Herrera Gutiérrez

Las directivas de la Universidad de América, los jurados calificadores y los docentes no son responsables por las ideas y conceptos emitidos en el presente documento. Estos corresponden únicamente a los autores.

Dedicatoria

A nuestros padres y hermanos por su constante apoyo, compromiso y confianza.

Agradecimientos

*A mi familia sobre todo a mis padres por ser el motor de mi vida y su apoyo,
amor y entrega.*

A mis hermanos y a Zara por su constante compañía y apoyo.

*A mi compañera de grado por la paciencia, por la entrega a este proyecto, por la
amistad.*

*Al Dr.-Ing. Libardo Mendoza Geney, director de este proyecto quien nos brindó la
confianza y colaboración para desarrollar el trabajo de grado.*

*A la Ing. Andrea Lache Muñoz, co-directora de este proyecto por su valiosa
colaboración en el desarrollo del trabajo de grado.*

Valentina Velasco Duran

Agradecimientos

Gracias a mi familia sobre todo a mis padres por el apoyo que siempre me han dado, por el gran esfuerzo que han hecho para brindarme siempre lo mejor, quiero que sepan que lo valoro mucho y que agradezco a la vida por contar con ustedes.

A mi hermano por apoyarme y ayudarme a cumplir mis propósitos, ya que siempre me ha animado a demostrar mis habilidades y desarrollar mis talentos.

A mi hermana por ser tan amorosa y comprensiva, por tenerme paciencia, escucharme y aconsejarme cada vez que lo necesitaba. Hasta Max ayudo.

Agradezco a las personas que conocí en la universidad, a aquellos que se convirtieron en mis amigos y me permitieron compartir alegrías y sobre todo experiencias que serán difíciles de olvidar.

A mi compañera de proyecto por comprometerse conmigo a sacar este proyecto adelante, por la dedicación y amistad que me brindo. Por la confianza que me diste.

A los directores de mi tesis por su tiempo y conocimientos que nos brindaron a mí y a mi compañera.

Paula Nathalia Bravo Alvarado

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	25
OBJETIVOS	28
1. MARCO TEÓRICO	29
1.1 BIOMASA	29
1.2 PROCESO DE GASIFICACIÓN	29
1.2.1 Productos de gasificación	31
1.2.1.1 Gas de síntesis	31
1.2.1.2 Carbonizado	32
1.2.1.3 Alquitrán	33
1.3 FORMACIÓN DE ALQUITRANES EN EL PROCESO DE GASIFICACIÓN	34
1.4 REDUCCIÓN DE ALQUITRANES	37
1.4.1 Procesos físicos	37
1.4.1.1 Torres de enfriamiento y depuradores Venturi	38
1.4.1.2 Filtros granulares	38
1.4.2 Procesos químicos	38
1.4.2.1 Craqueo térmico	38
1.4.2.2 Craqueo Catalítico	39
2. DEFINICIÓN DE VARIABLES INFLUYENTES EN EL PROCESO	41
2.1 CONDICIONES OPERACIONALES DEL PROCESO	41
2.1.1 Distribución de productos generados en el proceso de gasificación	41
2.1.2 Caracterización del gas de síntesis	43
2.1.2.1 Condiciones del gas a la salida del gasificador	43
2.1.3 Caracterización de alquitranes	44
2.1.3.1 Contenido de alquitrán	45
2.1.4 Caracterización de los catalizadores	45
2.1.4.1 Carbonizado	46

2.1.4.2 Dolomita	46
2.1.4.3 Olivina	47
2.1.5 Parámetros del proceso	48
2.1.6 Reacciones secundarias de conversión de alquitranes	48
2.1.6.1 Reacciones secundarias homogéneas	49
2.1.6.2 Reacciones secundarias heterogéneas	49
2.2 Procesos de transferencia de calor	50
2.2.1 Transferencia de calor por conducción	50
2.2.1.1 Conductividad térmica	51
2.2.2 Transferencia de calor por convección	51
2.2.3 Transferencia de calor por radiación	52
2.2.4 Conducción en estado estacionario en una dimensión	52
2.2.5 Conducción en estado estacionario –dimensiones múltiples	52
3. MODELACIÓN MATEMÁTICA DE LA REDUCCIÓN DE ALQUITRÁN EN UN REACTOR DE LECHO FIJO Y CALENTAMIENTO INDIRECTO	54
3.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO Y SUPOSICIONES DEL MODELO	54
3.1.1 Ecuaciones de gobierno	57
3.1.1.1 Ecuación de continuidad	58
3.1.1.2. Ecuación de energía	58
3.1.1.3 Resumen de ecuaciones de gobierno	62
3.2 MÉTODO NUMÉRICO: DIFERENCIAS FINITAS	63
3.3 MODELO DE CINÉTICA DE REACCIÓN	64
3.3.1 Ecuación cinética del alquitrán	66
3.4 PROPIEDADES TERMO-FÍSICAS DE TRANSPORTE	67
3.4.1 Densidad de la fase volátil	67
3.4.2 Capacidad calorífica de la fase volátil	67
3.4.3 Conductividad térmica	68
3.4.4 Viscosidad dinámica	69
3.4.5 Coeficiente de transferencia de calor entre la fase gaseosa y sólida	69
3.5 DESARROLLO DEL PROGRAMA	71
4. ANÁLISIS Y RESULTADOS DEL MODELO MATEMÁTICO	75

4.1 PERFIL DE TEMPERATURA	75
4.2 VARIACIÓN DEL TIPO DE ALQUITRÁN	78
4.2.1 Variación del tipo de catalizador	81
4.3 COMPARACIÓN DE LAS TRES ESPECIES DE ALQUITRÁN	84
4.4 COMPARACIÓN DE DATOS EXPERIMENTALES	86
4.4.1 Comparación con trabajo: Abu el-rub	86
4.4.2 Comparación con trabajo: Walter torres & colaboradores	91
4.4.3 Comparación con trabajo: Georgios taralas & colaboradores	93
5. CONCLUSIONES	97
6. RECOMENDACIONES	99
BIBLIOGRAFÍA	100
ANEXOS	105

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Factores influyentes en el proceso de gasificación	30
Tabla 2. Cambio del poder calórico del gas de síntesis debido al aumento de temperatura	31
Tabla 3. Composición de los principales productos gaseosos de la gasificación de biomasa en un lecho fluidizado atmosférico y burbujeante en función del agente gasificante	32
Tabla 4. Fracciones del gas de síntesis obtenido para diferentes biomásas con la prueba de carbonización a baja temperatura	42
Tabla 5. Condiciones experimentales y análisis del gas de síntesis obtenido a partir de cascarilla de café	42
Tabla 6. Composición del gas de síntesis obtenido en el proceso de gasificación de cascarilla de café utilizado como alimentación del reactor a modelar.	43
Tabla 7. Clasificación de alquitranes	44
Tabla 8. Catalizadores y su respectiva conversión	46
Tabla 9. Parámetros cinéticos que describen la descomposición de alquitranes: Reacciones homogéneas y heterogéneas.	64
Tabla 10. Coeficientes de la ecuación del nodo (i,j)	74
Tabla 11. Condiciones experimentales	87

LISTA DE GRÁFICOS

	pág.
Gráfica 1. Cambio de la temperatura con la longitud para el naftaleno con carbonizado como catalizador y temperatura de pared a 927°C.	75
Gráfica 2. Comportamiento de la temperatura del gas a lo largo del reactor, para el naftaleno a diferentes temperaturas de pared con carbonizado como catalizador. En un punto intermedio entre el centro y la pared	77
Gráfica 3. Comportamiento de la temperatura del gas a lo largo del reactor, para el naftaleno a diferentes temperaturas de pared con carbonizado como catalizador. En el centro del reactor	78
Gráfica 4. Comparación de a conversión del naftaleno con respecto al tiempo para diferentes radios del reactor a 927°C como temperatura de pared y carbonizado como catalizador.	79
Gráfica 5. Comparación de a conversión del naftaleno con respecto al tiempo para diferentes radios del reactor a 700°C como temperatura de pared y carbonizado como catalizador.	80
Gráfica 6. Acercamiento del cambio de la conversión del naftaleno con el tiempo, en la interfase entre la zona con y sin catalizador.	80
Gráfica 7. Cambio de la conversión con el tiempo para el naftaleno a 927°C como temperatura de pared y con diferentes catalizadores.	81
Gráfica 8. Acercamiento del cambio de la conversión del naftaleno con el tiempo con diferentes catalizadores.	82
Gráfica 9. Comparación de a conversión del tolueno con respecto al tiempo para catalizadores carbonizado y olivina.	82
Gráfica 10. Acercamiento del cambio de la conversión del tolueno con el tiempo con diferentes catalizadores	83
Gráfica 11. Comparación de a conversión del Benceno con respecto al tiempo para catalizadores carbonizado y dolomita.	84
Gráfica 12. Comparación de a conversión con respecto al tiempo para de cada tipo de alquitrán estudiado.	85
Gráfica 13. Comparación de la concentración de cada tipo de alquitrán con respecto a la concentración de gas variando longitud.	86
Gráfica 14. Conversión de naftaleno respecto a la temperatura, $\tau=0,3s$, $dp=500-800 \mu m$	88
Gráfica 15. Conversión de naftaleno respecto al tiempo de residencia, $dp=1000-1180 \mu m$, $T=750^{\circ}C$.	89
Gráfica 16. Conversión de naftaleno (catalizador carbonizado) respecto a la Temperatura, donde los datos experimentales son a las siguientes condiciones, $\tau =0.3s$, $dp=500-800 \mu m$	89

Gráfica 17. Conversión de naftaleno (Catalizador carbonizado) respecto al tiempo de residencia, donde los datos experimentales son a las siguientes condiciones: $d_p=1000-1180 \mu\text{m}$, $T=750^\circ\text{C}$	90
Gráfica 18. Conversión de Naftaleno respecto a la Temperatura. Eliminación inicial de naftaleno de un combustible sintético en un catalizador de Ni / Al_2O_3 . Combustible composición (vol%): 12% CO, 10% H_2 , 11% CO_2 , 12% H_2O , 5% CH_4 , 0.8% naftaleno, y 0-200 ppm H_2S (como lo indican los números en la leyenda) con balance N_2	92
Gráfica 19. Conversión de Naftaleno respecto a la Temperatura. Donde los datos experimentales consistieron en Eliminación inicial de naftaleno de un combustible sintético en un catalizador de Ni / Al_2O_3 . Combustible composición (vol%): 12% CO, 10% H_2 , 11% CO_2 , 12% H_2O , 5% CH_4 , 0.8% naftaleno, y 0-200 ppm H_2S (como lo indican los números en la leyenda) con balance N_2 .	93
Gráfica 20. Conversión térmica de Tolueno, con energía de activación $356 \pm (5 \text{ kJ mol}^{-1})$.	94
Gráfica 21. Conversión térmica de Tolueno, con energía de activación donde los datos experimentales son $356 \pm (5 \text{ kJ mol}^{-1})$.	95

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Formación de alquitranes de acuerdo con la temperatura del proceso	34
Figura 2. Tipos de gasificador	35
Figura 3. Condiciones del reactor secundario	55
Figura 4. Malla y ubicación de nodos	72
Figura 5. Diagrama de flujo del proceso de modelación.	73

LISTA DE ECUACIONES

	pág.
Ecuación 1. Craqueo	49
Ecuación 2. Reformado con vapor	49
Ecuación 3. Reformado seco	49
Ecuación 4. Hidroreformado o hidrocraqueo	49
Ecuación 5. Oxidación parcial	49
Ecuación 6. Formación de carbonizado	49
Ecuación 7. Transferencia de calor por conducción	51
Ecuación 8. Transferencia de calor por convección	52
Ecuación 9. Ley de Fourier	52
Ecuación 10. Flujo de calor bidimensional para estado estacionario	53
Ecuación 11. Flujo de calor en las direcciones x	53
Ecuación 12. Flujo de calor en las direcciones y	53
Ecuación 13. Ecuación de Ergun	56
Ecuación 14. Ecuación de continuidad	58
Ecuación 15. Ecuación de continuidad con respectivas consideraciones	58
Ecuación 16. Ecuación de energía	59
Ecuación 17. Ecuación para la fase gaseosa zona 1	60
Ecuación 18. Igualdad de la Ecuación de energía de la fase gaseosa zona 1	60
Ecuación 19. Ecuación para la fase gaseosa zona 1 simplificada	60
Ecuación 20. Ecuación para la fase gaseosa zona 1 reorganizada	60
Ecuación 21. Ecuación para la fase gaseosa zona 2	60
Ecuación 22. Igualdad de la Ecuación de energía de la fase gaseosa zona 2	61
Ecuación 23. Ecuación para la fase gaseosa zona 2 simplificada	61
Ecuación 24. Formula de avanzada 1D	64
Ecuación 25. Formula de avanzada 2D	64
Ecuación 26. Cinética de reacción para alquitrán	66
Ecuación 27. Densidad para cada componente	67
Ecuación 28. Densidad fase volátil	67
Ecuación 29. Polinomio de capacidad calorífica	67
Ecuación 30. Polinomio de capacidad calorífica (Joback)	68
Ecuación 31. Capacidad calorífica de la fase volátil	68
Ecuación 32. Polinomio de conductividad térmica por componente	68
Ecuación 33. Relación de interacción descrita por Wilke para el calculo de la conductividad térmica	68
Ecuación 34. Factor de interacción de conductividad térmica	69
Ecuación 35. La viscosidad dinámica de la mezcla de gases	69
Ecuación 36. Factor de interacción de la viscosidad dinámica	69
Ecuación 37. Coeficiente de transferencia de calor entre la fase gaseosa y sólida	69

Ecuación 38. Número de Nusselt para una cama de partículas	70
Ecuación 39. Factor de corrección	70
Ecuación 40. Factor de corrección	70
Ecuación 41. Nusselt promedio para una partícula esférica	70
Ecuación 42. Nusselt promedio para un flujo laminar	70
Ecuación 43. Nusselt promedio para un flujo turbulento	71
Ecuación 44. El número de Reynolds equivalente	71
Ecuación 45. El número de Grashof	71

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Coeficientes de la fase volátil	106
Anexo B. Ecuaciones discretizadas	107
Anexo C. Planteamiento de las ecuaciones para la solución de la ecuación de energía.	109

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolos con letras latinas

SÍMBOLO	TÉRMINO	UNIDAD SI	DEFINICIÓN
A	Área	m^2	$\iint dx dy$
C_{pG}	Capacidad calorífica de la fase volátil	$\frac{Kj}{KgK}$	$\frac{dH}{dT}^P$
C_{pi}	Capacidad calorífica inicial	$\frac{Kj}{KgK}$	Ec.26
C_{tar}	Concentración de alquitrán	$\frac{mol}{m^3}$	Ec.23
D_p	Diámetro de partícula	m	
Ea	Energía de activación	$\frac{Kj}{mol}$	Ec.23
$f_{\varepsilon b}$	Factor de corrección	1	Sección. 3.4.5
Gr	Numero de Grashof	1	
h	Coefficiente de transferencia de calor	$\frac{W}{mK}$	Sección.3.4.5
h_{GP}	Coefficiente de transferencia de calor entre fase sólida y gaseosa	$\frac{W}{mK}$	Sección.3.4.5
K_o	Coefficiente cinético	$\frac{m^3}{Kg h}$	Ec.23
K	Conductividad térmica		Ec.7
L	Largo del reactor	m	Fig.3
M_j, M_i	Masa molar	Kg	Ec.31 & Ec.33

Nu_{EK}	Nusselt para transferencia de calor en una sola partícula	1	Sección 3.4.5
Nu_{GP}	Nusselt para cama de partículas	1	Sección 3.4.5
Nu_{lam}	Nusselt para régimen laminar	1	Sección 3.4.5
Nu_{turb}	Nusselt para régimen turbulento	1	Sección 3.4.5
p	Presión	Pa	DF
Pr	Numero de Prandtl	1	
q	Calor por convección	Kj	Ec.8
Q	Calor por conducción	Kj	1.LT
\dot{q}	Inyección volumétrica	$\frac{m^3}{s}$	Ec.15
R	Radio del reactor	m	Fig.3
R	Constante universal de gases	$\frac{Pa\ m^3}{mol\ K}$	DF
R_B	Constante universal de gases por componente	$\frac{Pa\ m^3}{mol\ K}$	Ec.24
Re_{eq}	Numero de Reynolds modificado	1	Sección 3.4.5
Req	Numero de Reynolds	1	Sección 3.4.5
r_i	Radio interior	m	Ec.9
r_o	Radio exterior	m	Ec.9
r	Longitud radial del reactor	m	

t	Tiempo	s	DF
T	Temperatura	K	DF
T_{∞}	Temperatura del ambiente	K	Ec.8
T_g	Temperatura del gas	K	
T_i	Temperatura inicial	K	
T_{pared}	Temperatura de pared	K	
T_s	Temperatura del solido	K	Ec.21
T_w	Temperatura del fluido	K	Ec.8
$u, v \text{ \& } w$	Velocidad parcial	m/s	Ec.15
V	Velocidad total	m/s	Ec.15
X_i	Fracción molar	1	$\frac{n_j}{n}$
z	LONGITUD AXIAL DEL REACTOR	m	

Símbolos con letras griegas

SÍMBOLO	TÉRMINO	UNIDAD SI	DEFINICIÓN
ε_b	Porosidad del carbonizado	1	Ec.19
η^g	Viscosidad dinámica	$Pa \cdot s$	Ec.32
λ_i	Conductividad térmica	$\frac{W}{mK}$	Ec.29
λ_G	Conductividad térmica	$\frac{W}{mK}$	Ec.30
ρ	Densidad	$\frac{Kg}{m^3}$	$\frac{Masa}{Volumen}$

ρ_i	Densidad inicial	$\frac{Kg}{m^3}$	Ec.24
ρ_G	Densidad de la fase volátil	$\frac{Kg}{m^3}$	Ec.25
τ	Tiempo de residencia	s	
ϕ_{ij}	INTERACCIÓN ENTRE ESPECIES DE LA FASE VOLÁTIL	1	Ec. 31 & Ec.33

Subíndices

SUBÍNDICES	TÉRMINO
∞	Ambiente
Ek	Una sola partícula
g	Gas
G	Fase volátil
Gp	Fase sólida y gaseosa
i	Inicial
j, i	Por cada componente presente en la mezcla
Lam	Régimen laminar
p	Partícula
$pared$	Pared
s	Sólido
Tar	Alquitrán
$Turb$	Régimen turbulento
w	Fluido

Superíndices

SUPERÍNDICES	TÉRMINO
g	gas

Abreviaturas

ABREVIATURAS	TÉRMINO
1LT	Primera ley de la termodinámica
DF	Dimensión fundamental
CFB	Circulating fluidized bed

RESUMEN

El objetivo de este trabajo es el modelamiento de las reacciones de conversión de alquitranes generados en la gasificación de cascarilla de café en un reactor secundario de lecho fijo y calentamiento indirecto. Para llevar a cabo este objetivo en primer lugar se buscaron datos experimentales para las condiciones de entrada en el proceso y de esta forma distinguir la concentración de alquitranes en el gas de síntesis proveniente de la gasificación, se identificaron tres tipos de alquitrán primario (Benceno), secundario (Tolueno) y terciario (Naftaleno). La concentración de entrada se determinó por medio del estudio de las tecnologías de gasificación las cuales son *downdraft*, *updraft* y lecho fluidizado, el rango en el que se manejó la concentración fue de (1-50) g/Nm³. Para la reducción del alquitrán se estudiaron procesos de craqueo catalítico con catalizadores como carbonizado de biomasa, dolomita y craqueo térmico con el objetivo de incrementar las reacciones secundarias en la fase volátil generada. En segundo lugar, se realizaron balances de continuidad y energía por medio de ecuaciones diferenciales para calcular el cambio de propiedades y variables a lo largo del sistema, el balance de momentum no se lleva a cabo debido a la ausencia de fuerzas externas o mecánicas dentro del sistema, dichas ecuaciones diferenciales fueron desarrolladas teniendo en cuenta consideraciones como temperatura constante en la pared del reactor y en el sólido utilizado como catalizador, presión constante, estado estacionario y el proceso no alcanza el equilibrio químico; entre otras consideraciones que afectan el proceso en menor medida y se nombran a largo del estudio realizado. Para la solución de los balances se empleó un algoritmo programado en el software Matlab® y de esta forma encontrar la conversión de alquitrán en el proceso, las conversiones obtenidas fueron para alquitrán primario 94,77%, alquitrán secundario 91,47% y alquitrán terciario 99,9%, esta diferencia respecto al alquitrán terciario es debida a su estructura química ya que es más inestable. Para finalizar, los resultados obtenidos por el modelo fueron comparados con datos experimentales de varios autores, teniendo en cuenta las condiciones experimentales y el tipo de alquitrán seleccionado; ya que las conversiones encontradas presentaban desviaciones pequeñas comparadas con los valores experimentales, fue posible verificar la efectividad del modelo matemático.

Palabras clave: conversión de alquitranes, reducción, craqueo catalítico y térmico, modelación matemática, reacciones secundarias.

INTRODUCCIÓN

La búsqueda de alternativas a los combustibles fósiles se inició a mediados del siglo pasado, con el fin de suplir las necesidades energéticas existentes. Es por esto por lo que se iniciaron diferentes esfuerzos encaminados a desarrollar sistemas de generación de energía que emplearan como materia prima recursos renovables que no fueran susceptibles de agotamiento. Es así como en la segunda guerra mundial el uso de biomasa se inició por las necesidades crecientes de suministro de energía. En países como Francia, Alemania y Suecia se lograron desarrollar algunas técnicas de gasificación para aplicaciones automotrices¹.

Lo anterior conllevó al establecimiento de planes específicos para el desarrollo de tecnologías limpias y de producción de combustibles alternativos, adicionalmente se tomó conciencia acerca de los efectos negativos que se causaban al ambiente originados por el uso de recursos fósiles. Producto de esto, las leyes de control ambiental se han vuelto más estrictas y actualmente existe un seguimiento riguroso de emisiones de gases contaminantes como los precursores de la lluvia ácida (NO_x , SO_x), el material particulado y los gases causantes del efecto invernadero (CO_2 , CH_4 y N_2O). Específicamente el uso de la biomasa como recurso energético no incrementa los niveles de CO_2 en la atmosfera¹.

Según lo anterior cada vez es más evidente la importancia de las energías alternativas, debido a los problemas ambientales que han ocasionado la explotación y uso de combustibles de origen fósil. Una opción que se destaca es la gasificación de biomasa residual, gracias a que los productos obtenidos tienen variedad de aplicaciones. Durante la gasificación de la biomasa se llevan a cabo tres subprocesos: secado, pirolisis y gasificación².

El producto principal de la gasificación es el gas de síntesis, dicho gas puede ser utilizado en la generación de calor, de electricidad por medio de motores y turbinas, como combustible para medios de transporte y como materia prima para la producción de productos químicos³. A pesar de la variedad de usos, su aplicación se puede ver limitada, principalmente cuando se trata de la generación de electricidad, debido a que los motores y turbinas exigen características específicas sobre el contenido del gas de síntesis. Durante el proceso de gasificación también

¹ REED, Thomas B. y DAS, Agua. Handbook of Biomass Downdraft Gasifier Engine Systems. Estados Unidos: Biomass Energy Foundation, 1988.

² GRACIA, Cristina Igado; LABIANO, Francisco Javier Garcia y SANZ, Pilar Gayan. Gasificación De Biomasa En Doble Lecho Fluidizado. Disminución Del Contenido En Alquitranses Mediante El Uso De Fe-Olivina Y Filtros Catalíticos. Universidad de Zaragoza, 2013.

³ FONSECA GONZÁLEZ, Natalia Elizabeth. Estado Del Arte Del Uso Del Gas De Gasificación Termoquímica De Biomasa(GG), En Motores De Combustión Interna Alternativos. E.T.S.I. Industriales (UPM), 2003.

se generan una serie de compuestos hidrocarburos de alto peso molecular llamados alquitranes que pueden representar un inconveniente en aplicaciones energéticas del gas de síntesis. El alto contenido de alquitranes en el gas de síntesis puede ocasionar obstrucciones o taponamientos en las líneas de tuberías de los equipos finales de combustión, originando inconvenientes técnicos, pérdidas en eficiencia y posibles daños irreversibles⁴. Los alquitranes son solubles en agua y de este modo pueden ocasionar problemas en los procesos de remediación de aguas y además compiten por los sitios activos en los catalizadores convirtiéndose en un problema para procesos catalíticos posteriores⁵.

El contenido de alquitranes en el combustible puede llegar a aportar al poder calorífico del gas de síntesis al reducirse los alquitranes a gases ligeros, por lo tanto, es lógico que se pretenda convertir en su totalidad la fracción de alquitranes dentro del gas, además porque permite un funcionamiento más eficiente de los equipos.

La importancia de reducir la fracción de alquitrán en el gas de síntesis es el valor agregado que se le da al gas de síntesis, dado que se incrementa la eficiencia de conversión en la formación de gas; lo cual se logra incrementando las reacciones secundarias y en efecto se incrementa el valor energético del gas de síntesis y permite disminuir los inconvenientes técnicos anteriormente nombrados.

Hay cuatro enfoques básicos para eliminar el alquitrán del productor gas: craqueo térmico, craqueo catalítico, no térmico plasmas y separación física. El equilibrio químico predice la ausencia de compuestos alquitranados bajo condiciones de gasificación. En la práctica, sin embargo, siempre hay algo de alquitrán (compuestos orgánicos condensables) en el producto gaseoso, que disminuye a medida que aumenta la temperatura de gasificación⁶.

El propósito de este proyecto es hacer la modelación matemática de la reducción de alquitranes a través de reacciones secundarias de conversión (craqueo térmico y catalítico), teniendo en cuenta balance de masa y energía, con el respectivo análisis de las cinéticas de reacción de dichas reacciones. Para ello el uso de un reactor secundario del proceso de gasificación, permite estudiar específicamente la reducción de alquitranes en el gas de síntesis caracterizando los procesos que se presentan en función de los parámetros del proceso. Otras características de dicho reactor, es el calentamiento indirecto que también responde al objetivo de minimizar

⁴ WOOLCOCK, Patrick J. y BROWN, Robert C. A review of cleaning technologies for biomass-derived syngas. En: Biomass and Bioenergy. vol. 52, p. 54-84

⁵ LI, Chunshan y SUZUKI, Kenzi. Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification—An overview. En: Renewable and Sustainable Energy Reviews. vol. 13, no. 3, p. 594-604

⁶ GNIELINSKI, Volker. Berechnung mittlerer Wärme- und Stoffübergangskoeffizienten an laminar und turbulent überströmten Einzelkörpern mit Hilfe einer einheitlichen Gleichung. En: Forschung Im Ingenieurwesen. vol. 41, no. 5, p. 145-153

reacciones indeseadas que pueden ocurrir en el interior del reactor, las cuales pueden evitar que la reducción de la fracción de alquitranes sea óptima; lo que no se puede lograr con el calentamiento directo teniendo en cuenta que el combustible utilizado tendrá, como su nombre lo indica, contacto directo con el gas de síntesis y demás contenido del reactor; el uso de lecho fijo también es importante, aunque existen otros tipos de lecho como el lecho fluidizado y de flujo continuo, puede que sean más eficientes pero estos presentan mayor complejidad; en cuanto al catalizador las dos opciones a las que se enfoca el proyecto es la dolomita y el carbonizado que sale del proceso de gasificación y que puede considerarse subproducto de este, las dos opciones son de fácil adquisición por su bajo costo pero no es un indicador de su actividad catalítica.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Modelar las reacciones de conversión de alquitranes generados en la gasificación de cascarilla de café en un reactor secundario de lecho fijo y calentamiento indirecto.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Definir con base en referencias bibliográficas la concentración de los productos volátiles generados en la gasificación de cascarilla de café.
- ✓ Definir las condiciones de operación a las que estará sujeto el reactor secundario durante el proceso de conversión de alquitranes.
- ✓ Modelar por medio de un software el proceso de craqueo catalítico y térmico de alquitranes que permita la determinación de distribución de productos.
- ✓ Realizar una comparación de los resultados teóricos con datos experimentales obtenidos de la bibliografía.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 BIOMASA

La biomasa es una fuente renovable de energía dado que su valor proviene del Sol. A través del proceso de fotosíntesis, la clorofila de las plantas captura su energía, y convierte el dióxido de carbono (CO_2) del aire y el agua del suelo en carbohidratos, para formar la materia orgánica. Cuando estos carbohidratos se queman, regresan a su forma de dióxido de carbono y agua, liberando la energía que contienen. De esta forma, la biomasa funciona como una especie de batería que almacena la energía solar. Como criterio de selección de la materia prima se toma la disposición y cantidades de producción de biomasa residual, para ofrecer alternativas de disposición de los residuos de la producción agroindustrial. Los recursos de biomasa se presentan en diferentes estados físicos que determinan la factibilidad técnica y económica de los procesos de conversión energética que pueden aplicarse a cada tipo en particular⁷.

1.2 PROCESO DE GASIFICACIÓN

“Es la conversión termoquímica de un material orgánico en una mezcla de gas combustible por medio de reacciones químicas propiciadas por la adición de calor y la exposición a agentes de reacción (aire, oxígeno puro, vapor de agua, dióxido de carbono o hidrógeno)”⁸.

Los productos obtenidos de un proceso previo de pirolisis se transforman en un gas combustible de moderado poder calorífico, mediante una serie de reacciones homogéneas (gas-gas) y heterogéneas (carbonizado sólido-gas). Estas reacciones ocurren a una temperatura superior a la del proceso de pirolisis (800 - 1100 °C), en presencia de un agente de gasificación como aire, oxígeno, dióxido de carbono o vapor de agua⁹.

⁷ Clavijo Ortiz, y Gerson David. Formulación Del Modelo Teórico Del Proceso De Gasificación De Biomasa De Un Reactor De Lecho Fijo. Universidad francisco de paula santader ocaña, 2015.

⁸ LILIEDAHL, Truls y SJÖSTRÖM, Krister. Modelling of Char-Gas Reaction Kinetics. 1997. p. 29-370016-2361

⁹ ESTRADA AUGUSTO, Carlos y MENESES ZAPATA, Alberto. Gasificación de biomasa para producción de combustibles de bajo poder calorífico y su utilización en generación de potencia y calor. En: Scientia Et Technica. vol. 2, no. 25, p. 155-159

Los factores que influyen en el proceso de gasificación son las condiciones de operación, agentes de reacción y características de la biomasa, la siguiente tabla muestra los factores que influyen en el proceso.

Tabla 1. Factores influyentes en el proceso de gasificación

Factor influyente	Comentarios
Temperatura	Las reacciones de gasificación vienen determinadas por la cinética química. Temperaturas mayores implican que las condiciones de reactividad aumentan considerablemente y el gas de reacción no alcanza a penetrar en la estructura porosa del carbonizado
Tiempo de residencia	El tiempo de residencia influye en la composición química del gas producido, pues determina el tiempo durante el cual el agente oxidante reacciona con el carbonizado producto de la pirolisis.
Agente oxidante	aire, oxígeno, dióxido de carbono, vapor de agua o una mezcla de estos.

Fuente: TOSCANO, J. A. Formulación del modelo teórico del proceso de gasificación de biomasa en un reactor de lecho fijo.

Cuando un equipo de gasificación se usa en conjunto con un motor de combustión interna, es importante que el motor sea alimentado con un gas lo suficientemente libre de material particulado y alquitranes. Las cantidades tolerables de estas sustancias varían dependiendo de las características del motor. Según la FAO¹⁰ las cantidades promedio tolerables para los motores actuales son:

- ✓ Material particulado: Menor que 50 mg/Nm³ de gas, preferiblemente 5 mg/Nm³.
- ✓ Alquitranes: Menores que 500 mg/Nm³

Es importante resaltar que en las unidades en las que se presenta la concentración de los alquitranes, el N significa que los datos fueron calculados a condiciones normales, es decir a presión atmosférica y temperatura de 273°K, esto para tener mayor claridad y facilidad de comparar los productos gaseosos.

¹⁰ Clavijo Ortiz, y Gerson David. Formulación Del Modelo Teórico Del Proceso De Gasificación De Biomasa De Un Reactor De Lecho Fijo. Universidad francisco de paula santader ocaña, 2015.

1.2.1 Productos de gasificación.

1.2.1.1 Gas de síntesis. “Es una mezcla compuesta en mayor medida por hidrógeno y monóxido de carbono y en menor, por dióxido de carbono y metano. Además, se trata de un producto que permite generar otros combustibles líquidos o aceites del tipo lubricante”¹¹. “El interés en la gasificación de la biomasa surge del hecho de que el H₂ y el CO transportan más del 70% de la energía almacenada en la materia prima de la biomasa”¹². En principio, dependiendo de su composición final, el gas del producto puede quemarse para producir calor, junto con turbinas de gas o pilas de combustible para producir energía eléctrica o para la síntesis de hidrógeno, metanol y combustibles líquidos.

Algunos aspectos operacionales en la gasificación tienen efecto en la producción del gas de síntesis, Rincón¹³ muestra la influencia del recalentamiento del carbonizado utilizado como catalizador, la influencia del tamaño de partículas y la altura de la cama, así como de la temperatura de gasificación y la concentración del agente de reacción. En el caso del precalentamiento en los resultados de Rincon¹³ se muestra que la velocidad de reacción para el carbonizado sin precalentamiento es mayor que para el carbonizado con precalentamiento, esto debido a la desactivación del carbonizado por la pérdida de centros activos para la reacción cuando este es sometido a altas temperaturas. Otro aspecto que tiene un efecto en la velocidad de reacción es la temperatura el cual, tiene una dependencia de acuerdo con la relación exponencial de Arrhenius. La variación de la masa debido a la temperatura mostro que a altas temperatura la reacción ocurre en la dirección que favorece a los productos CO y H₂ es decir que también afecta el poder calorífico del producto; en la Tabla 2 se muestran se muestra la influencia de la temperatura de gasificación en el poder calorífico a condiciones constante durante la gasificación.

Tabla 2. Cambio del poder calórico del gas de síntesis debido al aumento de temperatura

Temperatura °C	750	800	825	850	900
MJ/Nm ³	9,4	8,7	8,1	9,6	10,2

Fuente: GOMEZ,Alexander; KLOSE,Wolfgang y RINCON,Sonia. Pirolisis

¹¹ Clavijo Ortiz, y Gerson David. Formulación Del Modelo Teórico Del Proceso De Gasificación De Biomasa De Un Reactor De Lecho Fijo. Universidad francisco de paula santader ocaña, 2015.

¹² TORRES,Walter; PANSARE,Sourabh S. y GOODWIN JR,James G. Hot gas removal of tars, ammonia, and hydrogen sulfide from biomass gasification gas. En: Catalysis Reviews. vol. 49, no. 4, p. 407-456

¹³ RINCON,Sonia; GOMEZ,Alexander y KLOSE,Wolfgang. Gasificación De Biomasa Residual De Procesamiento Agroindustrial. kassel university press GmbH, 2011.

“El medio de gasificación comúnmente usado es el aire. La gasificación de biomasa con aire produce un gas en el que la relación de concentración de H₂ a CO es cercana a 1 o inferior a 1, lo que es apropiado si el gas se va a utilizar para generación de calor por medio de combustión”¹⁴. Se puede usar vapor o mezclas de vapor y oxígeno como medio de gasificación para cambiar la composición del gas y, por lo tanto, la aplicación final. La tabla 3 muestra el efecto del agente gasificante sobre la composición del gas.

Tabla 3. Composición de los principales productos gaseosos de la gasificación de biomasa en un lecho fluidizado atmosférico y burbujeante en función del agente gasificante

Agente gasificante	Rango de temperatura	Gas producido %					
		H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂	H ₂ O
aire	780-830	5-16	10-22	9-19	2-6	42-62	11-34
Vapor	750-780	38-56	17-32	13-17	7-12	0	52-60
Vapor +O ₂	785-830	14-32	43-52	14-36	6-8	0	38-61

Fuente: TORRES,Walter; PANSARE,Sourabh S. andGOODWIN JR,James G. Hot gas removal of tars, ammonia, and hydrogen sulfide from biomass gasification gas.

1.2.1.2 Carbonizado. “El carbonizado es residuo carbonoso que puede ser utilizado como combustible o para la producción de carbón activado”¹⁵.

La estructura porosa y el área interna superficial afectan las condiciones de reactividad del carbonizado porque determinan las características de acceso del gas de reacción al interior de las partículas, la evacuación de los gases generados y proporcionan el área superficial en la que ocurren las reacciones heterogéneas de gasificación. Esta es determinada por las condiciones de calentamiento durante la pirolisis, principalmente por los efectos conjuntos de la velocidad de calentamiento y la temperatura final del proceso¹⁶.

“El tiempo durante el cual el carbonizado permanece a la temperatura final, tiene influencia en la reactividad de este; durante este tiempo se da un reordenamiento de la estructura del carbonizado, resultando en un alineamiento de las placas planas

¹⁴ TORRES,Walter; PANSARE,Sourabh S. y GOODWIN JR,James G. Hot gas removal of tars, ammonia, and hydrogen sulfide from biomass gasification gas. En: Catalysis Reviews. vol. 49, no. 4, p. 407-456

¹⁵ GARCIA PATIÑO,Harold Jhair. Modelación De La Gasificación De Biomasa En Un Reactor De Lecho Fijo. Bogotá D.C: Universidad Nacional de Colombia, 2011.

¹⁶ Clavijo Ortiz, y Gerson David. Formulación Del Modelo Teórico Del Proceso De Gasificación De Biomasa De Un Reactor De Lecho Fijo. Universidad francisco de paula santader ocaña, 2015.

de carbón. Esto origina un incremento en la reactividad del carbonizado y es conocido como alineamiento térmico”¹⁷.

“Los productos carbonizados, así como bioaceites y gases son generados en el proceso de pirolisis, el cual corresponde a la degradación térmica de la biomasa y sucede de manera anticipada a los demás procesos de transformación termoquímica. A altas temperaturas la fracción condensable y los gases conforman la fase volátil de la pirolisis”¹⁸.

El carbonizado formado durante la pirolisis es un producto carbonoso con una estructura porosa poco desarrollada, ocupada parcialmente por alquitranes condensados durante la carbonización. Por medio de la gasificación se evacua este material y se permite la reacción adicional de la estructura carbonosa. Las condiciones del proceso de carbonización de la biomasa son fundamentales porque determinan la distribución y características de los productos sólidos, líquidos y gaseosos generados¹⁹.

1.2.1.3 Alquitrán. Son compuestos orgánicos condensables de carácter aromático que pueden ser compuestos aromáticos heterocíclicos, hidrocarburos aromáticos ligeros como benceno y tolueno, hidrocarburos poliaromáticos ligeros (PAH de dos a tres anillos) o hidrocarburos poliaromáticos pesados (PAH pesados de más de tres anillos). La formación de estos compuestos depende de la temperatura alcanzada. Los alquitranes, pueden crear problemas de escorificación, polimerización de alquitranes, contaminación de la corriente de purificación o combustión de aerosoles, reduciendo la eficiencia global del proceso de gasificación²⁰.

“Estos problemas pueden requerir de reparaciones o paradas no programadas, las cuales incurriría en un coste asociado. Además, la presencia de alquitrán limita o impide el uso del gas en motores de combustión interna o turbinas de gas para la generación de energía eléctrica”²¹.

“La cantidad y composición de los alquitranes dependen de la biomasa empleada, de las condiciones de operación del reactor y de las reacciones secundarias que

¹⁷ Clavijo Ortiz, y Gerson David. Formulación Del Modelo Teórico Del Proceso De Gasificación De Biomasa De Un Reactor De Lecho Fijo. Universidad francisco de paula santader ocaña, 2015.

¹⁸ RINCON,Sonia; GOMEZ,Alexander y KLOSE,Wolfgang. Gasificación De Biomasa Residual De Procesamiento Agroindustrial. kassel university press GmbH, 2011.

¹⁹ Ibid.

²⁰ LILIEDAHL,Truls y SJÖSTRÖM,Krister. Modelling of Char-Gas Reaction Kinetics. 1997. p. 29-370016-2361

²¹ Ibid.

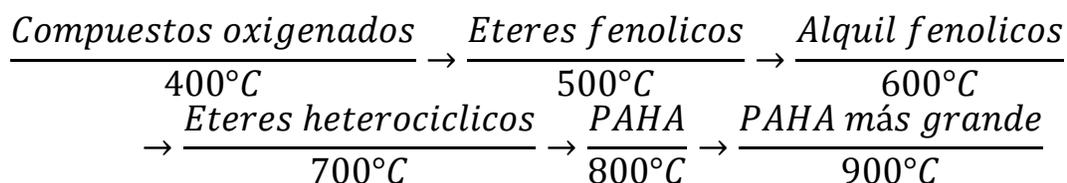
sucedan en el gasificador. Según la temperatura de reacción los alquitranes se clasifican en tres categorías primarios, secundarios y terciarios²².

1.3 FORMACIÓN DE ALQUITRANES EN EL PROCESO DE GASIFICACIÓN

Dentro del gasificador, se llevan a cabo procesos de pirolisis y una serie de reacciones de oxidación, que, dependiendo de variables como la temperatura, tiempo de residencia, el tipo de biomasa, entre otras, puede obtenerse CO Y H₂ como los principales productos, pero también una serie de compuestos orgánicos, entre ellos los alquitranes.

Las temperaturas de operación comúnmente usadas, junto con el tiempo de residencia del gas de biomasa en el gasificador, influyen en la formación de alquitranes, paralelo a este proceso y como una forma de explicar la síntesis de dichos compuestos, se produce la reacción de las olefinas para dar compuestos aromáticos, como lo describe Milne²³ a continuación: La química de hidrocarburos, basada en procesos de radicales libres, se produce en este régimen térmico en el que las olefinas reaccionan para dar compuestos aromáticos. La figura 1 muestra los efectos de las reacciones de las deshidrataciones y descarbonilación en los compuestos orgánicos en los procesos de gasificación hasta llegar a la obtención de los alquitranes más pesados.

Figura 1. Formación de alquitranes de acuerdo con la temperatura del proceso



Fuente: MILNE,Thomas A.; ABATZOGLOU,Nicolas y EVANS,Robert J. Biomass Gasifier" Tars".

La figura 1 muestra los distintos tipos de compuestos predecesores de los alquitranes que se originan bajo los diversos regímenes de reacción, compuestos que como menciona Milne²⁴ son productos primarios de pirólisis que pueden estar

²² Clavijo Ortiz, y Gerson David. Formulación Del Modelo Teórico Del Proceso De Gasificación De Biomasa De Un Reactor De Lecho Fijo. Universidad francisco de paula santader ocaña, 2015.

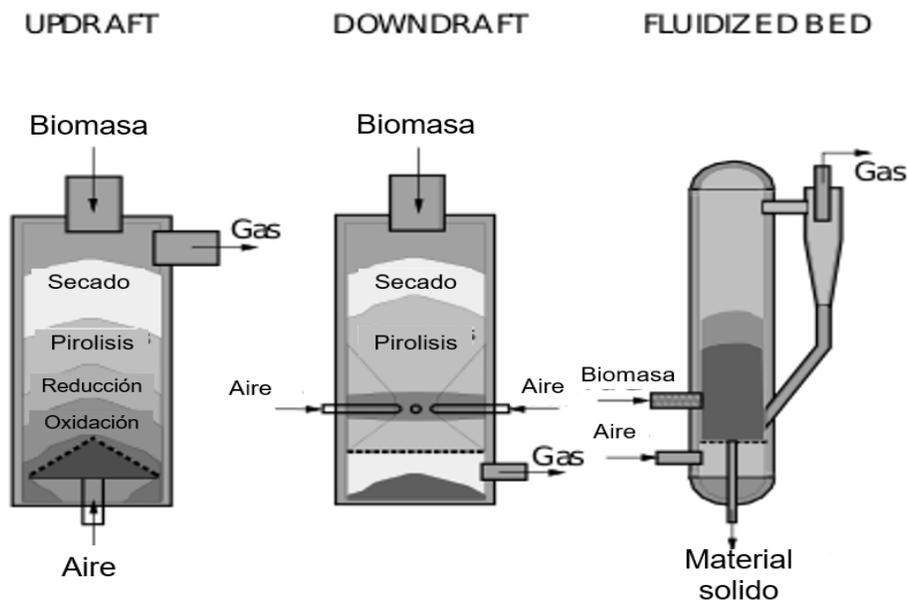
²³ MILNE,Thomas A.; ABATZOGLOU,Nicolas y EVANS,Robert J. Biomass Gasifier" Tars": Their Nature, Formation, and Conversion. National Renewable Energy Laboratory Golden, CO, 1998.

²⁴MILNE,Thomas A.; ABATZOGLOU,Nicolas y EVANS,Robert J. Biomass Gasifier" Tars": Their Nature, Formation, and Conversion. National Renewable Energy Laboratory Golden, CO, 1998.

en el efluente gasificador debido a operaciones a baja temperatura y los hidrocarburos aromáticos polinucleares de alto peso molecular (HAP), que se producen bajo alta severidad de la reacción en fase gaseosa.

Para determinar el contenido de alquitrán es necesario identificar los tipos de gasificador y además el alquitrán dominante y su concentración. En la figura 2 se pueden ver los tipos de gasificador que se analizarán.

Figura 2. Tipos de gasificador



Fuente: GARCIA FERNANDEZ, Luis Eduardo. Obtención De Gas Combustible a Partir De La Gasificación de biomasa en un reactor de lecho fijo.

En el gasificador en contracorriente (*updraft*), la alimentación de la biomasa se hace desde la parte superior del equipo. La alimentación del agente de reacción se hace por la parte inferior del equipo. Esto implica que el sólido y el gas se mueven en el sentido opuesto. El gas obtenido del proceso se evacua por la parte superior del reactor²⁵. Se pueden identificar tres zonas (ver figura 2), las cuales ocurren de forma secuencial.

²⁵ GARCIA FERNANDEZ, Luis Eduardo. Obtención De Gas Combustible a Partir De La Gasificación De Biomasa En Un Reactor De Lecho Fijo. Bogotá, Colombia: Universidad Nacional de Colombia, 2011.

“La primera zona es denominada zona de secado, en donde se produce la eliminación de la humedad contenida en la biomasa, debido a la disposición del equipo el agua liberada sale del sistema sin oportunidad de reaccionar”²⁶.

La segunda zona es la zona de pirolisis, en la cual se inicia la descomposición térmica de la biomasa a temperaturas inferiores a 550 °C, las reacciones de descomposición de la biomasa no son lo bastante rápidas como para alcanzar condiciones de equilibrio, es decir, en el gas pueden existir moléculas orgánicas producidas por fractura de otras mayores, que reaccionan con otros componentes del gas a temperaturas superiores o simplemente se fragmentan nuevamente, en el tiempo de permanencia en la zona, estas moléculas no sufren grados de transformación notable y salen a la zona de secado e incluso al exterior sin sufrir mayores transformaciones. Estos compuestos son los denominados alquitranes, los cuales son una mezcla de compuestos orgánicos, se han identificado alrededor de 230 compuestos²⁷.

La tercera zona es la zona de gasificación, la cual se encuentra a una temperatura superior a 600 °C. En esta zona se producen, las reacciones de oxidación entre la fase sólida proveniente de la pirolisis (carbonizado) y el oxígeno contenido en el agente de reacción (aire, oxígeno puro, vapor de agua o mezcla de gases), las cuales son de naturaleza exotérmica; asimismo se producen las reacciones de reducción entre los alquitranes y gases presentes²⁸.

En el gasificador de corrientes paralelas (*downdraft*), la alimentación de la biomasa se hace desde la parte superior del equipo, esto implica que el sólido y el gas se mueven en el mismo sentido, normalmente de forma descendente. “La alimentación del agente de reacción se hace por la parte superior del equipo o directamente en la zona de gasificación, evacuándose el gas obtenido por la parte inferior del reactor”²⁹. Se pueden identificar tres zonas: secado, pirolisis y gasificación (ver figura 2), las cuales ocurren de forma secuencial.

La gran diferencia respecto al gasificador en a contracorriente, es que en corriente paralela los gases liberados en la etapa de pirolisis han de pasar necesariamente,

²⁶ GARCIA FERNANDEZ, Luis Eduardo. Obtención De Gas Combustible a Partir De La Gasificación De Biomasa En Un Reactor De Lecho Fijo. Bogotá, Colombia: Universidad Nacional de Colombia, 2011.

²⁷ GARCIA FERNANDEZ, Luis Eduardo. Obtención De Gas Combustible a Partir De La Gasificación De Biomasa En Un Reactor De Lecho Fijo. Bogotá, Colombia: Universidad Nacional de Colombia, 2011.

²⁸ Ibid.

²⁹ Ibid.

por la zona de alta temperatura (zona de gasificación), lo que propicia las reacciones de descomposición de los alquitranes.

1.4 REDUCCIÓN DE ALQUITRANES

La reducción de alquitranes, de acuerdo con lo anterior es de gran importancia para poder llegar a niveles de concentración en donde el uso del gas de síntesis no afecte los equipos en donde sea administrado y que esté acorde a las normativas ambientales y al mismo tiempo mejorar la calidad del gas previo al aprovechamiento energético.

Las tecnologías del gas a bajas temperaturas se emplean en la mayoría de las plantas de gasificación existentes ya que se considera una tecnología madura, con eficacia probada y de fácil diseño y aplicación a cada sistema particular. Sin embargo, la limpieza de los gases en caliente ($T > 300^{\circ}\text{C}$) permite una mayor integración con los sistemas catalíticos posteriores para el ajuste de la composición del gas, un mejor balance energético y una mejor economía del proceso, al tiempo que se eliminan los problemas derivados de la gestión de efluentes³⁰. Las tecnologías a bajas temperaturas tratan de procesos físicos y las tecnologías a altas temperaturas son procesos químicos como el craqueo térmico y el craqueo catalítico.

1.4.1 Procesos físicos. “Los ciclos de limpieza de gas húmedo y húmedo seco eliminan el alquitrán utilizando métodos físicos: condensación de "alquitrán" gaseoso, separaciones de mezclas de gas / líquido y filtración de gotitas”³¹.

Los métodos de gas húmedos se aplican con gases a temperaturas de 20 - 60 °C, por lo que no son adecuadas para aplicaciones energéticas ya que involucra pérdidas de eficiencia al tener que enfriar el gas para su limpieza y luego calentarlo para utilizarlo en la generación de energía. La limpieza de baja temperatura se desarrolla fundamentalmente en lavadores, precipitadores electrostáticos en medio húmedo y torres de *spray*³².

“Se han desarrollado métodos alternativos de eliminación de alquitranes en torres de lavado con disolventes orgánicos en combinación con filtro de pre-capas o precipitador húmedo, previo a utilización del gas en calderas y motores. Finalmente

³⁰ RUIZ, E. y SANCHEZ, J. M. Purificación y acondicionamiento del gas de gasificación de biomasa. En: Boletín Del Grupo Español Del Carbón. no. 33, p. 15-19

³¹ MILNE, Thomas A.; ABATZOGLOU, Nicolas y EVANS, Robert J. Biomass Gasifier "Tars": Their Nature, Formation, and Conversion. National Renewable Energy Laboratory Golden, CO, 1998.

³² ARTEAGA PEREZ, Luis Ernesto, et al. Gasificación de biomasa para la producción sostenible de energía. Revisión de las tecnologías y barreras para su aplicación. En: Afinidad. vol. 72, no. 570,

es necesaria una etapa de purificación del gas para eliminación de gases ácidos (H₂S y/o CO₂) por absorción³³. La adsorción, la separación criogénica y la tecnología de membranas también pueden emplearse como alternativas a la absorción en la separación de gases ácidos a bajas temperaturas; algunas tecnologías se presentan a continuación.

1.4.1.1 Torres de enfriamiento y depuradores Venturi. “Las torres de enfriamiento / depuración se usan generalmente después de los ciclones como las primeras unidades de depuración húmedas. Todos los componentes de "alquitrán pesado" se condensan allí. Sin embargo, las gotas de alquitrán son arrastradas por el flujo de gas, lo que hace que la eliminación de alquitrán sea bastante ineficaz”³⁴.

1.4.1.2 Filtros granulares. “Los filtros granulares se pueden usar para la filtración de gases fríos y calientes. Los lechos inorgánicos, que generalmente consisten en arena de sílice o alúmina, se utilizan como medios de filtración de impacto o superficie. Las configuraciones de lecho granular estático y móvil se han utilizado o están en desarrollo”³⁵.

1.4.2 Procesos químicos. Estos métodos se aplican tanto en primarios (in-situ) como secundarios (post-gasificador) para la eliminación de alquitrán, dependiendo del tipo de gasificador y la aplicación prevista del producto gaseoso. Las medidas primarias de limpieza están limitadas a craqueo térmico y catalítico, y enfoques de uso tales como altas temperaturas, alimentación de oxígeno en lugar de aire o cama de diferentes materiales. Los gasificadores que usan estos métodos pueden lograr concentraciones tan bajas de alquitrán como 50 mg/m³, que es suficiente para aplicaciones robustas como la combustión directa³⁶.

1.4.2.1 Craqueo térmico. “El craqueo se presenta como un método de reducción de alquitrán por limpieza de gas caliente (HGC) en donde se puede hacer uso de la temperatura o de catalizadores, pero su propósito de conversión de alquitrán pesados a gases volátiles ligeros es el mismo”³⁷.

³³ RUIZ,E. y SANCHEZ,J. M. Purificación y acondicionamiento del gas de gasificación de biomasa. En: Boletín Del Grupo Español Del Carbón. no. 33, p. 15-19

³⁴ MILNE,Thomas A.; ABATZOGLOU,Nicolas y EVANS,Robert J. Biomass Gasifier" Tars": Their Nature, Formation, and Conversion. National Renewable Energy Laboratory Golden, CO, 1998.

³⁵ Ibid.

³⁶ BRANDT,Peder; LARSEN,Elfinn y HENRIKSEN,Ulrik. High tar reduction in a two-stage gasifier. En: Energy & Fuels. vol. 14, no. 4, p. 816-819

³⁷ WOOLCOCK,Patrick J. y BROWN,Robert C. A review of cleaning technologies for biomass-derived syngas. En: Biomass and Bioenergy. vol. 52, p. 54-84

“Es un proceso de conversión térmica en donde se utilizan altas temperaturas para descomponer los alquitranes contenidos en el gas proveniente de un proceso termoquímico en gases más livianos, no condensables y vapor de agua”³⁸. Según Woolcock³⁹, normalmente se emplean temperaturas entre 1100 °C y 1300 °C, con temperaturas más bajas que requieren tiempos de residencia más largos para el craqueo eficaz.

Se pueden generar altas temperaturas para el craqueo térmico en una variedad de formas. Gasificadores de alta temperatura están destinados para operar en condiciones que promuevan la descomposición del alquitran. Los gasificadores de baja temperatura son conocidos por producir un exceso de alquitran emisiones, que se pueden reducir elevando la temperatura del flujo de gas del producto a través de la adición de una pequeña cantidad de aire o de oxígeno puro corriente abajo del gasificador⁴⁰.

La reducción de alquitran en gasificadores de baja temperatura también puede ser logrado utilizando intercambiadores de calor que calientan indirectamente la corriente de gas usando superficies calientes⁴¹. Las diferentes rutas para lograr craqueo térmico en gasificadores incluyen: aumentar el tiempo de residencia de los medios, contacto directo de los medios de gasificación con una superficie independiente caliente, u oxidación parcial de los medios de gasificación con aire u oxígeno a temperaturas más altas⁴².

“El craqueo térmico puede reducir los niveles de alquitran en más de un factor de 80 dependiendo de las concentraciones iniciales de alquitran”⁴³. “La concentración de alquitran incluso se ha reducido hasta 15 mg/m³ a 1290 ° C, que es tolerado por muchos motores de combustión”⁴⁴.

1.4.2.2 Craqueo Catalítico. El craqueo catalítico consiste en poner en contacto los gases con alto contenido de alquitranes con una gente catalizador, para convertir

³⁸ Emery Genes y Eder José. Destilación Secundaria De Alquitranes Generados En La Gasificacin De Cuesco De Palma Africana. Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín, 2014.

³⁹ WOOLCOCK. Op.Cit.

⁴⁰ DAYTON,D. Review of the Literature on Catalytic Biomass Tar Destruction: Milestone Completion Report. National Renewable Energy Lab., Golden, CO (US), 2002.

⁴¹ BRIDGWATER,A. V. The Technical and Economic Feasibility of Biomass Gasification for Power Generation. 1995. p. 631-6530016-2361

⁴² TORRES,Walter; PANSARE,Sourabh S. y GOODWIN JR,James G. Hot gas removal of tars, ammonia, and hydrogen sulfide from biomass gasification gas. En: Catalysis Reviews. vol. 49, no. 4, p. 407-456

⁴³ BRANDT,Peder; LARSEN,Elfinn y HENRIKSEN,Ulrik. High tar reduction in a two-stage gasifier. En: Energy & Fuels. vol. 14, no. 4, p. 816-819

⁴⁴ BRANDT,Peder y HENRIKSEN,Ulrik Birk. 1st World Conference and Exhibition on Biomass for Energy and Industry. 2000.

los alquitranes pesados en gases no condensables más livianos. Según Woolcock⁴⁵, el craqueo catalítico se produce a temperaturas más bajas que el craqueo térmico reduciendo la energía de activación para descomponer los compuestos de alquitrán. Emery⁴⁶ menciona que el catalizador puede ser usado *in situ* en el reactor de gasificación o en un reactor posterior.

“Por otro lado, los catalizadores presentan desafíos operacionales debido a las reducciones en la actividad del catalizador, que típicamente implica envenenamiento, fragmentación o deposición de carbono.

El envenenamiento del catalizador ocurre cuando las moléculas contaminantes de la corriente de gas se adsorben irreversiblemente en los sitios activos del catalizador”⁴⁷. El carbono se presenta como un veneno para los catalizadores el cual es absorbido en los sitios activos, este fenómeno es conocido como coquización y trae como consecuencia la deshidratación o descarboxilación a carbono sólido fino, que se acumula y contamina el catalizador. Estos problemas afectan la velocidad con la que el alquitrán es descompuesto, y aunque son aspectos importantes el modelamiento no los tendrá en cuenta debido a los tiempos de apenas segundos en los que se espera operar el reactor. Es importante destacar que es posible aumentar la durabilidad del catalizador con la optimización de las condiciones operativas, tales como temperaturas, presiones o composiciones de alimentación, puede promover la formación de productos deseados en lugar de coque⁴⁸.

En el siguiente capítulo se abarcarán las definiciones de las variables influyentes en el proceso como lo son condiciones del proceso, distribución de productos, caracterización del gas de síntesis y alquitranes con el objetivo de encontrar las variables óptimas para llevar a cabo el proyecto con sus respectivas consideraciones.

⁴⁵ WOOLCOCK,Patrick J. y BROWN,Robert C. A review of cleaning technologies for biomass-derived syngas. En: Biomass and Bioenergy. vol. 52, p. 54-84

⁴⁶ Emery Genes y Eder José. Destilación Secundaria De Alquitranes Generados En La Gasificación De Cuesco De Palma Africana. Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín, 2014.

⁴⁷ BRANDT,Peder y HENRIKSEN,Ulrik Birk. O p.Cit.

⁴⁸ WOOLCOCK,Patrick J. Op.Cit.

2. DEFINICIÓN DE VARIABLES INFLUYENTES EN EL PROCESO

Las variables influyentes en el proyecto y las condiciones de operación en las cuales se llevó a cabo, son el primer paso para el desarrollo y elaboración del modelo. La composición con la cual se extrae el gas de síntesis del proceso de gasificación es establecida por medio de la distribución de productos generados en la gasificación de cascarilla de café; esta fase volátil también es caracterizada, al igual que el alquitrán y el catalizador. A partir de lo anterior se establece los parámetros de proceso y reacciones secundarias de conversión de alquitranes.

Otro factor influyente en el proceso es la transferencia de calor por convección y conducción las cuales fueron estudiadas para determinar el efecto influyente en el proceso.

2.1 CONDICIONES OPERACIONALES DEL PROCESO

2.1.1 Distribución de productos generados en el proceso de gasificación. “El proceso de gasificación de la biomasa implica un conjunto de reacciones químicas complejas que conducen a la formación de tres fracciones: el gas de síntesis, las cenizas y los condensados. La fracción más importante, está constituida por gases ligeros, CO, H₂, CH₄, CO₂ y N₂”⁴⁹.

Las fracciones del gas son determinadas por el procedimiento que establece la norma internacional ISO 647, una prueba de destilación a baja temperatura que permite la comparación de las fracciones que se pueden obtener con diferentes tipos de combustibles, sometidos a un proceso de carbonización a baja temperatura. En la tabla 4 se muestran los resultados obtenidos con la prueba por Gómez⁵⁰ para la cascarilla de café como biomasa, aunque en la prueba no se realiza el proceso de gasificación si no en su lugar el de pirólisis, los resultados brindan información de los mayores porcentajes de alquitranes que se pueden presentar debido a que es en el proceso de pirólisis donde se producen.

⁴⁹ COUTO, Nuno, et al. Experimental and Numerical Analysis of Coffee Husks Biomass Gasification in a Fluidized Bed Reactor. 2013. p. 591-595 1876-6102

⁵⁰ GOMEZ, Alexander; KLOSE, Wolfgang y RINCON, Sonia. Pirólisis. Bogotá, Colombia: kassel university press GmbH, Universidad Nacional de Colombia, 2008. p. 195

Tabla 4. Fracciones del gas de síntesis obtenido para diferentes biomásas con la prueba de carbonización a baja temperatura

	Carbonizado %	Alquitranes %	Agua %	Gas %
Cascarilla de café	29.69	22.40	28.36	19.53

Fuente: GOMEZ,Alexander; KLOSE,Wolfgang y RINCON,Sonia. Pirólisis

La composición de la fracción de gas que se obtiene a partir de cascarilla de café es obtenida a partir de un trabajo experimental y teórico desarrollado por Ismail et al⁵¹, donde experimenta con diferentes condiciones de operación en un reactor de lecho fluidizado el cual usa aire como agente gasificante, con flujo *updraft* perpendicular al lecho, el material utilizado para este último es carbonato cálcico de magnesio $\text{CaMg}(\text{CO}_3)$ y el material utilizado como biomasa es cascarilla de café. Las composiciones de las corridas ejecutadas por Ismail et al son mostradas en la Tabla 5.

Tabla 5. Condiciones experimentales y análisis del gas de síntesis obtenido a partir de cascarilla de café

	Cascarilla de café		
	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3
Condiciones experimentales			
Temperatura (°C)	815	790	790
Entrada de biomasa (kg/h)	28	28	41
Velocidad de flujo de aire (Nm^3/h)	75	72	80
Radio equivalente (-)	0,6	0,57	0,44
Velocidad de flujo del gas de síntesis (Nm^3/h)			
Fracción del gas (base seca)			
H_2	12,4	7,6	7,5
CO	11,4	11,1	10,6
CH_4	1,6	2,4	2,4
CO_2	18,7	17	18,5
N_2	52,3	54,2	55,2
Gas de síntesis HHV			
MJ/Nm^3	3,34	3,2	3,07
Eficiencia de gasificación	0,6	0,47	0,42

Fuente: SMAIL,Tamer M., et al. Eulerian – Eulerian CFD Model on Fluidized Bed Gasifier using Coffee Husks as Fuel.

⁵¹ ISMAIL,Tamer M., et al. Eulerian – Eulerian CFD Model on Fluidized Bed Gasifier using Coffee Husks as Fuel. 2016. p. 1391-14021359-4311

A partir de la comparación de las composiciones obtenidas con las diferentes condiciones de operación, se establece la composición del gas de síntesis que será utilizada en el modelo matemático a desarrollar es decir la composición de entrada al reactor, la cual corresponde a la media de los valores obtenidos en la referencia, esta se presenta en la tabla 6.

Tabla 6. Composición del gas de síntesis obtenido en el proceso de gasificación de cascarilla de café utilizado como alimentación del reactor a modelar.

Fracción de gas (base seca)	
H₂	9,2
CO	14
CH₄	4,1
CO₂	18,1
N₂	53,9

Fuente: SMAIL, Tamer M., et al. Eulerian – Eulerian CFD Model on Fluidized Bed Gasifier using Coffee Husks as Fuel.

2.1.2 Caracterización del gas de síntesis. El gas de síntesis obtenido como producto en el proceso de gasificación, cuenta con características que varían dependiendo de factores tales como el tipo de tecnología del gasificador, la biomasa seleccionada como materia prima, las condiciones de operación del reactor, entre otras que no afectan de manera significativa las características de dicho gas, así como concluyeron Milne, Abatzoglou y Evans⁵²: La cantidad de alquitrán, sin mencionar la composición química del alquitrán de un gasificador dado, también son función de la distribución del tamaño de partícula de alimento, la atmósfera gaseosa (O₂, vapor), la geometría del lecho y el método de extracción y análisis de alquitrán.

2.1.2.1 Condiciones del gas a la salida del gasificador. “Una condición del proceso gasificación tiene como objetivo producir mayores porcentajes de gases combustibles de H₂, CO y CH₄”⁵³; es por esta razón que los gases y sólidos que se generan del proceso, lo hacen a una temperatura muy alta, cercana a los 700° C⁵⁴. “En la formación de alquitranes se presenta un máximo en función de la temperatura, que corresponde con la temperatura a la cual se considera que la

⁵² MILNE, Thomas A.; ABATZOGLOU, Nicolas y EVANS, Robert J. Biomass Gasifier "Tars": Their Nature, Formation, and Conversion. National Renewable Energy Laboratory Golden, CO, 1998.

⁵³ WILSON, Lugano, et al. Coffee Husks Gasification using High Temperature Air/Steam Agent. 2010. p. 1330-13370378-3820

⁵⁴ ARENAS CASTELLANOS, Daniel. Propuesta De Diseño De Un Proceso Para La Generación De Energía Eléctrica a Partir De Los Residuos De La Producción De Café. PONTIFICIA UNIVERSIDAD JAVERIANA, 2009.

biomasa se ha degradado totalmente, aproximadamente 550 °C⁵⁵. Teniendo en cuenta lo anterior y las pérdidas de calor que se producen en el paso del equipo de gasificación al de reducción de alquitranes, consideraremos una temperatura inicial de 377 °C.

2.1.3 Caracterización de alquitranes. El alquitrán se clasifica a menudo según las condiciones operacionales en la que se genera como alquitrán primario, secundario y terciario. Los alquitranes primarios han sido identificados como compuestos principalmente compuestos oxigenados. Los alquitranes secundarios comprenden compuestos fenólicos y olefinas; mientras que los alquitranes terciarios consisten en compuestos aromáticos complejos. Como parte de los alquitranes terciarios, se encuentran aromáticos como los hidrocarburos poliaromáticos complejos (PAH's)⁵⁶.

La tabla 7 muestra los alquitranes primario, secundario y terciario con su respectiva temperatura de reacción en la que se forman.

Tabla 7. Clasificación de alquitranes

Categoría	Temperatura de formación (°C)	Constituyentes
Primario	400-600	Compuestos oxigenados, esteres fenólicos
Secundario	600-800	Alquil fenólicos, Esteres heterocíclicos
Terciario	800-1000	PAH,PAH más grande

Fuente: KLEIN,Alexander. Gasification: an alternative process for energy recovery and disposal of municipal solid wastes.

Los alquitranes primarios son oxigenados mixtos y se obtienen en el proceso de pirólisis. A medida que la gasificación se lleva a cabo a temperaturas más altas, los productos primarios se descomponen térmicamente a cantidades menores de productos secundarios y terciarios y una mayor cantidad de gases ligeros. Los terciarios son los más estables y difíciles de craquear catalíticamente. Siempre que haya una adecuada mezcla de gases, los alquitranes primarios y terciarios son mutuamente excluyentes en el gas producto⁵⁷.

⁵⁵ ORTIZ,W. Modelación De La Pirólisis De Biomasa Con Base En Experimentación En Termobalanza. Bogota, Colombia: Universidad Nacional de Colombia, 2004.

⁵⁶ FONT PALMA,Carolina. Modelling of Tar Formation and Evolution for Biomass Gasification: A Review. 2013. p. 129-1410306-2619

⁵⁷ MILNE,Thomas A.; ABATZOGLOU,Nicolas y EVANS,Robert J. Biomass Gasifier" Tars": Their Nature, Formation, and Conversion. National Renewable Energy Laboratory Golden, CO, 1998.

En este proyecto se evalúa una especie clave de cada tipo de alquitrán: el benceno en el caso de los alquitranes primarios, el tolueno y naftaleno para los alquitranes secundarios y terciarios respectivamente. La selección de los compuestos se basa en que estos hidrocarburos representan cerca del 70-80 % de la composición de alquitranes para una variedad heterogénea de materias primas y por tanto se tiene alta disponibilidad de información y su relación con la cascarilla de café y catalizadores de frecuente uso en la reducción de alquitranes.

2.1.3.1 Contenido de alquitrán. “La carga de alquitrán en los gases de los gasificadores *updraft*, con un valor medio de aproximadamente 50 g / Nm³, es más alta que en cualquier otro gasificador. Las camas fluidizadas y las CFB tienen una carga media de alquitrán de aproximadamente 10 g / Nm³. Los gasificadores *Downdraft*, producen los gases más limpios con una carga de alquitrán típicamente inferior a 1 g / Nm³”⁵⁸.

Con base a lo anterior, se establece un rango de selección que abarca desde 50 g/ Nm³ hasta 1g/Nm³ de carga de alquitrán, el cual también depende de los resultados teóricos del contenido de alquitrán generado en la gasificación de cascarilla de café. Donde el N de las unidades, como se mencionó con anterioridad, indica que son resultados normalizados a condiciones de operación de presión de 1 atm y temperatura de 0°C, esto con el fin de tener un valor general ya que los tipos de reactores pueden ser operados con diferentes condiciones.

2.1.4 Caracterización de los catalizadores. “Las operaciones de craqueo térmico se han perfeccionado con el empleo de catalizadores que han permitido disminuir las temperaturas”⁵⁹. La conversión catalítica del alquitrán es un enfoque técnico y económicamente interesante para la limpieza de gas. Tiene el potencial de aumentar las eficiencias de conversión, al tiempo que elimina la necesidad de recolección y eliminación de alquitranes⁶⁰. Debido a las buenas eficiencias resulta interesante identificar diferencias entre el uso de un catalizador con otro, especialmente del carbonizado el cual presenta mayor interés por ser un subproducto de la gasificación, pero sus características como la porosidad lo hacen aplicable como catalizador.

“Hasta la fecha se han probado numerosos compuestos con actividad para la eliminación de alquitranes, rocas calcinadas, dolomitas, olivinas, catalizadores a

⁵⁸ MILNE, Thomas A.; ABATZOGLOU, Nicolas y EVANS, Robert J. Biomass Gasifier "Tars": Their Nature, Formation, and Conversion. National Renewable Energy Laboratory Golden, CO, 1998.

⁵⁹ ORTUO, ngel Vian. Introduccion a La Qumica Industrial. Revert, 1998.

⁶⁰ EL-RUB, Abu y KAMEL, Ziad Yousef. Biomass Char as an in-Situ Catalyst for Tar Removal in Gasification Systems. University of Twente, 2008.

base de hierro y níquel, y carbones”⁶¹. La dolomita y la olivina presentan grandes conversiones como se muestra en la tabla 8, además son los catalizadores que presentan mayor investigación en la descomposición de alquitranes y por esto son los catalizadores usados para comparar con el carbonizado el efecto sobre la reducción de alquitranes.

Tabla 8. Catalizadores y su respectiva conversión

Catalizador	Temperatura	Conversión
Dolomita	650-923°C	43- 95%
Olivina	800-900°C	75- 98%

Fuente: ARTEAGA PEREZ, Luis Ernesto, et al. Gasificación de biomasa para la producción sostenible de energía. Revisión de las tecnologías y barreras para su aplicación.

2.1.4.1 Carbonizado. “El carbonizado se ha combinado con técnicas de destrucción térmica para mejorar la conversión catalítica de alquitrán”⁶². La absorción de álcali, contaminantes de azufre y partículas finas también han sido investigadas. Cuando el sólido está impregnado con hierro; también se ha demostrado significativamente la actividad de cambio de agua-gas a temperaturas bajas como 300°C. Todavía queda un obstáculo para determinar el mejor enfoque para utilizar carbonizado generado *in situ*⁶³.

2.1.4.2 Dolomita. “Es un mineral compuesto de carbonato de calcio y magnesio [CaMg(CO₃)₂]. Se produce una sustitución por intercambio iónico del calcio por magnesio en la roca caliza (CaCO₃)”⁶⁴.

La dolomita es un importante mineral de rocas sedimentarias y metamórficas, encontrado como mineral principal de las rocas llamadas dolomías y metadolomías, así como mineral importante en limolitas y mármoles donde la calcita es el principal mineral presente. También aparecen depósitos de dolomita en vetas hidrotermales,

⁶¹ ARTEAGA PEREZ, Luis Ernesto, et al. Gasificación de biomasa para la producción sostenible de energía. Revisión de las tecnologías y barreras para su aplicación. En: Afinidad. vol. 72, no. 570,

⁶² BRANDT, Peder; LARSEN, Elfinn y HENRIKSEN, Ulrik. High tar reduction in a two-stage gasifier. En: Energy & Fuels. vol. 14, no. 4, p. 816-819

⁶³ YU J, FJ, MCKENXIE Tian. Char-supported nano iron catalyst for water-gas-shift reaction-hydrogen production from coal/biomass gasification. Process Saf Environ Prot, 2006.

⁶⁴ LINNE, Carl von. Systema Naturae Per Regna Tria Naturae Secundum Classes, Ordines, Genera, Species, ... Impensis Georg. Emanuel Beer, 1788.

formando cristales que rellenan cavidades. Se ha encontrado también en serpentinitas y rocas similares⁶⁵.

Una de las características más usada es la de catalizador. El empleo de este catalizador en estos procesos introduce una serie de mejoras: aumenta la cantidad de gases mediante el craqueo de los residuos líquidos y parte de los sólidos resultantes de la gasificación incompleta⁶⁶.

Según un estudio realizado por W.Diano⁶⁷ y otros en su artículo titulado “Dolomita como catalizador para la gasificación de biomasa”; caracterizo dos tipos de catalizadores dolomita calcinada y dolomita calcinada impregnada con sales de níquel. Para la caracterización determino en contenido de calcio y magnesio en dolomita y el contenido de níquel en la dolomita descarbonatada impregnada, mediante espectroscopia de absorción atómica. A partir de este trabajo se concluyó que:

Por encima de los 800°C y con una atmosfera pobre en CO₂, La dolomita está totalmente descarbonatada. Como catalizador presentara su máxima actividad por encima de dicha temperatura. Por debajo de esta, es posible la existencia de formas carbonatadas en función de la proporción de CO₂ presente en la corriente gaseosa y con ello de un descenso en su actividad catalítica. Para finalizar ellos concluyeron en el uso de la dolomita calcinada permite la transformación de la madera en un gas de alto poder calorífico, apto para ser usado como combustible, determinándose que a 900°C disminuyen considerablemente los productos sólidos y líquidos de la pirolisis.

2.1.4.3 Olivina. “Olivina consiste principalmente en un mineral de silicato en el que los cationes de magnesio y hierro están incrustados en los tetraedros de silicato; abunda en muchas ubicaciones geográficas”⁶⁸.

La olivina es un mineral natural, es un catalizador muy atractivo para los gasificadores de biomasa de lecho fluidizado, ya que muestra una alta resistencia a la atrición. Un método simple de pretratamiento de olivina puede mejorar la actividad

⁶⁵ SAUSSURE,N-T de. Analyse de la dolomie par M. de Saussure le fils. En: J.Phys.XL (179). p. 161-173

⁶⁶ W.DIANO, J.BUSSI,J.CASTIGLIONI,A.CAPOTE y A.SPINELLI.Dolomita como catalizador para la gasificación de biomasa. Montevideo,Uruguay, 1998.

⁶⁷ Ibid.

⁶⁸ RAPAGNA,S., et al. Steam-gasification of biomass in a fluidised-bed of olivine particles. En: Biomass and Bioenergy. vol. 19, no. 3, p. 187-197

catalítica de olivina significativamente⁶⁹. “La olivina tiene una temperatura óptima de trabajo menor y es más estable estructuralmente que la dolomita”⁷⁰.

Rapagna y colaboradores⁷¹ han encontrado que la actividad de reformado de alquitrán de la olivina es comparable a la dolomita calcinada. En comparación con la dolomita, las investigaciones de olivina son relativamente pocas. En la investigación del uso de óxidos no metálicos como soporte catalítico o utilizándolos directamente como catalizadores primarios en la gasificación de biomasa, se necesitan los datos fundamentales del catalizador para la gasificación de biomasa específica y también la comparación directa de dolomita y olivina, que son relativamente inaccesibles en la literatura.

2.1.5 Parámetros del proceso. “La limpieza con gas caliente se ha usado para describir aplicaciones en un amplio rango de condiciones desde tan bajas como 400 °C hasta más de 1300 °C”⁷². En este sentido se evaluaron diferentes temperaturas para establecerse como temperatura de pared en el reactor, teniendo en cuenta que la descomposición de alquitranes se efectúa bajo ciertas condiciones de reacción y dependiendo del catalizador a 700°C⁷³, las temperaturas elegidas fueron 700, 927 y 1200 °C. La forma en que se llega a altas temperaturas en la pared es por calentamiento indirecto es decir que la única entrada al sistema de reacción es el gas de síntesis, disminuyendo así la posibilidad de reacciones distintas al craqueo.

2.1.6 Reacciones secundarias de conversión de alquitranes. El craqueo de alquitranes consiste en reacciones en las que las moléculas orgánicas complejas o hidrocarburos pesados se descomponen en moléculas más simples, por la ruptura de los enlaces carbono-carbono. A partir de este tipo de reacciones se logra obtener gases livianos permanentes a partir de la descomposición de alquitranes generados en la pirólisis y/o gasificación de biomasa. Las reacciones de oxidación parcial de alquitranes se presentan cuando se adiciona un agente oxidante en la fase volátil, ya sea oxígeno, vapor de agua (reacciones de reformado con vapor) y dióxido de

⁶⁹ DEVI, Lopamudra; PTASINSKI, Krzysztof J. y JANSSEN, Frans JJG. Decomposition of naphthalene as a biomass tar over pretreated olivine: effect of gas composition, kinetic approach, and reaction scheme. En: *Industrial & Engineering Chemistry Research*. vol. 44, no. 24, p. 9096-9104

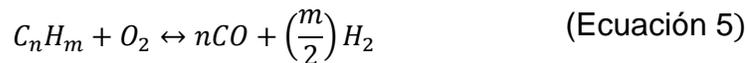
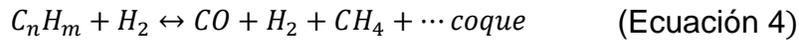
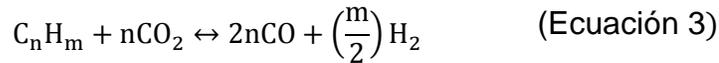
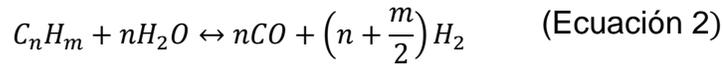
⁷⁰ ARTEAGA PEREZ, Luis Ernesto, et al. Gasificación de biomasa para la producción sostenible de energía. Revisión de las tecnologías y barreras para su aplicación. En: *Afinidad*. vol. 72, no. 570

⁷¹ RAPAGNA, S., et al. Op. Cit.

⁷² WOOLCOCK, Patrick J. y BROWN, Robert C. A review of cleaning technologies for biomass-derived syngas. En: *Biomass and Bioenergy*. vol. 52, p. 54-84

⁷³ WANG, T. J., et al. The steam reforming of naphthalene over a nickel–dolomite cracking catalyst. En: *Biomass and Bioenergy*. vol. 28, no. 5, p. 508-514

carbono (reacciones de reformado en seco)⁷⁴. A continuación, se muestran las principales reacciones en la conversión de alquitranes.



Reacciones secundarias de conversión de alquitranes donde C_nH_m representa la fracción de alquitranes y los productos C_xH_y representan los hidrocarburos con menor peso molecular que los alquitranes⁷⁵.

2.1.6.1 Reacciones secundarias homogéneas. Las reacciones secundarias homogéneas se presentan a altas temperaturas y promueven la descomposición de alquitranes en gases no condensables de menor peso molecular. “Las principales variables influyentes en este tipo de reacciones son la temperatura del proceso, el tiempo de residencia y la presencia o no de un agente oxidante en la fase volátil”⁷⁶.

2.1.6.2 Reacciones secundarias heterogéneas. “Las reacciones secundarias heterogéneas para la reducción de alquitranes ocurren a temperaturas menores que las reacciones homogéneas por la presencia de una superficie de reacción o catalizador que aumenta la velocidad reacción”⁷⁷. Las principales variables en las reacciones catalíticas para la reducción de alquitranes son, al igual que para las reacciones homogéneas, la temperatura, el tiempo de residencia, el medio de reacción y el tipo de catalizador.

⁷⁴ MENDOZA GENEY, Libardo Enrique. Pirolisis De Biosólidos En Horno Rotatorio. Universidad Nacional de Colombia-Sede Bogota, 2016.

⁷⁵ Ibid.

⁷⁶ BOROSON, Michael L., et al. Heterogeneous cracking of wood pyrolysis tars over fresh wood char surfaces. En: Energy & Fuels. vol. 3, no. 6, p. 735-740

⁷⁷ WOOLCOCK, Patrick J. y BROWN, Robert C. A review of cleaning technologies for biomass-derived syngas. En: Biomass and Bioenergy. vol. 52, p. 54-84

En resumen, entre las variables establecidas como entradas al reactor secundario se encuentra el tipo de alquitrán a evaluar, en este caso se establecieron tres, el benceno, tolueno y naftaleno por su mayor proporción comparadas con otras sustancias dentro del contenido de los alquitranes obtenidos en el proceso de gasificación de diferentes materias primas utilizadas como biomasa. La concentración con la que entraran al reactor está dada en la tabla 4, la cual concuerda con el estudio dirigido a la cantidad de alquitranes que sale según la tecnología utilizada para el proceso de gasificación. La tabla 4 además de presentar el contenido de alquitrán también muestra el contenido de gas, agua y carbonizado; profundizando en el contenido de gas la tabla 6 presenta la composición de este lo cual es necesario para el cálculo de las propiedades del gas. Estas concentraciones son la entrada al reactor mostrada en la figura 3 como el numeral 1. Teniendo en cuenta las composiciones establecidas y condiciones del proceso de reducción de alquitranes que se expondrán más adelante en la sección de descripción del proceso y las cuales están resumidas en la figura 3, las reacciones de reformado, hidrorreformado, oxidación parcial y formación de carbonizado tienen menor posibilidad de realizarse debido a que requieren de concentraciones mayores de oxígeno así como de agua que por lo general son administradas por medio de inyección, pero al plantear calentamiento indirecto del reactor, el cual está representado como el numeral 4 en la figura 3, no se agrega otra sustancia que no sea el gas de síntesis; otro factor que influye en la producción o no de las reacciones es la condiciones de operación del proceso que en el caso del hidrorreformado requiere de altas presión y bajas temperaturas, en este caso las condiciones que se consideraron en el proceso son a temperaturas altas y presión atmosférica.

2.2 Procesos de transferencia de calor. La transferencia de calor es aquella ciencia que busca predecir la transferencia de energía que puede ocurrir entre cuerpos materiales, como resultado de una diferencia de temperatura. La termodinámica enseña que esta transferencia de energía se define como calor. La ciencia de la transferencia de calor no sólo trata de explicar cómo puede ser transferida la energía calorífica, sino también trata de predecir la rapidez a la que se realizará este intercambio bajo ciertas condiciones especificadas⁷⁸.

Los procesos de transferencia de calor más comunes son: convección, conducción y radiación. Los cuales se explicarán a continuación.

2.2.1 Transferencia de calor por conducción. Cuando existe un gradiente de temperatura en un cuerpo, hay una transferencia de energía de la región de alta temperatura a la de baja temperatura. Se dice que la energía es transferida por

⁷⁸ HOLMAN, J. P. Transferencia De Calor. 5a ed. México: McGraw Hill, 1989.

conducción y que la rapidez de transferencia de energía por unidad de área es proporcional al gradiente normal de temperatura⁷⁹. A continuación, se muestra la transferencia de calor por conducción.

$$Q = -KA \frac{\partial T}{\partial x} \quad (\text{Ecuación 7})$$

Donde, q es la rapidez de transferencia de calor y $\frac{\partial T}{\partial x}$ es el gradiente de temperatura en la dirección del flujo de calor. A la constante positiva K se le llama la conductividad térmica del material, y el signo menos se inserta para que se satisfaga la segunda ley de la termodinámica.

El sistema se encuentra en estado estacionario entonces en el reactor secundario la temperatura no cambia con el tiempo lo cual se considera en las ecuaciones de balance.

2.2.1.1 Conductividad térmica. La conductividad térmica es una propiedad esencial para los cálculos de balance de energía en aplicaciones de transferencia de calor, así como en la selección de materiales.

“La conductividad térmica es una propiedad de transporte, pues indica el transporte de energía en un sólido o en un fluido. En el sólido este transporte de energía se debe a electrones libres y en los fluidos el transporte ocurre por movimiento molecular”⁸⁰.

El mecanismo de la conductividad térmica en un gas es simple. se identifica la energía cinética de una molécula con su temperatura; así, en una región de alta temperatura, las moléculas tienen velocidades más altas que en una región de temperatura baja. Las moléculas se encuentran en continuo movimiento aleatorio, chocando unas contra otras e intercambiando energía y momento. Las moléculas tienen este movimiento aleatorio exista o no un gradiente de temperatura en el gas: Si una molécula se mueve de una región de alta temperatura a una de baja temperatura, transporta energía cinética a la parte del sistema de baja temperatura y transfiere esta energía a través de colisiones con moléculas de temperatura más baja⁸¹.

2.2.2 Transferencia de calor por convección “El gradiente de temperatura depende de la rapidez a la que el fluido conduce el calor; una velocidad alta produce un gradiente de temperatura más grande, y así sucesivamente. Por tanto, el

⁷⁹ HOLMAN, J. P. Transferencia De Calor. 5a ed. México: McGraw Hill, 1989.

⁸⁰ D.Reyman. Conductividad térmica curso 10,2009

⁸¹ HOLMAN, J. P. Op.Cit.

gradiente de temperatura sobre la pared depende del campo de flujo⁸². Para expresar el efecto total de la convección, se realiza según la ley de enfriamiento de Newton:

$$q = hA(T_w - T_\infty) \quad (\text{Ecuación 8})$$

La rapidez de transferencia de calor está relacionada con la diferencia de temperatura total entre la pared y el fluido, y el área de la superficie A . A la cantidad h se le llama el coeficiente de transferencia de calor por convección.

2.2.3 Transferencia de calor por radiación. Comparando con los procesos de transferencia nombrados con anterioridad en donde la transferencia de energía es a través de un medio material, el calor también se puede transferir donde existe un medio vacío, en este caso el mecanismo se denomina radiación electromagnética que es propagada como resultado de una diferencia de temperaturas la cual se denomina radiación térmica⁸³.

Este tipo de transferencia de calor no es tenido en cuenta en el proceso dado que no hay condiciones de vacío y tampoco cuerpos negros para que este tipo de energía sea transferida. Cabe resaltar que los mecanismos de convección y conducción se estudiaron en el proyecto.

2.2.4 Conducción en estado estacionario en una dimensión. Los sistemas cilíndricos y esféricos son unidimensionales cuando la temperatura en el cuerpo es sólo una función de la distancia radial y es independiente del ángulo acimutal o de la distancia axial. El área para el flujo de un sistema cilíndrico basándose en la ecuación de Fourier:

$$q_r = -KA \frac{dT}{dr} \quad (\text{Ecuación 9})$$

Condiciones de frontera

$$\begin{aligned} T &= T_i \text{ en } r = r_i \\ T &= T_o \text{ en } r = r_o \end{aligned}$$

2.2.5 Conducción en estado estacionario –dimensiones múltiples. Para el análisis del flujo de calor bidimensional para estado estacionario, se aplica la ecuación de Laplace:

⁸² HOLMAN, J. P. Transferencia De Calor. 5a ed. México: McGraw Hill, 1989.

⁸³ Ibid.

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} = 0 \quad (\text{Ecuación 10})$$

suponiendo una conductividad térmica constante. La solución a esta ecuación puede obtenerse por técnicas analíticas, numéricas o gráficas. El objetivo de cualquier análisis de transferencia de calor es casi siempre predecir el flujo de calor, o la temperatura que resulte de un cierto flujo de calor. La solución a la Ecuación 10 dará la temperatura de un cuerpo bidimensional, en función de las dos coordenadas espaciales independientes x y y . Entonces el flujo de calor en las direcciones x y y puede calcularse de las ecuaciones de Fourier

$$q_x = -KA_x \frac{\partial T}{\partial x} \quad (\text{Ecuación 11})$$

$$q_y = -KA_y \frac{\partial T}{\partial y} \quad (\text{Ecuación 12})$$

Cuando la conductividad no es constante se debe considerar el cambio respecto al cambio de la temperatura la cual cambia con la posición en el sistema. Por lo general se encuentran expresiones polinómicas que serán explicadas más adelante.

3. MODELACIÓN MATEMÁTICA DE LA REDUCCIÓN DE ALQUITRÁN EN UN REACTOR DE LECHO FIJO Y CALENTAMIENTO INDIRECTO

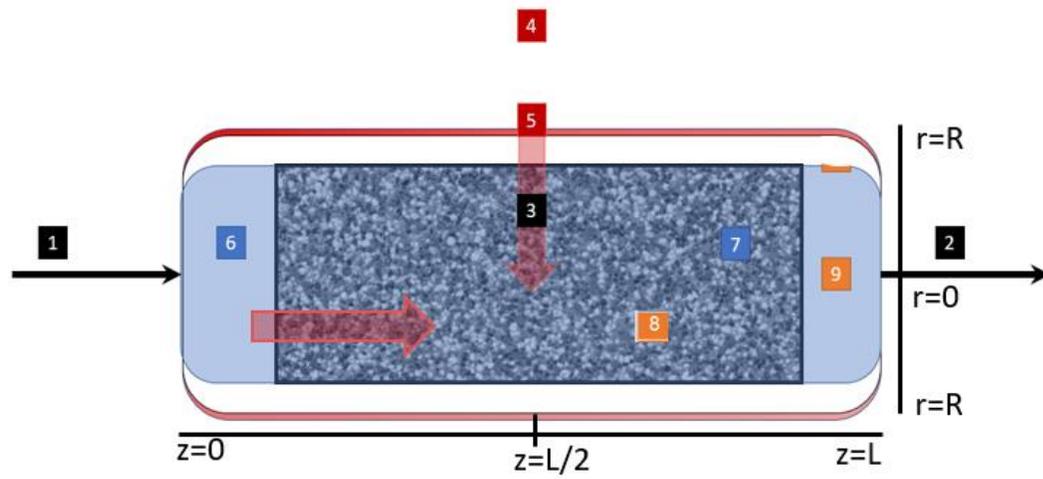
Para llevar a cabo la modelación se tiene en cuenta las condiciones de operación y consideraciones mayor enfoque en las reacciones de conversión de alquitranes. Partiendo de principios físicos de conservación de materia y energía fue posible establecer ecuaciones de gobierno y condiciones de frontera que representan el comportamiento del proceso; para la solución de dichas ecuaciones se hizo uso del método numérico diferencias finitas el cual fue desarrollado por medio de un algoritmo programado en el software llamado Matlab.

3.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO Y SUPOSICIONES DEL MODELO

El funcionamiento del reactor cuenta con diferentes condiciones que deben ser puntualizadas, algunas de ellas se han mencionado de forma detallada anteriormente, entre ellas está la composición de entrada del gas de síntesis y los catalizadores a utilizar. Las temperaturas seleccionadas para el modelo también fueron mencionadas basadas en referencias que mencionan las temperaturas donde comienzan las reacciones de craqueo. Un resumen de las características del reactor se muestra en la figura 3.

La temperatura de pared fue considerada constante y está representada en el numeral 5 de la figura 3, debido a que el centro de la investigación se encuentra en el interior del reactor, es decir que no se tuvo en cuenta las pérdidas por transferencia de calor al ambiente dirigido desde el reactor. Por lo tanto, el material del reactor no fue estudiado ni seleccionado de modo que el espesor de pared no se hizo relevante, solo se estableció el diámetro interno y la longitud del reactor, los cuales se mantuvieron constantes durante todo el proceso de modelación, 0.5 y 1 metro respectivamente

Figura 3. Condiciones del reactor secundario



- | | |
|---|--|
| 1 | Composición del gas de síntesis a la entrada del reactor |
| 2 | Composición del gas de síntesis a la salida del reactor |
| 3 | Catalizador |
| 4 | Calentamiento indirecto |
| 5 | Temperatura de la pared del reactor constante |
| 6 | Reacciones homogéneas |
| 7 | Reacciones heterogéneas |
| 8 | Transferencia de calor por convección |
| 9 | Transferencia de calor por conducción |
| ↓ | Sentido del flujo de calor: radial y axial |

El interior del reactor se encuentra dividido por dos zonas, la primera donde no hay presencia de catalizador y la segunda donde este sí se hace presente, la existencia de estas zonas es consecuencia de la disposición del reactor ya que por lo general no es posible abarcar todo el volumen del reactor con catalizador. La primera zona permite estudiar el craqueo térmico, este está representado por el numeral 6 en la figura 3 que representa las reacciones homogéneas, y el craqueo catalítico se estudia en la segunda el cual está representado por el numeral 7 que representa la reacción heterogénea, para facilitar un estudio comparativo entre los dos tipos de craqueo las dos zonas cubrirán la misma área del reactor. En un principio se pretendía modelar el reactor lo más semejante a la realidad en cuanto a la disposición del catalizador, es decir se pretendía añadir otra zona idéntica a la primera a la salida del reactor, aunque posterior mente se mostraran algunos resultados teniendo en cuenta esta zona, el modelamiento y la profundización de resultados solo estudiara las dos ya mencionadas.

Las formas de transferencia de calor se presentan en los numerales 8 y 9 de la figura 3, donde en las dos zonas se presenta la transferencia de calor por conducción, pero en la zona del catalizador también se encuentra la transferencia de calor por convección entre el catalizador y el gas.

Los catalizadores seleccionados como anteriormente se mencionó, han sido los más comúnmente investigados para la descomposición de alquitranes, son representados en el numeral 3 de la figura 3, su actividad juega un papel importante en la reacción, pero también lo hace la desactivación. El modelo pretende estudiar los cambios que ocurren en la composición del gas de síntesis, es decir que para la investigación las características estructurales, así como la temperatura del catalizador se mantuvieron constantes, esta última se asumió igual a la temperatura de pared. La temperatura del catalizador similar a la pared fue considerada partiendo del hecho de que antes de iniciar el proceso, tanto el catalizador como el reactor debieron estar un tiempo considerable en contacto con la fuente de energía para llegar a las temperaturas establecidas.

La presencia de sólidos dentro del reactor y su contacto con la fase gaseosa, así como las diferencias de concentración del gas, llevan como consecuencia cambios de en la presión del sistema.

Es importante tener en cuenta la caída de presión, para reacciones en fase gaseosa, la concentración de las especies reaccionantes es proporcional a la presión global; en consecuencia, tomar en cuenta de manera correcta los efectos de la caída de presión sobre el sistema de reacción constituye, en muchos casos, un factor clave para el éxito o el fracaso de la operación del reactor. Este hecho es particularmente cierto en microrreactores empacados con catalizador sólido⁸⁴. La expresión más empleada en un modelo de lecho empacado de tipo poroso es la ecuación de Ergun⁸⁵.

$$\frac{dP}{dZ} = \underbrace{\frac{G}{\rho g_c D_p} \left(\frac{1 - \phi}{\phi^3} \right)}_{\text{Término 1}} \left[\underbrace{\frac{150(1 - \phi)\mu}{D_p}}_{\text{Término 2}} + 1,75G \right] \quad (\text{Ecuación 13})$$

En donde:

El término 1 domina en flujo laminar y el término 2, en flujo turbulento

p =presión lb/pies²(kpa)

ϕ =porosidad=volumen de vacío/volumen global del lecho =fracción de vacío

$1 - \phi$ =volumen de vacío/ volumen global del lecho

⁸⁴ FLOGGER, Scott. Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. Pearson. 4 edición. p175

⁸⁵ Ibid. p177

$g_c=32,174 \text{ lb}_m \cdot \text{pies}/\text{s}^2 \cdot \text{lb}_f$

D_p =Diámetro de partícula

μ =Viscosidad del gas que pasa por el lecho $\text{lb}_m/\text{pies} \cdot \text{h}(\text{kg}/\text{ms})$

Z =Longitud o largo del lecho empacado de tubería, pies (m)

G =Densidad de flujo másico, $\text{lb}_m/\text{pies}^2 \cdot \text{h}(\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s})$

Según lo anterior, en el proceso la presión se considera constante, dado a que la caída de presión es particularmente influyente en microreactores. Los cuales se caracterizan por sus proporciones elevadas de área superficial respecto del volumen en sus regiones de microestructura que contienen tubos o canales. El ancho de un canal típico podría ser de $100 \mu\text{m}$ con longitud de $20.000 \mu\text{m}$ (2 cm)⁸⁶. En el proyecto el reactor no es considerado microreactor dado que las dimensiones son mucho mayores con diámetro interno $0,5 \text{ m}$ y de largo 1 m .

Además, en el proceso se manejan sustancias volátiles es normal tener control de la presión con equipos (válvulas) que permitan mantener la presión constante. El estudio de estas ecuaciones se muestra a continuación.

3.1.1 Ecuaciones de gobierno. Estas ecuaciones de estado se basaron en tres principios físicos fundamentales:

- ✓ Conservación de la materia

- ✓ Conservación de la energía

Para elegir las ecuaciones básicas se debe elegir el principio físico fundamental apropiado, aplicar el principio físico y por último extraer las ecuaciones matemáticas. La reducción de términos en cada ecuación y la simplificación de los mismos son explicadas a continuación teniendo en cuenta el tipo de flujo que transita en el interior del reactor y las coordenadas con las cuales se realizó la modelación del reactor; estas últimas fueron rectangulares, en este sentido los ejes son la longitud del reactor (z) y el radio (r) del mismo; el tipo de flujo está relacionado con el tipo de reactor que en este caso es tipo flujo pistón por lo tanto los cambios de concentración son predominantes en la dirección axial.

⁸⁶ FLOGGER, Scott. Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. Pearson. 4 edición. p202

3.1.1.1 Ecuación de continuidad. Principio físico: Conservación de la materia

“La ecuación de continuidad, describe la velocidad de variación respecto al tiempo de la densidad del fluido en un punto fijo en el espacio. Esta ecuación puede escribirse de manera más breve usando notación vectorial como sigue⁸⁷”:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho V) = 0 \quad (\text{Ecuación 14})$$

- ✓ $\frac{\partial \rho}{\partial t}$ Este término es considerado cero dado que el proceso se considera estacionario.

Entonces $\nabla \cdot (\rho V)$ queda expresado de la siguiente manera:

$$\frac{\partial \rho V}{\partial z} = 0 \quad (\text{Ecuación 15})$$

En el proceso este cambio solo se evidencia en la coordenada Z. Además, la V (velocidad total) se considera constante.

Condiciones de frontera

Tomando como base la figura 5 las condiciones de frontera son:

$$z = 0; \rho = \rho_i$$

3.1.1.2. Ecuación de energía. Principio físico: Conservación de la energía

“El principio físico indicado anteriormente no es más que la primera ley de la termodinámica. Cuando se aplica al modelo un elemento fluido que se mueve con el flujo, la primera ley establece que la tasa de cambio de energía dentro del elemento fluido es igual a la suma del flujo neto de calor en el elemento con la tasa de trabajo realizado en el elemento debido a las fuerzas del cuerpo y la superficie⁸⁸”.

⁸⁷ BIRD, Robert Byron Stewart, et al. Fenómenos De Transporte: Un Estudio Sistemático De Los Fundamentos Del Transporte De Materia, Energía Y Cantidad De Movimiento. México: Limusa Wiley, 1992. p. 88-97

⁸⁸ ANDERSON, John David y WENDT, J. Computational Fluid Dynamics. New York: McGraw Hill, 1995. p. 37-98

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left[\rho \left(e + \frac{V^2}{2} \right) \right] + \nabla \cdot \left[\rho \left(e + \frac{V^2}{2} \right) \mathbf{V} \right] && \text{(Ecuación 16)} \\ & = \rho \dot{q} + \frac{\partial}{\partial r} \left(k \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{\partial T}{\partial z} \right) - \frac{\partial(u\rho)}{\partial r} - \frac{\partial(v\rho)}{\partial z} \\ & + \frac{\partial(u\tau_{rr})}{\partial r} + \frac{\partial(u\tau_{zr})}{\partial z} + \frac{\partial(v\tau_{rz})}{\partial r} + \frac{\partial(v\tau_{zz})}{\partial z} + \rho fV \end{aligned}$$

Consideraciones:

- ✓ $\frac{\partial}{\partial t} \left[\rho \left(e + \frac{V^2}{2} \right) \right]$: Este término es considerado cero dado que el proceso se considera estacionario.
- ✓ $\frac{V^2}{2}$: Energía cinética no es considerada dado que, es aquella energía que produce un cuerpo debido a su movimiento. Además, se define como el trabajo necesario para acelerar un cuerpo de una masa determinada desde el reposo hasta la velocidad indicada. No se tiene en cuenta dado que en el proceso no se ejerce ningún tipo de trabajo.
- ✓ $\frac{\partial(u\rho)}{\partial r} - \frac{\partial(v\rho)}{\partial z}$: El proceso se lleva a cabo a presión constante.
- ✓ $\frac{\partial(u\tau_{rr})}{\partial r} + \frac{\partial(u\tau_{zr})}{\partial z} + \frac{\partial(v\tau_{rz})}{\partial r} + \frac{\partial(v\tau_{zz})}{\partial z}$: Como se ha nombrado anteriormente el proceso no es sometido a ninguna fuerza superficial (presión, cizallamiento y tensiones normales), por ende, este término es cero.
- ✓ $\frac{\partial}{\partial r} \left(k \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{\partial T}{\partial z} \right)$, Este término representa la transferencia de calor por conducción en dirección axial y radial.
- ✓ $\rho \dot{q}$ inyección volumétrica de calor, es un calentamiento indirecto, en efecto no hay inyección
- ✓ ρfV Velocidad de trabajo realizada por la fuerza del cuerpo que actúa sobre el elemento del fluido que se mueve a una velocidad V .

Entonces,

Fase gaseosa zona 1 (sección del reactor sin catalizador)

$$\nabla * [\rho(e)V] = \frac{\partial}{\partial r} \left(k \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (\text{Ecuación 17})$$

Donde,

$$\nabla * [\rho(e)V] = \frac{\partial(\rho eV)}{\partial z} \quad (\text{Ecuación 18})$$

La ecuación para la fase gaseosa queda expresada como

$$\frac{\partial(\rho eV)}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial r} \left(k \frac{\partial T}{\partial r} \right) = 0 \quad (\text{Ecuación 19})$$

Donde,

$$\frac{\partial(\rho eV)}{\partial z} = V \left(\frac{\partial}{\partial z} \left(\rho \frac{C_p dT}{dz} \right) \right) \quad (\text{Ecuación 20})$$

✓ Condiciones de frontera

Las condiciones de frontera para el reactor de la figura 5 son:

$$\begin{aligned} z = 0; \rho &= \rho_i \\ z = 0; T &= T_i \\ r = R; T &= T_{pared} \end{aligned}$$

La última condición se considera para las dos paredes del reactor.

Fase gaseosa zona 2 (sección del reactor con catalizador)

$$\nabla * [\rho(e)V] = \frac{\partial}{\partial r} \left(k \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \frac{h}{\varepsilon_b} (T - T_s) \quad (\text{Ecuación 21})$$

Donde,

$$\nabla * [\rho(e)V] = \frac{\partial(\rho eV)}{\partial z} = V \left(\frac{\partial}{\partial z} \left(\rho \frac{C_p dT}{dz} \right) \right) \quad (\text{Ecuación 22})$$

La ecuación para la fase gaseosa queda expresada como

$$\frac{\partial(\rho eV)}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial r} \left(k \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{\partial T}{\partial z} \right) - h(T - T_s) = 0 \quad (\text{Ecuación 23})$$

Consideraciones:

- ✓ $h(T - T_s)$, en esta fase es considerada la transferencia de calor por convección, donde T_s (Temperatura del sólido) es considerada constante con el criterio de que con anterioridad el catalizador estuvo en contacto con la pared del reactor hasta alcanzar dicha temperatura y h es el coeficiente de convección que representa la transferencia de calor entre la fase gaseosa y líquida.
- ✓ Condiciones de frontera

Las condiciones de frontera para el reactor mostrado en la figura 5 son:

$$z = L/2; \rho = \rho_{FINAL ZONA 1}$$

$$r = R; T = T_{pared}$$

$$z = L; \left. \frac{dT}{dz} \right|_{z=L} = 0$$

3.1.1.3 Resumen de ecuaciones de gobierno.

Continuidad

$$\frac{\partial \rho V}{\partial z} = 0$$

Condiciones de frontera:

$$z = 0; \rho = \rho_i$$

Energía

Fase gaseosa zona 1

$$V \left(\frac{\partial}{\partial z} \left(\rho \frac{C_p dT}{dz} \right) - \frac{\partial}{\partial r} \left(k \frac{\partial T}{\partial r} \right) \right) = 0$$

Condiciones de frontera:

$$z = 0; \rho = \rho_i$$

$$z = 0; T = T_i$$

$$r = R; T = T_{pared}$$

Fase gaseosa zona 2

$$V \left(\frac{\partial}{\partial z} \left(\rho \frac{C_p dT}{dz} \right) - \frac{\partial}{\partial r} \left(k \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{\partial T}{\partial z} \right) - h(T - T_s) \right) = 0$$

Condiciones de frontera:

$$z = L/2; \rho = \rho_{FINAL ZONA 1}$$

$$r = R; T = T_{pared}$$

$$z = L; \left. \frac{dT}{dz} \right|_{z=L} = 0$$

3.2 MÉTODO NUMÉRICO: DIFERENCIAS FINITAS

“Una ecuación en derivadas parciales de orden n es una ecuación matemática en la que aparece una función desconocida, que depende de al menos dos variables independientes, junto a algunas de sus derivadas parciales hasta orden n respecto a dichas variables”⁸⁹.

El método implementado para solucionar el sistema de ecuaciones diferenciales fue diferencias finitas. Este método sirve para aproximar la solución de ecuaciones diferenciales ordinarias y en derivadas parciales, las cuales van por lo general acompañadas de condiciones iniciales o de frontera.

Mediante un proceso de discretización, el conjunto infinito de números que representan la función o funciones incógnitas en el continuo es reemplazado por un número finito de parámetros incógnita, y este proceso requiere alguna forma de aproximación. Entre las formas de discretización esta: el método de los elementos finitos, método de volúmenes finitos, método de diferencias finitas (1-D, 2-D, 3-D, 4-D), etc.⁹⁰.

La ecuación diferencial de continuidad es de una dimensión al igual que la cinética de reacción del alquitrán y la ecuación de energía es de dos dimensiones.

Entonces para las ecuaciones diferenciales de una dimensión (unidimensional) se debe determinar $f(x)$ que satisface una ecuación diferencial en un dominio determinado, junto a condiciones de iniciales del problema. Se tiene que empezar por diferenciar la variable independiente x , para después construir una grilla o malla, con puntos discretos igualmente espaciados, sobre el dominio establecido. Después se debe reemplazar aquellos términos en la ecuación diferencial que involucren diferenciación por términos que contengan operaciones algebraicas. Este proceso trae implícito una aproximación y puede efectuarse mediante la utilización de aproximación en diferencias finitas para las derivadas en una función⁹¹. A continuación formula de avanzada para el caso de una dimensión.

⁸⁹O’CONNOR, José Luis de la Fuente. Resolución numérica de ecuaciones en derivadas parciales. Universidad Politécnica de Madrid–Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales. Madrid, 2016.

⁹⁰MALDONADO, ÁLVAREZ. Jaime. Diferencias Finitas. Departamento de Matemática y Ciencias de la Computación, s.f.

⁹¹Ibid.

$$f'(x) = \frac{f(x+h) - f(x)}{h} \quad (\text{Ecuación 24})$$

Para el caso de dos dimensiones, en la que se involucran dos variables independientes el procedimiento a seguir es idéntico al empleado al aproximar problemas unidimensionales, pero con ecuaciones diferenciales parciales.

Primero se debe construir el conjunto de puntos de la malla $x_i (i = 0, 1, 2 \dots L)$ igualmente espaciados sobre el rango $0 \leq x \leq L_x$ con $x_0 = 0, x_L = L_x$ y $\Delta_x = x_{i+1} - x_i$. Luego, procedemos con el conjunto de puntos de la malla $y_j (j = 0, 1, 2 \dots M)$ igualmente espaciados sobre el rango $0 \leq m \leq M_y$, con $y_0 = 0, y_M = M_y$ y $\Delta_y = y_{i+1} - y_j$. Ahora, un punto típico de la grilla tiene coordenadas $(x_i, y_j)^{92}$. A continuación se muestra la ecuación para ecuaciones de dos dimensiones.

$$\frac{\partial f(x_i, y_j)}{\partial x} = \frac{f_{i+1,j} - f_{i,j}}{h}; \quad \frac{\partial f(x_i, y_j)}{\partial y} = \frac{f_{i+1,j} - f_{i,j}}{k} \quad (\text{Ecuación 25})$$

3.3 MODELO DE CINÉTICA DE REACCIÓN

Durante el proceso de reducción de alquitranes pueden ocurrir numerosas reacciones por la complejidad química de la fase volátil generada en el procesamiento de la biomasa, con muchos constituyentes (CO, H₂, CO₂, H₂O, CH₄, alquitranes) y que pueden interactuar bajo condiciones de alta temperatura⁹³.

En la tabla 9 se pueden observar los parámetros cinéticos que describen la descomposición de alquitranes: Reacciones homogéneas y heterogéneas, es importante resaltar que al desarrollar un modelo matemático para se tiene la libertad de modificar variables.

Tabla 9. Parámetros cinéticos que describen la descomposición de alquitranes: Reacciones homogéneas y heterogéneas.

⁹² MALDONADO, ÁLVAREZ. Jaime. Diferencias Finitas. Departamento de Matemática y Ciencias de la Computación, s.f.

⁹³ MENDOZA GENEY, Libardo Enrique. Pirolisis De Biosolidos En Horno Rotatorio. Universidad Nacional de Colombia-Sede Bogota, 2016.

Como se muestra la tabla 9 tiene diferentes valores de constantes cinéticas, para

Modelo de alquitrán	Agente	cama de catalizador Tipo	Temperatura (K)	Parámetros cinéticos		Referencia
				Ea (KJ/mol)	Ko	
Reacciones homogéneas						
Naftaleno	H ₂ O+H ₂	-	1073-1673	350	1,7x10 ¹⁴ m ³ kg/h	94
Tolueno	H ₂ O+H ₂	-	973-1673	356	2,3x 10 ⁵ m ³ kg/h	95
Tolueno	H ₂ O+O ₂	-	973-1673	356	2.3 x10 ⁵ s ⁻¹	96
Tolueno	N ₂ +H ₂ +H ₂ O	-	1098-1223	250	3,3 x10 ¹⁴ m ³ kg/h	97
Benceno	H ₂ O+H ₂	-	1073-1673	443	2x10 ¹⁶ m ³ kg/h	98
Reacciones heterogéneas						
Naftaleno	H ₂ O+H ₂	carbonizado	973-1173	61	7.6X10 ⁴ m ³ kg/h	99
Tolueno	N ₂ +H ₂ +H ₂ O	carbonizado -biosolidos	1024-1223	88	9.5 x 10 ⁴ s ⁻¹	100
Tolueno	N ₂ +H ₂ +H ₂ O	carbonizado -cuesco de palma	1025-1223	75	4,1 x 10 ⁴ s ⁻¹	101
Benceno		carbonizado	973-1173	73.38	1.18 x 10 ⁵ m ³ kg/h	102
Naftaleno	H ₂	Ni-Fe- dolomita	923-1223	213	4.3610 ¹⁰ m ³ kg/h	103
Tolueno	H ₂ O	olivina	833-1123	19 6	3.14x10 ¹³ m ³ /kg	104
Benceno		dolomita	825-1223	42	1.96x10 ³ m ³ /kg	105

los diferentes compuestos y condiciones a evaluar, lo cual obedece a lo descrito por

⁹⁴ TARALAS, G., M. KONTOMINAS, Y X. KAKATSIOS. Modeling the Thermal Destruction of toluene(C₇H₈) as Tar-Related species for fuel gas cleanup. Energy & Fuels , 2003

⁹⁵ Ibid.

⁹⁶ EL-RUB, Abu y KAMEL, Ziad Yousef. Biomass char as an in-situ catalyst for tar removal in gasification systems. University of Twente, 2008

⁹⁷ Ibid.

⁹⁸ TARALAS, G., M. et al. Op. Cit

⁹⁹ EL-RUB, Abu y KAMEL, Ziad Yousef. Op. Cit.

¹⁰⁰ CANO, D., A. GOMEZ-BAREA, S. NILSSON, Y P OLLERO. Decomposition kinetics of model tar compounds over chars with different internal structure to model hot tar removal in biomass gasification. Chemical Engineering Journal 228 , 2008 p. 1223–1233.

¹⁰¹ Ibid.

¹⁰² NINGBO GAO, XIAO WANG , AIMIN LI , CHUNFEI WU , ZHIFAN YIN. Hydrogen production from catalytic steam reforming of benzene as tar model compound of biomass gasification. Elsevier, s.f.

¹⁰³ EL-RUB, Abu y KAMEL, Ziad Yousef. Op. Cit.

¹⁰⁴ Ibid.

¹⁰⁵ Ibid.

Corella¹⁰⁶, el cual concluye que había algunos componentes de alquitrán más reactivos (o "fáciles de destruir") (valores altos de k_0) y otras especies menos reactivas (o "difíciles de destruir"), que solo reaccionaron después tiempos de residencia relativamente largos en el reactor catalítico (generando bajos valores de k_0).

La forma de cálculo de cada constante influye de manera significativa en el resultado, los valores de la energía de activación por ejemplo (E_a) se encuentran entre 60 y 445 kJ / mol, este es un rango amplio pero comprensible basando en lo que menciona Corella¹⁰⁷: se encuentran energías de activación altas entre 170 y 320 kJ / mol para sustancias puras presentes en alquitrán, como benceno, tolueno y naftaleno, pero también hay valores de 40-60 kJ / mol. Estos valores significativamente diferentes (desviados) para la energía de activación son consecuencia de tomar un conjunto de reacciones de primer orden superpuestas e independientes (caso de eliminación global de alquitrán) y aproximarlas a una sola expresión de primer orden.

Por supuesto, la viabilidad técnica de la limpieza catalítica de gas caliente puede no depender del modelo cinético utilizado para la reacción de eliminación de alquitrán, pero un buen modelo y más aproximado puede ayudar a resolver el problema de limpieza de gas caliente en el proceso global de gasificación de biomasa¹⁰⁸.

3.3.1 Ecuación cinética del alquitrán. Teniendo en cuenta que al reactor a analizar es de calentamiento indirecto, la única entrada que se evalúa es la entrada de gas de síntesis, esto reduce la posibilidad de generación de múltiples reacciones, y dirige la atención a las reacciones de craqueo puesto que las condiciones son óptimas para que estén ocurran.

La forma más sencilla de describir la expresión matemática que define la cinética de reacción de la descomposición de alquitrán por medio del craqueo, ya sea térmico o catalítico, se define en la ecuación 26.

$$-\frac{dC_{tar}}{dt} = C_{tar} * k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{Ecuación 26})$$

En la expresión C_{tar} es la concentración del alquitrán en mol/m³; de esta forma se engloban todos los componentes del alquitrán en una sola expresión asumiendo

¹⁰⁶ CORELLA, Jos; TOLEDO, Jos M. y AZNAR, Maria-Pilar. Improving the modeling of the kinetics of the catalytic tar elimination in biomass gasification. En: Industrial & Engineering Chemistry Research. vol. 41, no. 14, p. 3351-3356

¹⁰⁷ Ibid.

¹⁰⁸ Ibid.

que se comportan como una sola sustancia; que puede ser los alquitranes frescos generados en la pirolisis de la biomasa. El uso de la simplificación, como menciona Mendoza¹⁰⁹: puede incurrir en errores debido a que los componentes de los alquitranes (primarios, secundarios y terciarios) tienen un comportamiento diferente de acuerdo con las condiciones del proceso.

3.4 PROPIEDADES TERMO-FÍSICAS DE TRANSPORTE

En las ecuaciones planteadas con anterioridad se puede observar que hay propiedades que varían respecto a la temperatura y composición a lo largo del proceso las cuales son la densidad, capacidad calorífica y conductividad de la fase volátil.

3.4.1 Densidad de la fase volátil. La densidad de los componentes en la fase volátil se calcula considerando que se comportan como gas ideal. Teniendo en cuenta que el proceso ocurre a presión constante, la densidad de cada especie se calcula con la siguiente ecuación:

$$\rho_i = \frac{P}{R_B T} \quad (\text{Ecuación 27})$$

Donde, el cálculo de la densidad de la fase volátil se calcula con la ecuación:

$$\rho_G = \sum_{i=1}^n x_i \rho_i \quad (\text{Ecuación 28})$$

3.4.2 Capacidad calorífica de la fase volátil. La capacidad calorífica de los componentes en la fase volátil se calculó con el uso de un polinomio de la forma:

$$C_{pi} = a + bT + cT^2 + dT^3 \left(\frac{J}{\text{mol K}} \right) \quad (\text{Ecuación 29})$$

Se usan los coeficientes descritos en el libro Termodinámica de Cengel¹¹⁰ que muestran un error máximo de 0.86% en un rango de temperatura entre 273- 1800 K. Los valores de temperatura deben ser en K. Los coeficientes en la relación de polinomios para cada especie de la fase gaseosa se muestran en el Anexo 1.

¹⁰⁹ MENDOZA GENEY, Libardo Enrique. Pirolisis De Biosolidos En Horno Rotatorio. Universidad Nacional de Colombia-Sede Bogota, 2016.

¹¹⁰ CENGEL, Yunus A. Boles, et al. Termodinamica. Mexico: Mx Graw Hill, 2009. p. 911

Para los compuesto Benceno, tolueno y naftaleno se usó el método de Joback para hidrocarburos también llamado método de contribución de grupos. En el cual se analizan los grupos que contiene la molécula. Este método es válido para rangos de temperatura entre 273K a 1230K. Los coeficientes que se usan son los descritos en el libro *The properties of gases and liquids* (ver anexo 1). Los cuales se reemplazan en la siguiente ecuación:

$$C_p \left(\frac{J}{molK} \right) = \sum a_i - 37.93 + \left[\sum b_i + 0.210 \right] T \quad (\text{Ecuación 30})$$

$$+ \left[\sum c_i - 3.91 \times 10^{-4} \right] T^2$$

$$+ \left[\sum d_i + 2.06 \times 10^{-7} \right] T^3$$

El calor específico de la mezcla se calcula de la siguiente manera:

$$C_{p,G} = \sum_{i=1}^n x_i C_{p_i} \quad (\text{Ecuación 31})$$

Donde C_{p_i} corresponde al calor específico y x_i la composición de cada componente

3.4.3 Conductividad térmica. La conductividad térmica de las especies en la fase volátil se determina a través del uso de una relación de polinomio en función de la temperatura:

$$\lambda_i = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad (\text{Ecuación 32})$$

Donde T es la temperatura en Kelvin y el valor de conductividad se obtiene en W/m.K. Los coeficientes de la ecuación polinómica para cada especie de la fase gaseosa se toman del trabajo realizado por Poling et al. (ver anexo 1).

La conductividad térmica de la mezcla de gases se determina a través de la relación de interacción descrita por Wilke, de la fase volátil.

$$\lambda_G = \sum_{i=1}^n \frac{x_i \lambda_i}{\sum_{j=1}^n x_j \phi_{i,j}} \quad (\text{Ecuación 33})$$

Donde

$$\phi_{i,j} = \frac{\left(1 + \sqrt{\frac{\lambda_i}{\lambda_j}} \sqrt{\frac{M_j}{M_i}}\right)^2}{\sqrt{8 + \left(1 + \frac{M_i}{M_j}\right)}} \quad \text{(Ecuación 34)}$$

Este método es válido para rangos de temperatura entre 273K a 1230K

3.4.4 Viscosidad dinámica. La viscosidad dinámica de la mezcla de gases se puede calcular según el método de Wilke mostrado por Reid¹¹¹.

$$\eta^g = \sum_{i=1}^n \frac{x_i \eta_i^g}{\sum_{j=1}^n x_j \phi_{i,j}} \quad \text{(Ecuación 35)}$$

En la que los parámetros de interacción $\phi_{i,j}$ se pueden encontrar mediante:

$$\phi_{i,j} = \frac{\left(1 + \sqrt{\frac{\eta_i^g}{\eta_j^g}} \sqrt{\frac{M_j}{M_i}}\right)^2}{\sqrt{8 + \left(1 + \frac{M_i}{M_j}\right)}} \quad \text{(Ecuación 36)}$$

Donde η_i^g es la viscosidad dinámica, x_i es la fracción molar y M_j es la masa molar de cada componente i y j de la mezcla de gases.

Este método es válido para rangos de temperatura entre 273K a 1230K

3.4.5 Coeficiente de transferencia de calor entre la fase gaseosa y sólida.

Este coeficiente se determina a partir del Numero de Nusselt como:

$$h_{GP} = \frac{Nu_{GP} \lambda^g}{d_p} \quad \text{(Ecuación 37)}$$

¹¹¹ REID, Robert C.; PRAUSNITZ, John M. y POLING, Bruce E. The Properties of Gases and Liquids. 4th. 4th ed. Nueva York: McGraw-Hill, 1987.

Donde Nu_{GP} (El número de Nusselt para una cama de partículas)

$$Nu_{GP} = K f_{Eb} Nu_{EK} \quad (\text{Ecuación 38})$$

Donde Nu_{EK} es el número de Nusselt para la transferencia de calor sobre una sola partícula, f_{Eb} es un factor de corrección que tiene en cuenta la presencia de otras partículas en la cama que alteran el flujo de gas, y K es un factor de corrección que toma en cuenta la influencia de la dirección del flujo de calor (calentamiento o enfriamiento) sobre el coeficiente de transferencia de calor en función de la temperatura de los cuerpos. La longitud característica para el cálculo del número de Nusselt y el número de Reynolds para partículas esféricas es el diámetro de la partícula d_p ¹¹².

Cuando el fluido es un gas, el factor de corrección K es:

$$K = \left(\frac{T^g}{T^s} \right)^{0,12} \quad (\text{Ecuación 39})$$

$$f_{Eb} = 1 + 1,15(1 - Eb) \quad (\text{Ecuación 40})$$

Nusselt promedio para una partícula esférica¹¹³ expresado en la siguiente ecuación:

$$Nu_{EK} = 2 + \sqrt{Nu_{lam}^2 + Nu_{turb}^2} \quad (\text{Ecuación 41})$$

Nusselt promedio para un flujo laminar¹¹⁴ expresado en la siguiente ecuación:

$$Nu_{lam} = 0.664 R_{eq}^{\frac{1}{2}} Pr^{\frac{1}{3}} \quad (\text{Ecuación 42})$$

Nusselt promedio para un flujo turbulento¹¹⁵ expresado en la siguiente ecuación:

¹¹² GARCIA PATIÑO, Harold Jhair. Modelación De La Gasificación De Biomasa En Un Reactor De Lecho Fijo. Bogotá D.C: Universidad Nacional de Colombia, 2011.

¹¹³ GNIELINSKI, Volker. Berechnung mittlerer Wärme- und Stoffübergangskoeffizienten an laminar und turbulent überströmten Einzelkörpern mit Hilfe einer einheitlichen Gleichung. En: Forschung Im Ingenieurwesen. vol. 41, no. 5, p. 145-153

¹¹⁴ Ibid.

¹¹⁵ Ibid.

$$\text{Nuturb} = \frac{0,034R_{eq}^{0,8}\text{Pr}}{1 + 2,443R_{eq}^{-0,1}\left(\text{Pr}^{\frac{2}{3}} - 1\right)} \quad (\text{Ecuación 43})$$

El número de Reynolds equivalente Re_{eq} es un número de Reynolds modificado que tiene en cuenta la influencia de la convección natural en el coeficiente de transferencia de calor¹¹⁶.

$$Re_{eq} = \sqrt{Re_{Eb}^2 + \frac{Gr}{2,5}} \quad (\text{Ecuación 44})$$

Donde Número de Grashof¹¹⁷.

$$Gr = \frac{CRe_{Eb}^2}{2} \quad (\text{Ecuación 45})$$

Para números de Prandtl menores a 20, y $C \approx 5$ ya que se ajusta acertadamente a resultados experimentales¹¹⁸.

3.5 DESARROLLO DEL PROGRAMA

Para la solución de las ecuaciones se usará el programa Matlab usando un algoritmo en el que se tiene en cuenta las ecuaciones de gobierno y el uso del método numérico anteriormente expuestos, en especial la ecuación de energía, tiene mayor complejidad debido a los términos en donde se hayan derivadas parciales de segundo orden; los pasos seguidos para la elaboración del modelo se presentan en la Figura 5 donde se muestra el procedimiento seguido en forma de diagrama de flujo. La figura muestra lo importante que es el cálculo de las propiedades termo-físicas, así como de las constantes; para obtener los valores de estas se necesita de manera simultánea realizar el cálculo de las variables como la temperatura y la concentración. En ese sentido el proceso se forma un ciclo en donde se parte de valores iniciales de las variables y con dichos valores se calculan las propiedades para después con ayuda de las ecuaciones de gobierno, encontrar los nuevos valores de las variables los cuales serán los nuevos valores de partida, el ciclo finaliza cuando el error entre los valores de partida y de salida sea el mínimo.

¹¹⁶ GARCIA PATIÑO, Harold Jhair. Modelación De La Gasificación De Biomasa En Un Reactor De Lecho Fijo. Bogotá D.C: Universidad Nacional de Colombia, 2011.

¹¹⁷ SCHLÜNDER, Ernst-Ulrich y TSOTSAS, Evangelos. Wärmeübertragung in Festbetten, Durchmischten Schüttgütern Und Wirbelschichten. Georg Thieme-Verlag, Stuttgart: Thieme, 1988.

¹¹⁸ Ibid.

Las variables y propiedades son presentadas en forma de malla, mostrada en la Figura 4 , de esta manera se calcula cada una en un punto determinado del reactor.

Tomando como referencia la malla de la Figura 4. El eje de ordenadas representa el diámetro del reactor y tiene n nodos en total en esa dirección, en el caso del eje de las abscisas el número de nodos es m y representa la longitud del reactor; para así tener una malla con $n \cdot m$ nodos, es decir que el reactor modelado es dividido en $n \cdot m$ particiones, donde para cada una se evaluara cada propiedad, variable y constante.

Figura 4. Malla y ubicación de nodos

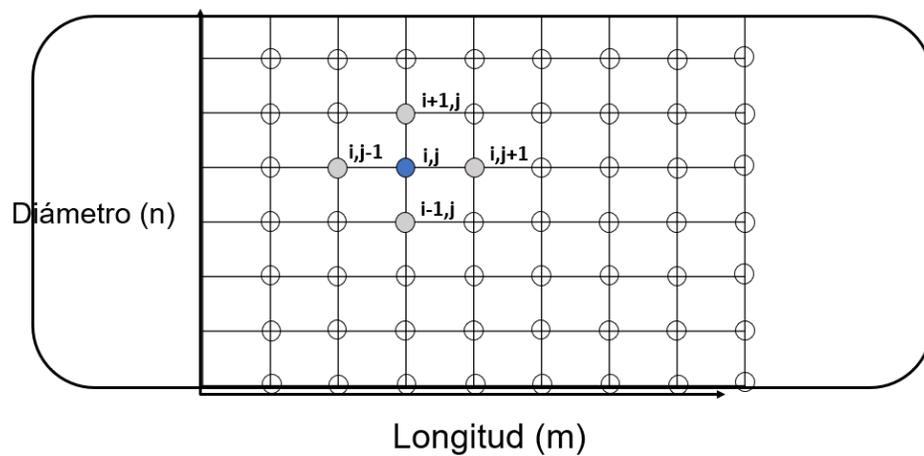
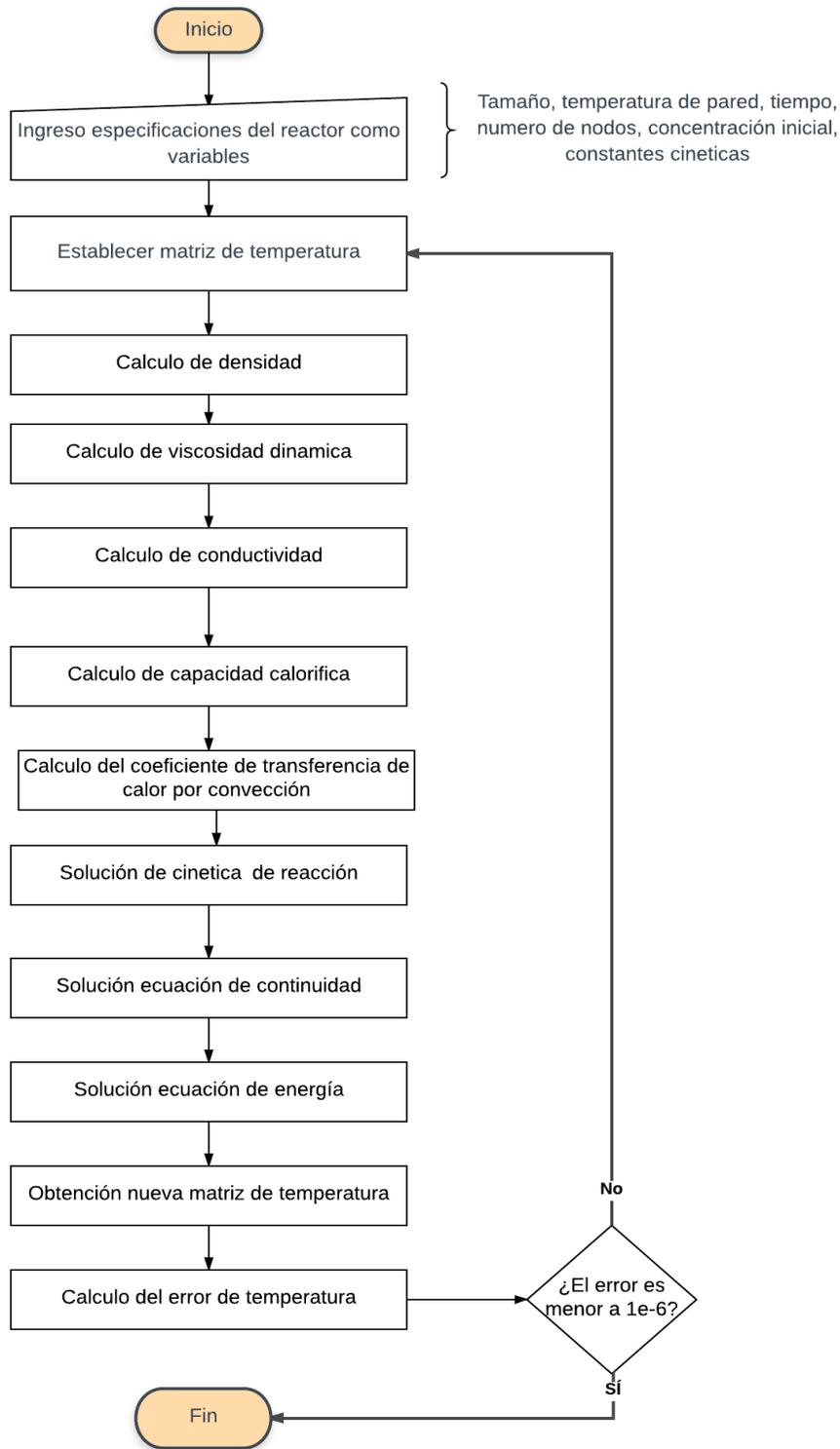


Figura 5. Diagrama de flujo del proceso de modelación.



Teniendo en cuenta lo anterior, cada nodo i,j de la malla tendrá su correspondiente ecuación lineal, en la *Figura 4* se muestra la ubicación de los nodos i,j , la solución de cada una como se mencionó anteriormente, fue realizada mediante diferencias finitas centradas. Para la solución se tuvo en cuenta, tomando como referencia el nodo i,j , el paso hacia adelante ($(i+1,j)$ y $(i,j+1)$) y hacia atrás ($(i-1,j)$ y $(i,j-1)$), así como el punto a evaluar, de las dos dimensiones: el diámetro del reactor y la longitud de este, los anteriores puntos se pueden identificar en la *Figura 4*.

El desarrollo del modelo se hizo tomando como guía el método mencionado por O'Connor¹¹⁹ el cual considera una ecuación para el nodo i,j pero con diferentes coeficientes, la simplificación del método se puede ver en la Tabla 10 y su uso tomando como ejemplo la ecuación de energía se puede encontrar en el anexo 3.

Tabla 10. Coeficientes de la ecuación del nodo (i,j)

Longitud	Diámetro	ecuación número P
i	J	$i+(j-1)m$
Longitud	Diámetro	coeficiente número q
i	J	$i+(j-1)m$
$i+1$	J	$i+1+(j-1)m$
$i-1$	J	$i-1+(j-1)m$
i	$j+1$	$i+jm$
i	$j-1$	$i+(j-2)m$

Fuente: O'CONNOR, José Luis de la Fuente. Resolución numérica de ecuaciones en derivadas parciales. Universidad Politécnica de Madrid–Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales. Madrid.

En la tabla 10, el término m se refiere al número de nodos establecido para la dirección en la longitud. Al final se incluyen las ecuaciones de contorno en los nodos correspondientes.

Es importante mencionar que el ingreso de los datos dirige a los resultados requeridos por el usuario, esto, aunque es lógico, es fundamental debido a que se estudian tres tipos de alquitranes con diferentes catalizadores.

¹¹⁹ O'CONNOR, José Luis de la Fuente. Resolución numérica de ecuaciones en derivadas parciales. Universidad Politécnica de Madrid–Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales. Madrid, 2016.

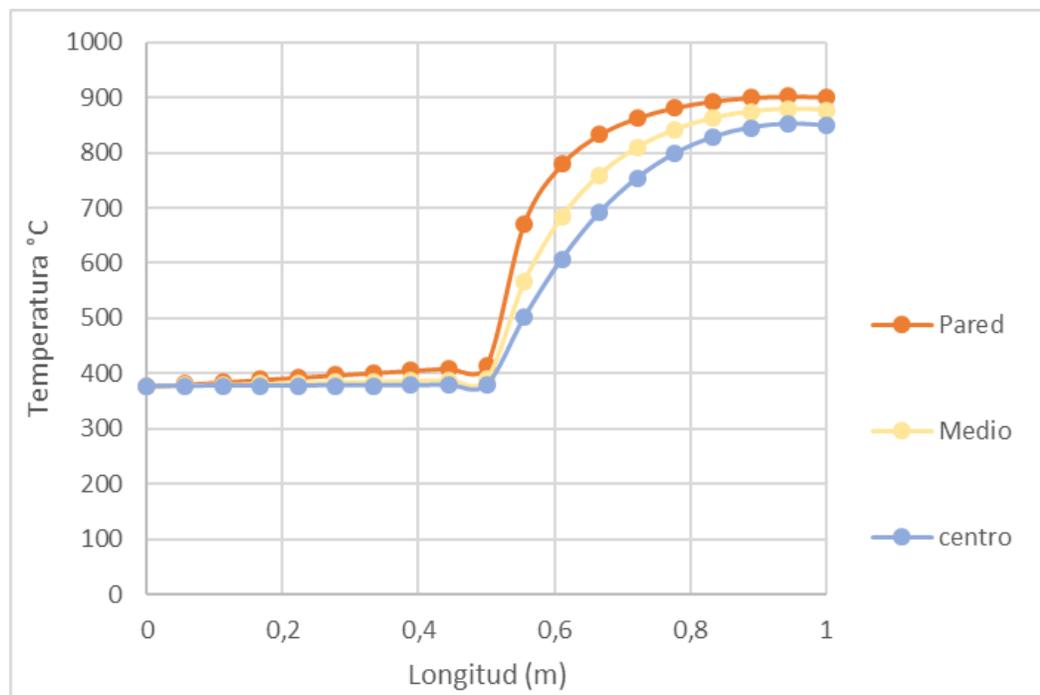
4. ANÁLISIS Y RESULTADOS DEL MODELO MATEMÁTICO

Para el análisis de los resultados obtenidos en el programa estos fueron clasificados de manera en que se diferencie la variación en la temperatura, el tipo de alquitrán y catalizador. Al final estos resultados fueron comparados con datos experimentales y de esta manera verificar la eficacia del modelo.

4.1 PERFIL DE TEMPERATURA

En la gráfica 1 se muestra el perfil de temperatura obtenido donde se muestra el cambio de temperatura a lo largo de la longitud del reactor cuando se utiliza el naftaleno como sustancia representativa para los alquitranes y temperatura de pared de 927 °C.

Gráfica 1. Cambio de la temperatura con la longitud para el naftaleno con carbonizado como catalizador y temperatura de pared a 927°C.



En la gráfica 1 se muestra el perfil de temperatura del gas a lo largo de la longitud axial para diferentes radios a lo largo del diámetro del reactor. Se tomó un punto cercano a la pared, otro en el centro del reactor (es decir el radio es 0 metros o el diámetro es 0,25 metros) y en un punto intermedio entre la pared y el centro del reactor. El comportamiento del perfil de temperatura del gas en los tres puntos es

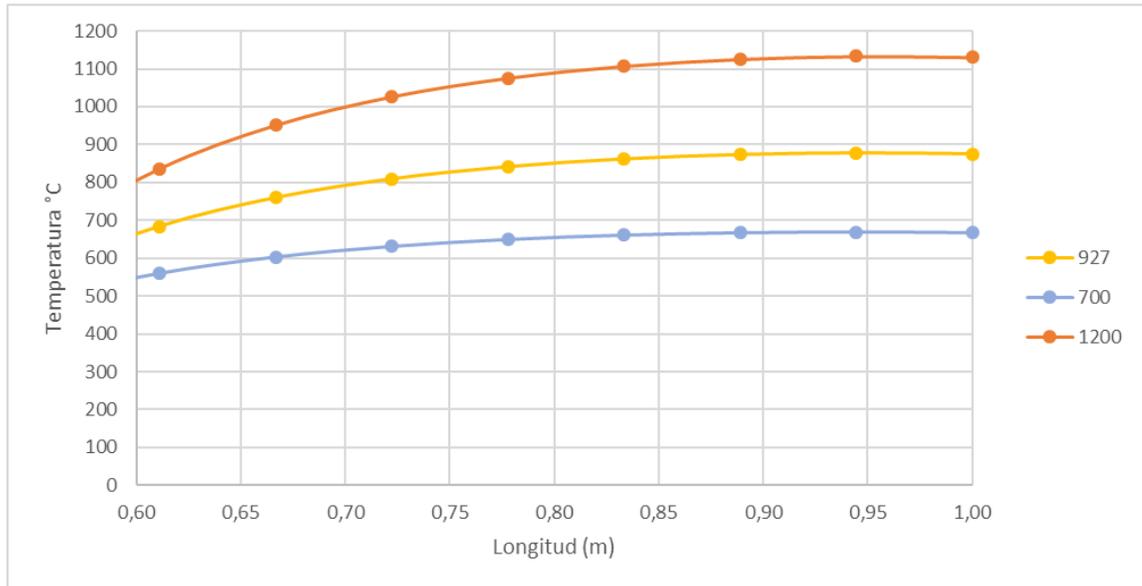
similar, pero la temperatura es mayor a medida que se acerca a la pared lo que es coherente, ya que corresponde al punto más cercano a la fuente de calor, que es la pared del reactor. En ese sentido la transferencia de calor se beneficia por la diferencia de temperatura que hay entre la pared y el medio gaseoso. En el centro del reactor se presenta la temperatura mínima del proceso comparando los puntos radiales seleccionados.

Como se ha mencionado anteriormente el interior del reactor está dividido en dos zonas, en la primera no se encuentra ningún tipo de superficie de reacción y en la segunda se encuentra el catalizador. Debido a la presencia del catalizador en la segunda zona y considerando que se encuentra a temperatura constante e igual al de la pared se presenta la transferencia de calor por convección lo que maximiza la cantidad de calor transferida y así provoca un aumento de temperatura importante en la interfase entre la zona sin catalizador y la zona que si lo contiene. Lo anterior también concuerda con los resultados obtenidos en la sección a la entrada del reactor donde no hay catalizador ya que el aumento de la temperatura es más lento que en el caso de la segunda zona. La configuración del reactor incluye dos zonas sin catalizador, el inicio y al final después de la cama de catalizador. Los resultados obtenidos del cambio de temperatura en la zona final de reactor mostraron que el aumento de la temperatura es poco significativo con un cambio entre 2 – 3 °C por lo que se opta mostrar los resultados de la primera y segunda sección del reactor a lo largo de la exposición de los resultados.

El comportamiento del gas con respecto a la temperatura es similar para los tres compuestos base que se tomaron como alquitranes para cualquier tipo de catalizador debido a su composición y estructura similar.

La temperatura de la pared también es un factor que se ve relacionado con la temperatura final del gas. En la gráfica 2 se presentan los resultados de perfil de temperatura haciendo la variación de la temperatura de la pared en un punto intermedio de la pared y el centro del reactor. este comportamiento se encontró para los tres tipos de alquitranes, y en la gráfica 2 se muestran los resultados para el caso del naftaleno.

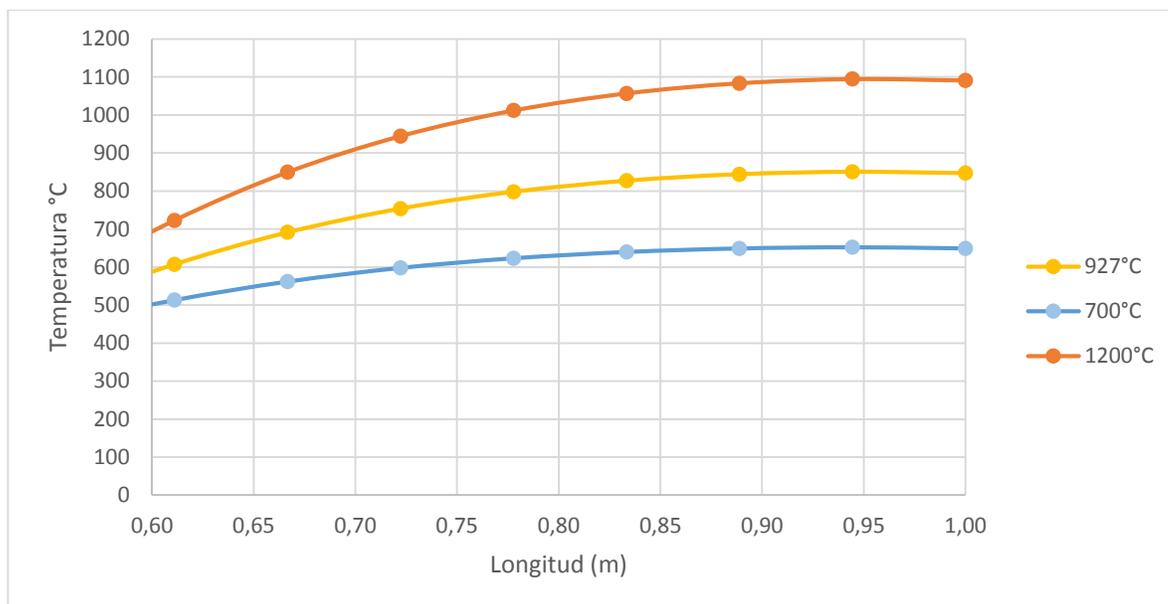
Gráfica 2. Comportamiento de la temperatura del gas a lo largo del reactor, para el naftaleno a diferentes temperaturas de pared con carbonizado como catalizador. En un punto intermedio entre el centro y la pared



En la gráfica 2 se muestra que la temperatura del gas se estabiliza en valores mayores a medida que incrementa la temperatura en la pared. Para las 3 temperaturas diferentes, la gráfica 2 muestra como el naftaleno, aunque no alcanza la misma temperatura de pared, si llega hasta un valor muy similar. Para una temperatura de pared de 1200°C la temperatura final del gas fue de 1165°C, en el caso de las temperaturas de pared de 700 y 927 °C las temperaturas finales del gas fueron 667°C y 875°C respectivamente. La gráfica 2 solo muestra la sección en donde se encuentra el catalizador que es la zona donde más se aprecia el aumento de temperatura. También es importante mencionar que las temperaturas mostradas por la gráfica 2 son las temperaturas del gas que se encuentra en el intermedio de la pared y el centro, que, aunque no es el radio más cercano a la pared este presenta cambios de temperatura considerables.

La gráfica 3 muestra el mismo comportamiento del perfil de temperatura del gas variando la temperatura de la pared. Los resultados obtenidos son considerados para el centro del reactor es decir la zona donde se encuentra las menores temperatura, para la mayor temperatura de pared 1200°C la temperatura final del gas es 1094°C, para las temperaturas de 927°C y 700°C las temperaturas finales a las que llega el gas son 847 y 649°C. Estas temperaturas son menores comparadas con las temperaturas del punto entre la pared y el centro con el mismo catalizador y usando naftaleno como referencia.

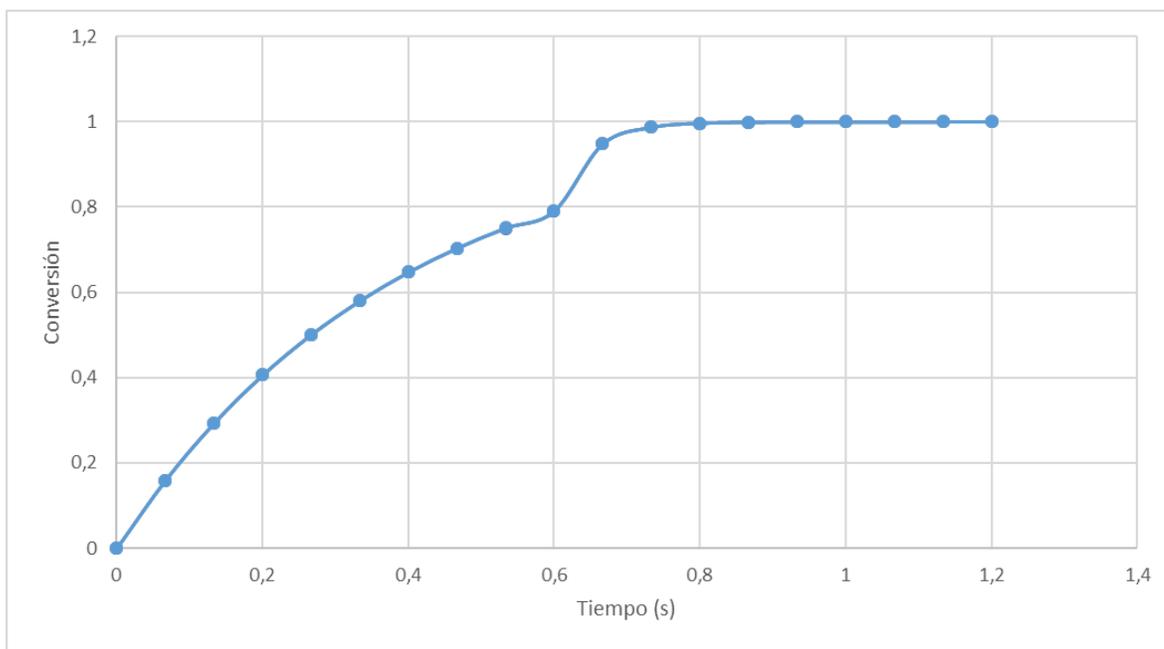
Gráfica 3. Comportamiento de la temperatura del gas a lo largo del reactor, para el naftaleno a diferentes temperaturas de pared con carbonizado como catalizador. En el centro del reactor



4.2 VARIACIÓN DEL TIPO DE ALQUITRÁN

En la gráfica 4 se muestra la variación de la conversión de alquitranes a lo largo de la longitud del reactor para varias posiciones radiales a una temperatura de 927 °C usando carbonizado como catalizador y naftaleno como sustancia de trabajo. En las gráficas anteriores se pueden ver diferencias entre los radios estudiados del reactor (cercano a la pared, en el centro y otro entre la pared y el centro), esto con respecto a la temperatura, pero analizando la conversión estas diferencias no son visibles en la gráfica 4, aunque los resultados muestran que las conversiones no son iguales entre los radios mencionados, los valores si son muy similares y difieren en tan solo decimales.

Gráfica 4. Comparación de la conversión del naftaleno con respecto al tiempo para diferentes radios del reactor a 927°C como temperatura de pared y carbonizado como catalizador.

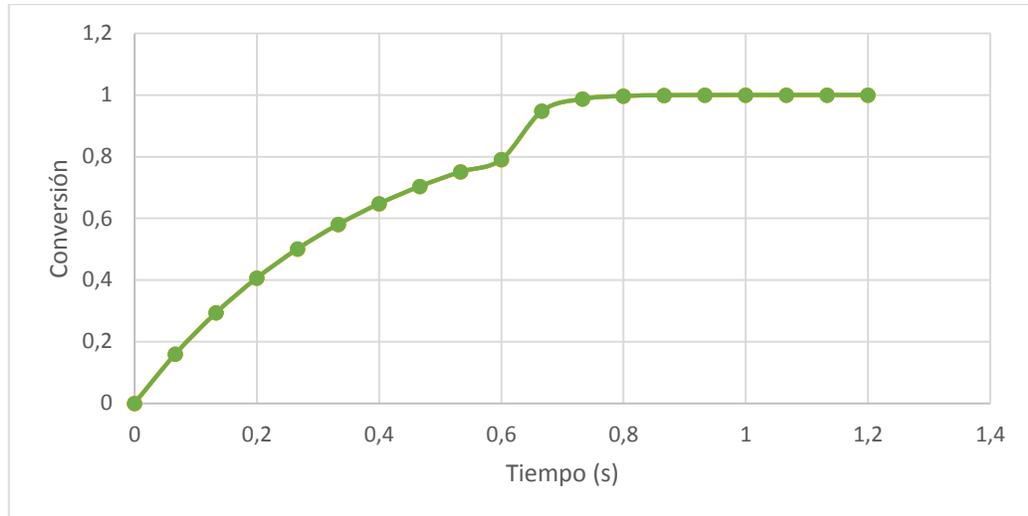


Los valores de conversión a lo largo del eje radial se pueden considerar constantes y esto se refleja en la gráfica 4 ya que se puede apreciar solo una línea para las temperaturas evaluadas; estos resultados pueden estar relacionados con el hecho de que el tipo de reactor estudiado es de flujo pistón y los cambios de concentración son predominantes en la dirección axial. En la gráfica 4 también se hace visible la diferencia cuando el gas entra a una zona y se transporta a la otra. Después de la mitad del tiempo transcurrido que es cuando empieza la zona del catalizador, se aumenta la velocidad de reacción, este cambio se puede ver con más detalle en la gráfica 5 en donde se ve que la conversión llega a valores más altos en menor tiempo en comparación con la zona en la que no se localiza el catalizador. Estos resultados muestran la influencia positiva del catalizador sobre la cinética de reacción, es decir que las reacciones de craqueo catalítico son más eficientes para la reducción de alquitrán comparándolas las reacciones de craqueo térmico a condiciones iguales.

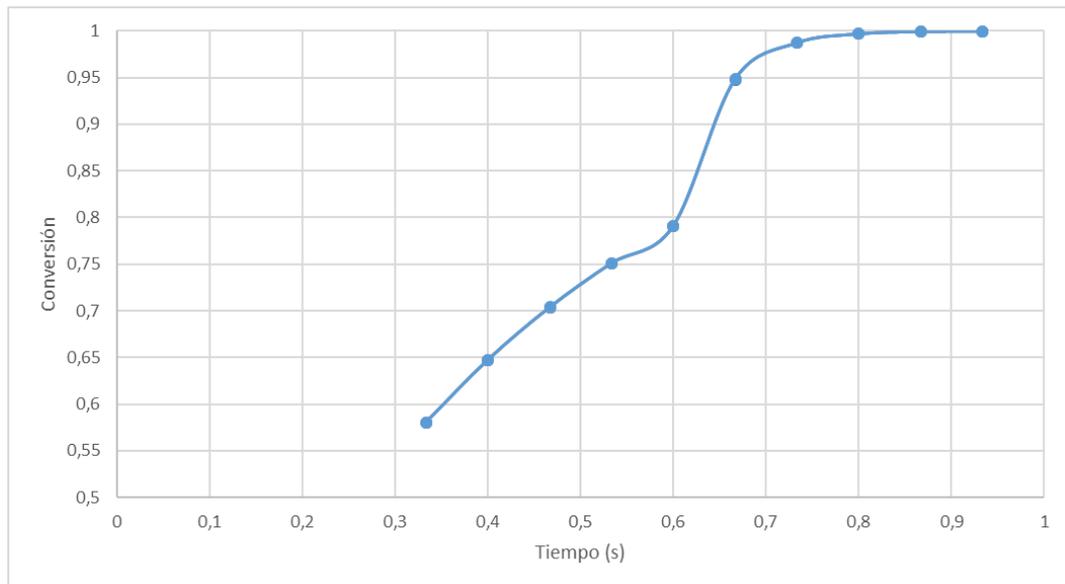
Al comparar los resultados de conversión obtenidos para temperaturas diferentes de pared se ven gráficas muy similares. La gráfica 4 muestra un comportamiento similar a la gráfica 5 donde la conversión del naftaleno varía con respecto al tiempo, pero a una temperatura de 700°C. Aunque los valores no son los mismos, se

diferencian por tan solo decimales, es decir que la temperatura si afecta a la conversión, pero su comportamiento es más dependiente del tiempo.

Gráfica 5. Comparación de a conversión del naftaleno con respecto al tiempo para diferentes radios del reactor a 700°C como temperatura de pared y carbonizado como catalizador.



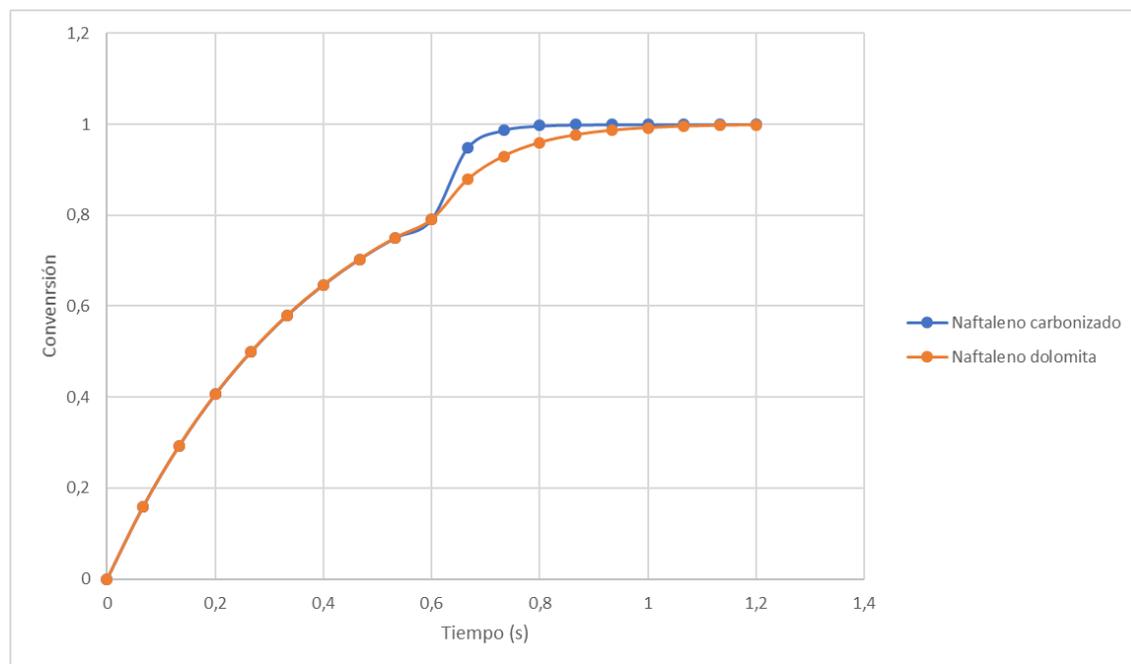
Gráfica 6. Acercamiento del cambio de la conversión del naftaleno con el tiempo, en la interfase entre la zona con y sin catalizador.



Los resultados mostrados en las gráficas 5 y 6 fueron encontrados a partir de las reacciones con carbonizado como catalizador. El grado de conversión de alquitranes logra establecerse al 100% bajo las condiciones evaluadas. El modelo permite comparar estos resultados con otro catalizador que para el naftaleno por la disponibilidad de datos es la dolomita, esta comparación se analiza en las gráficas 7 y 8.

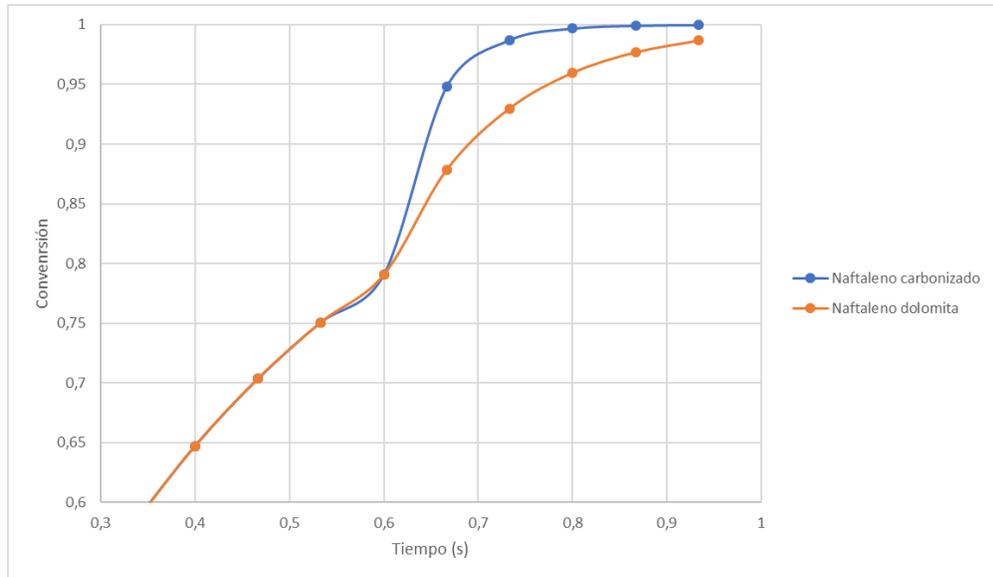
4.2.1 Variación del tipo de catalizador. Las diferencias en el comportamiento de los grados de conversión haciendo la variación del tipo de catalizador se encuentran sobre todo entre el rango de tiempo entre 0,6 y 0,8 segundos que es cuando empiezan las reacciones de craqueo catalítico. El grado de conversión tiende hacia valores de conversión de 1 para los dos catalizadores, pero el carbonizado llega a este valor en un tiempo menor que la dolomita. Para ver con más precisión los resultados la gráfica 8 muestra un acercamiento de la gráfica 7.

Gráfica 7. Cambio de la conversión con el tiempo para el naftaleno a 927°C como temperatura de pared y con diferentes catalizadores.



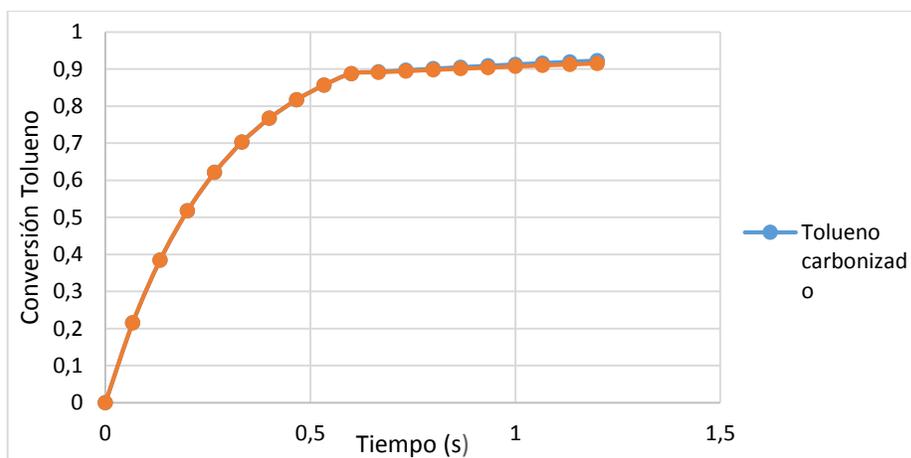
El uso de carbonizado como catalizador permite llegar a conversiones mayores en tiempo más pequeños comparados con la dolomita, esto principalmente por las energías de activación que presentan cada uno 61 y 213 KJ/mol respectivamente. El carbonizado requiere de menor energía para que la reacción ocurra y es por esta razón que al iniciar la zona del catalizador es mayor la conversión.

Gráfica 8. Acercamiento del cambio de la conversión del naftaleno con el tiempo con diferentes catalizadores.



Las gráficas anteriores muestran el comportamiento de la conversión del naftaleno con respecto al tiempo, y a comparación del caso de la temperatura los resultados cambiaron al compararse con los otros tipos de compuestos base de alquitranes, las gráficas 9 y 10 muestran el comportamiento de la conversión para el tolueno y del benceno en la gráfica 11 con respecto al tiempo y con diferentes catalizadores.

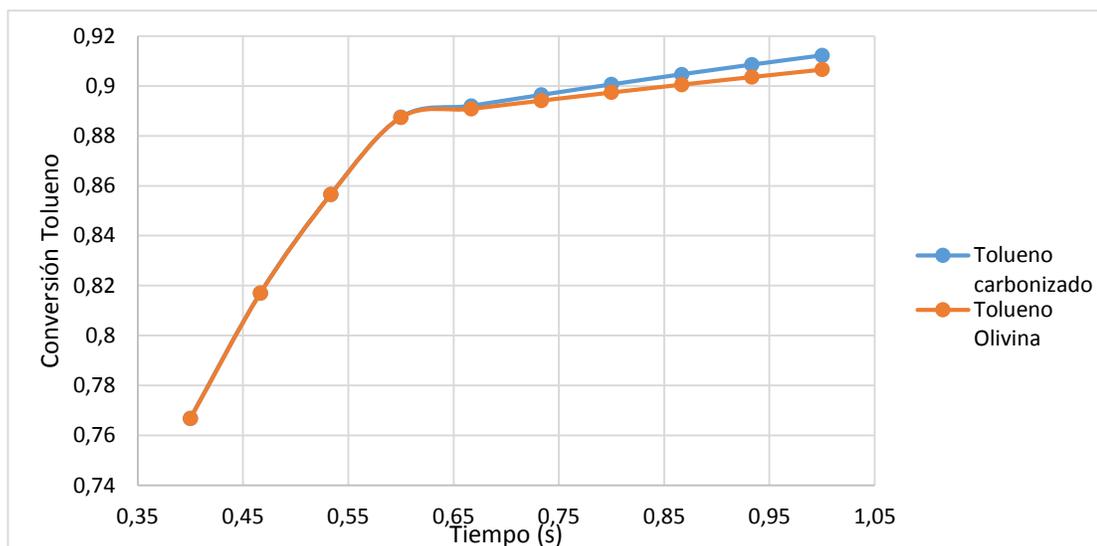
Gráfica 9. Comparación de a conversión del tolueno con respecto al tiempo para catalizadores carbonizado y olivina.



En la gráfica 9, en la zona de reacciones homogéneas la conversión aumenta a medida que avanza el tiempo llegando a una conversión aproximada de 0,85

(85%). Es decir que en tiempos < 0,55 segundos se obtienen conversiones altas, pero en la zona catalítica hay un aumento en la conversión.

Gráfica 10. Acercamiento del cambio de la conversión del tolueno con el tiempo con diferentes catalizadores



Realizando la comparación entre los catalizadores para la conversión de tolueno es evidente el ajuste en los datos lo que con lleva a concluir que en ambos casos se llega a conversiones máximas de aproximadamente 0,91 (91%) en tiempo de residencia > 0,6 segundos.

Cuando se hace el acercamiento con más detalle a partir del tiempo 0,55 segundos la conversión es 0,87 (87%), desde el tiempo 0,57 segundos la actividad catalítica cambia ligeramente con respecto a la zona homogénea. Cuando se usa como catalizador carbonizado se obtienen conversiones más altas con una diferencia de 1% de conversión con respecto a la olivina. Lo que lleva a concluir que con ambos catalizadores se obtiene conversiones similares. Además, la estabilidad química del tolueno hace más complejo el craqueo por ello las conversiones no alcanzan a ser 1.

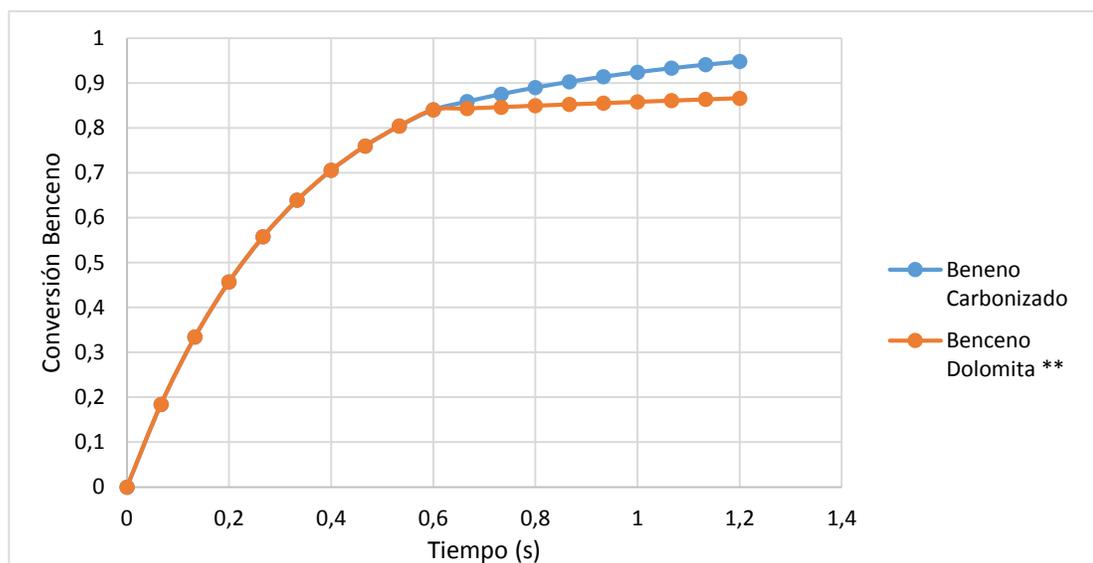
La fracción de tolueno disminuye con el aumento de la temperatura. Este comportamiento está de acuerdo con estudios que emplean el tolueno como modelo de alquitrán para la evaluación de reacciones secundarias homogéneas¹²⁰. “El

¹²⁰ TARALAS, Georgios; KONTOMINAS, Michael G. y KAKATSIOS, Xenophon. Modeling the thermal destruction of toluene (C₇H₈) as tar-related species for fuel gas cleanup. En: Energy & Fuels. vol. 17, no. 2, p. 329-337

tolueno hace parte de la clase de alquitranes secundarios que se incrementan hasta temperaturas de pirólisis menores de 700 °C¹²¹.

En la zona de reacciones homogéneas la conversión aumenta a medida que avanza el tiempo llegando a una conversión aproximada de 0,81 (81%). En 0,6 s la cinética es mayor y cuando el gas entra en contacto con el catalizador dolomita la conversión del benceno se mantiene el constate alcanzando una conversión de 0,85(85%).

Gráfica 11. Comparación de a conversión del Benceno con respecto al tiempo para catalizadores carbonizado y dolomita.



Realizando la comparación entre los catalizadores para la conversión de Benceno con carbonizado y dolomita, la diferencia radica en la actividad catalítica es evidente en tiempos >0,6 segundos, se ve un cambio favoreciendo como catalizador el carbonizado, donde alcanza una conversión máxima de aproximadamente 94% y para la dolomita una conversión 88%. Entonces se puede concluir que para el benceno en zona de craqueo catalítico el carbonizado es más eficiente en términos de conversión.

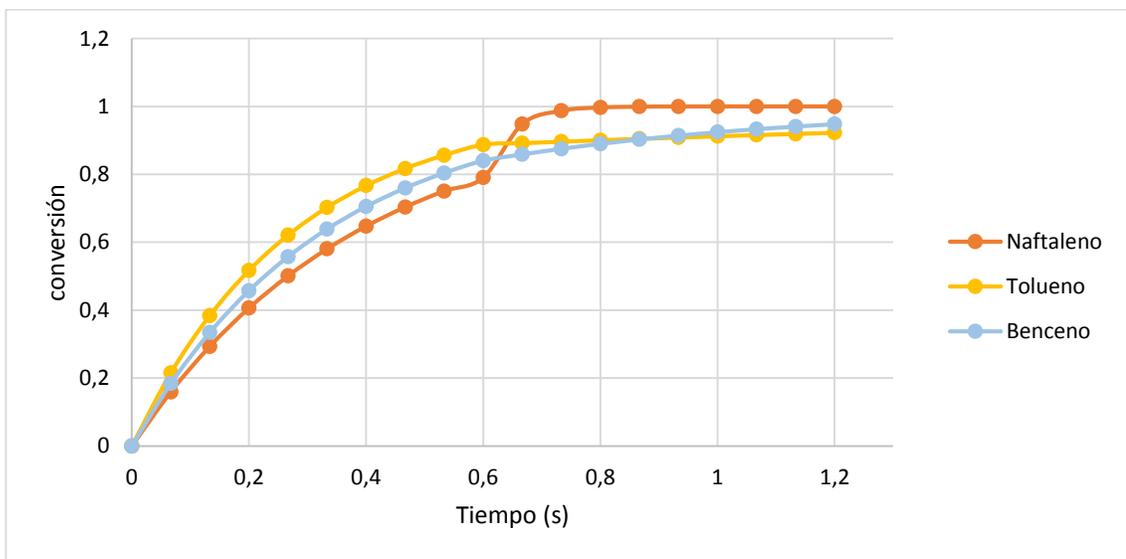
4.3 COMPARACIÓN DE LAS TRES ESPECIES DE ALQUITRÁN

La comparación de la conversión de las tres especies de componentes base con respecto al tiempo se muestra en la gráfica 12 usando como catalizador al carbonizado. Se analizó el comportamiento de los tres componentes a la

¹²¹ MILNE, Thomas A.; ABATZOGLOU, Nicolas y EVANS, Robert J. Biomass Gasifier" Tars": Their Nature, Formation, and Conversion. National Renewable Energy Laboratory Golden, CO, 1998.

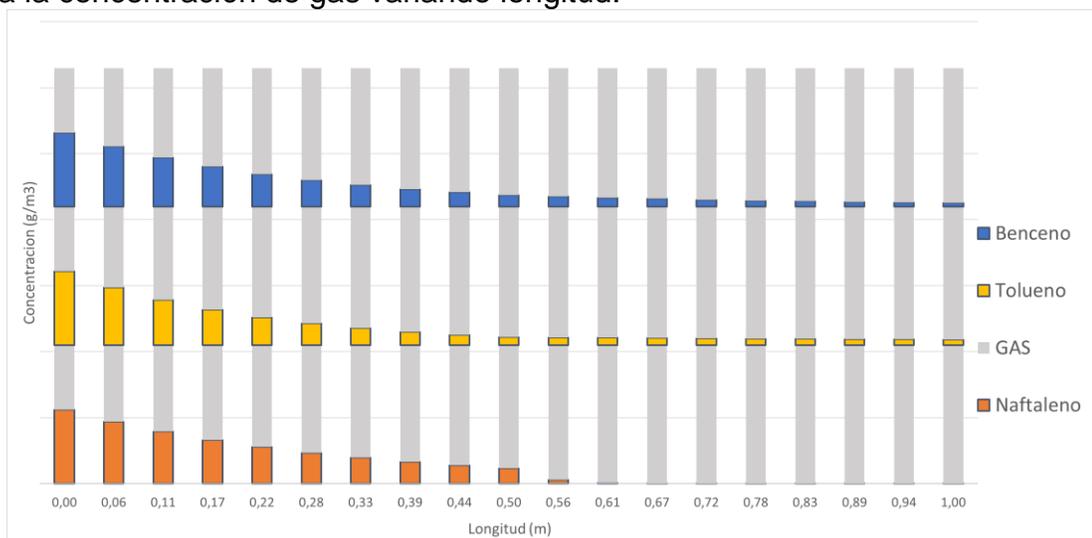
temperatura de 927°C y en un punto entre la pared del reactor y el centro de este. La forma en que el tolueno y el benceno llegan al punto máximo de conversión es muy similar además que los valores finales de conversión de estos dos son también muy similares, diferente a lo mostrado en el naftaleno que alcanza el valor más alto de conversión. El comportamiento de la conversión en la primera zona es similar para los tres componentes, aunque en este caso la velocidad de reacción del naftaleno es más lenta debido a que el tamaño molecular es mayor y se hace más difícil romper solo por reacciones de craqueo térmico, pero el uso del catalizador acelera la reacción y se logran grados de conversión de 100 %.

Gráfica 12. Comparación de la conversión con respecto al tiempo para de cada tipo de alquitrán estudiado.



Finalmente, la gráfica 13 muestra la disminución de la concentración de alquitranes a medida que aumenta la concentración de la fase volátil, la gráfica presenta la comparación para las tres especies con carbonizado como catalizador y a lo largo del reactor.

Gráfica 13. Comparación de la concentración de cada tipo de alquitrán con respecto a la concentración de gas variando longitud.



La fracción inicial de alquitranes se disminuye con el aumento de la temperatura, a medida que transcurre el tiempo y por lo tanto a medida que el gas avanza en el reactor. Las gráficas analizadas con anterioridad muestran la conversión de alquitranes por medio de reacciones homogéneas y heterogéneas. A medida que se aumenta la temperatura, la conversión de alquitranes se incrementa. La conversión de alquitranes obtenida por las reacciones homogéneas y heterogéneas es significativa a temperaturas por encima de 800°C. Lo que indica que se presenta un aumento significativo de la reactividad de la fase volátil y se promueven las reacciones a dichas temperaturas¹²².

4.4 COMPARACIÓN DE DATOS EXPERIMENTALES

Para validar los datos obtenidos en el modelo matemático es necesario realizar una comparación con datos experimentales con el objetivo de que los datos se ajusten satisfactoriamente y se logre obtener la validez de los datos. Es importante resaltar que los trabajos experimentales investigados varían en ciertas variables que pueden afectar un ajuste óptimo los cuales serán explicados a lo largo de la sección.

4.4.1 Comparación con trabajo: abu el-rub. En la tesis de doctorado realizada por Ziad Yousef Kamel Abu El-Rub¹²³ "*Biomass char as an in situ catalyst for tar removal in gasification systems*"; realizó una experimentación que detallo en uno de sus

¹²² MENDOZA GENEY, Libardo Enrique. Pirolisis De Biosolidos En Horno Rotatorio. Universidad Nacional de Colombia-Sede Bogota, 2016.

¹²³ EL-RUB, Abu y KAMEL, Ziad Yousef. Biomass Char as an in-Situ Catalyst for Tar Removal in Gasification Systems. University of Twente, 2008.

capitulo llamado “*Tar reduction in a Fixed char bed*” previamente había realizado experimentaciones para comparar la actividad catalítica de la biomasa de carbón con catalizadores alternativos conocidos para la reducción de alquitrán. Los experimentos se llevaron a cabo a diferentes temperaturas, tiempos de residencia del gas, tamaño de partícula, composiciones de gases y propiedades. En el proceso se llegó a las siguientes conclusiones y resultados. Se obtuvo una conversión completa (>99%) a temperaturas $\geq 800^{\circ}\text{C}$, tiempo de residencia del gas de 0,3 segundos y alcanzo un tamaño de partícula 500-630 μm . La desactivación de carbonizado puede ser debido al bloqueo de poros y el consumo de carbón en reacciones de gasificación. El objetivo de este estudio experimental fue revelar el mecanismo y los parámetros clave del alquitrán proceso de reducción con carbonizado. Se eligió Naftaleno como compuesto modelo para alquitrán¹²⁴. El objetivo de estos experimentos fue investigar la influencia de los diferentes parámetros de proceso en la reducción de naftaleno por biomasa carbonizado. Los parámetros que el autor estudio fueron:

- ✓ Temperatura de la cama de catalizador
- ✓ Tiempo de residencia del gas
- ✓ Tamaño de partícula
- ✓ Concentración de naftaleno en la entrada
- ✓ Composición del gas (H_2O , H_2 , CO , CO_2 , CH_4)
- ✓ Propiedades del carbonizado y fuente

Tabla 11. Condiciones experimentales

Parámetro	Símbolo	Valor
Presión	P(atm)	1
Alquitrán	C_{10}H_8	Naftaleno
Temperatura a granel	T($^{\circ}\text{C}$)	900
Tiempo de residencia	τ (s)	1,2
Velocidad del gas	v_0 (l/min)	0,39
Tamaño de partícula (carbonizado)	d_p (μm)	500-630
Composición estándar del gas (Fracción volumétrica)	CO	6%
	CO_2	10%
	H_2O	7%
	H_2	4%
	CH_4	2.4%
	C_{10}H_8	(10-20) (g/Nm^3)
	N_2	balance

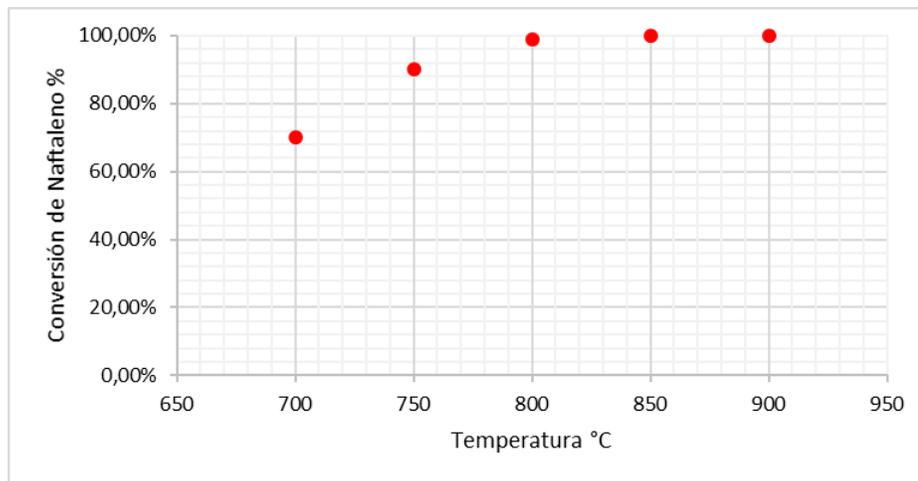
Fuente: EL-RUB, Abu y KAMEL, Ziad Yousef. Biomass Char as an in-Situ Catalyst for Tar Removal in Gasification Systems. University of Twente.

¹²⁴ EL-RUB, Abu y KAMEL, Ziad Yousef. Biomass Char as an in-Situ Catalyst for Tar Removal in Gasification Systems. University of Twente, 2008.

✓ Efecto de la temperatura del lecho de carbón

En el experimento de referencia eligió una temperatura de lecho de carbón de 900 ° C y la reducción de naftaleno resultó ser > 99%. La gráfica 14 muestra la reducción el naftaleno para temperaturas más bajas. A pesar de estos cambios, la reducción de naftaleno a 900 ° C se mantuvo alta en 100%. A temperaturas más bajas, la reducción de naftaleno disminuye ligeramente a aproximadamente 90% a 750 ° C; por debajo de esta temperatura, la reducción de naftaleno disminuye de formas más significativa hasta aproximadamente 70% a 700 ° C. En base a estos datos, un modelo cinético de primer orden para la conversión de naftaleno se aplica para calcular las constantes cinéticas. La energía de activación (E_{app}) y el factor pre-exponencial (k_{app}) se pueden calcular como 61 kJ / mol y 1,104 s⁻¹, respectivamente¹²⁵.

Gráfica 14. Conversión de naftaleno respecto a la Temperatura, $\tau=0,3s$, $d_p=500-800 \mu m$



Fuente: Fuente: EL-RUB, Abu y KAMEL, Ziad Yousef. Biomass Char as an in-Situ Catalyst for Tar Removal in Gasification Systems. University of Twente.

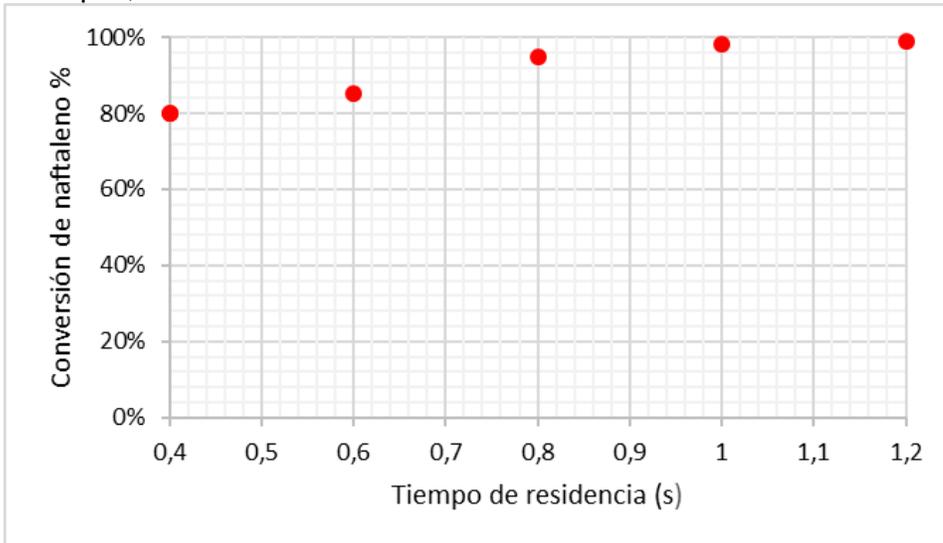
✓ Efecto del tiempo de residencia del gas

La gráfica 15 muestra la influencia del tiempo de residencia del gas en el naftaleno conversión a 750 ° C.” La conversión de naftaleno aumenta con el tiempo de residencia del gas”¹²⁶.

¹²⁵ EL-RUB, Abu y KAMEL, Ziad Yousef. Biomass Char as an in-Situ Catalyst for Tar Removal in Gasification Systems. University of Twente, 2008.

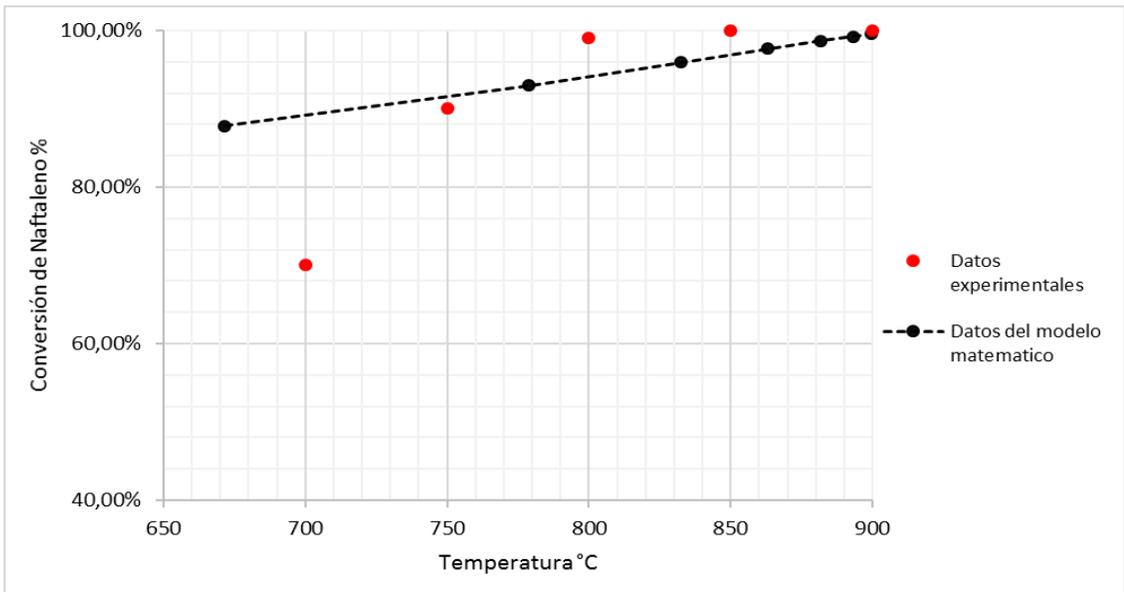
¹²⁶ Ibid.

Gráfica 15. Conversión de naftaleno respecto al tiempo de residencia, $d_p=1000-1180 \mu\text{m}$, $T=750^\circ\text{C}$.



Fuente: EL-RUB,Abu y KAMEL,Ziad Yousef. Biomass Char as an in-Situ Catalyst for Tar Removal in Gasification Systems. University of Twente.

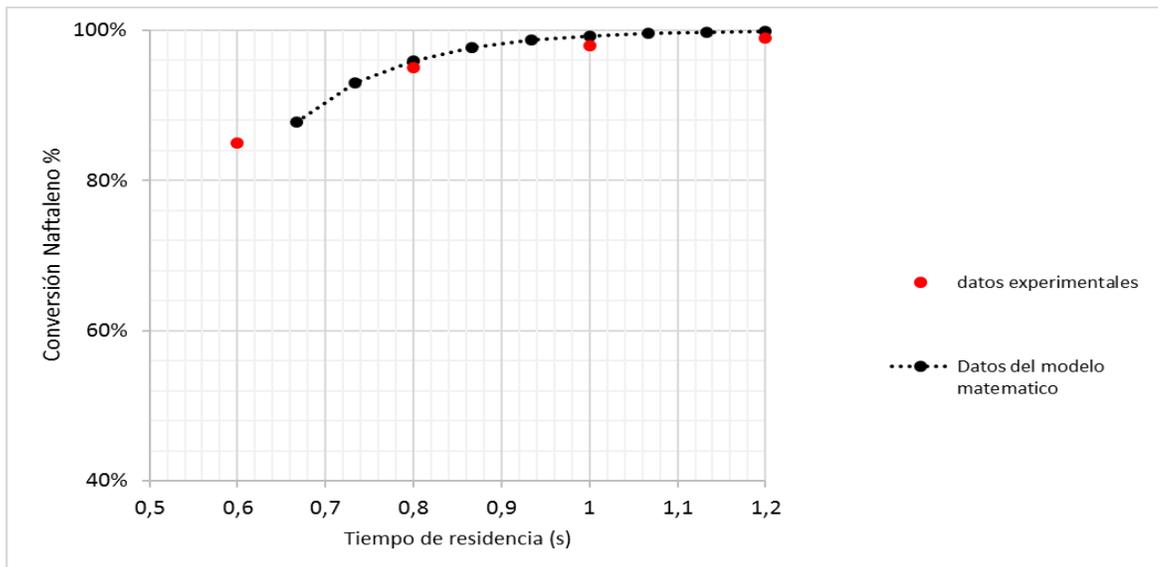
Gráfica 16. Conversión de naftaleno (catalizador carbonizado) respecto a la Temperatura, donde los datos experimentales son a las siguientes condiciones, $\tau=0,3\text{s}$, $d_p=500-800 \mu\text{m}$



Fuente: Fuente: EL-RUB,Abu y KAMEL,Ziad Yousef. Biomass Char as an in-Situ Catalyst for Tar Removal in Gasification Systems. University of Twente. & autores

Como se ha explicado anteriormente los datos experimentales se obtuvieron a una temperatura de lecho carbón de 900°C, al modificar esta variable en el modelo matemático y el φ la diferencia con los radica en el d_p ya que en el modelo se consideró constante, la reducción de naftaleno resulto ser >99%, ajustándose al dato experimental a una temperatura de 900°C. La reducción de naftaleno se mantuvo alta en el modelo a partir 670°C. Lo que indica que se presenta un aumento significativo de la reactividad de la fase volátil y se promueven las reacciones secundarias, a diferencia de los datos experimentales ya que se observa un cambio brusco en 700°C con una conversión de 70%.

Gráfica 17. Conversión de naftaleno (Catalizador carbonizado) respecto al tiempo de residencia, donde los datos experimentales son a las siguientes condiciones: $d_p=1000-1180 \mu\text{m}$, $T=750^\circ\text{C}$



Fuente: EL-RUB, Abu y KAMEL, Ziad Yousef. Biomass Char as an in-Situ Catalyst for Tar Removal in Gasification Systems. University of Twente & autores.

En la gráfica 17 el autor varía el diámetro de partícula (d_p). Los datos obtenidos se ajustaron a los experimentales en un tiempo de residencia de 0,8 segundos, 1 segundo y 1,2 segundos; alcanzando conversiones similares. En efecto es factible afirmar que hay una similitud que valida la información obtenida. Además, en 1,2 segundos es donde se obtiene la mayor conversión alcanzando el 100%, lo que indica que a mayor contacto del gas con el catalizador hay un alto factor de conversión.

En los datos experimentales para el análisis de la conversión respecto a la temperatura y tiempo de residencia el autor vario el tamaño de partícula con el objetivo de analizar la actividad catalítica, pero en el modelo matemático el diámetro de partícula fue constante con el propósito de tener un mayor enfoque en la producción de gas. Al ver que los datos se ajustan correctamente se puede concluir que esta variable no afecto la conversión de alquitrán dado que en ambos casos se ajustan en las más altas >99%.

4.4.2 Comparación con trabajo: walter torres & colaboradores. En el artículo realizado por Walter Torres & colaboradores¹²⁷ llamado “Hot Gas Removal of Tars, Ammonia, and Hydrogen Sulfide from Biomass Gasification Gas” realizan un estudio por el envenamiento por azufre en el gas crudo de la gasificación puede contener hasta unos cientos ppm de azufre; excepción que es el gas de combustión de la gasificación del negro licor derivado de la industria del papel que puede contener más de 3000 ppm de azufre¹²⁸.

Como los niveles del compuesto de azufre en el gas de gasificación de biomasa es relativamente bajo, y como los catalizadores de níquel son considerados por un número de expertos en gasificación de biomasa como el mejor para el tratamiento de alquitrán catalítico, una tendencia es tratar de mejorar la resistencia del catalizador de níquel promocionándolo con óxidos de Li, K¹²⁹.

Muestra los resultados para la gasificación de naftaleno en catalizadores de Ni / Al₂O₃ dopado con MgO en presencia de un gas combustible sintético. En un combustible sin H₂S gas, se obtuvo una conversión del 100% de naftaleno a todas las temperaturas. La adición de H₂S al gas combustible dio como resultado la desactivación catalítica, aunque actividad residual para la gasificación de hidrocarburos se mantuvo¹³⁰.

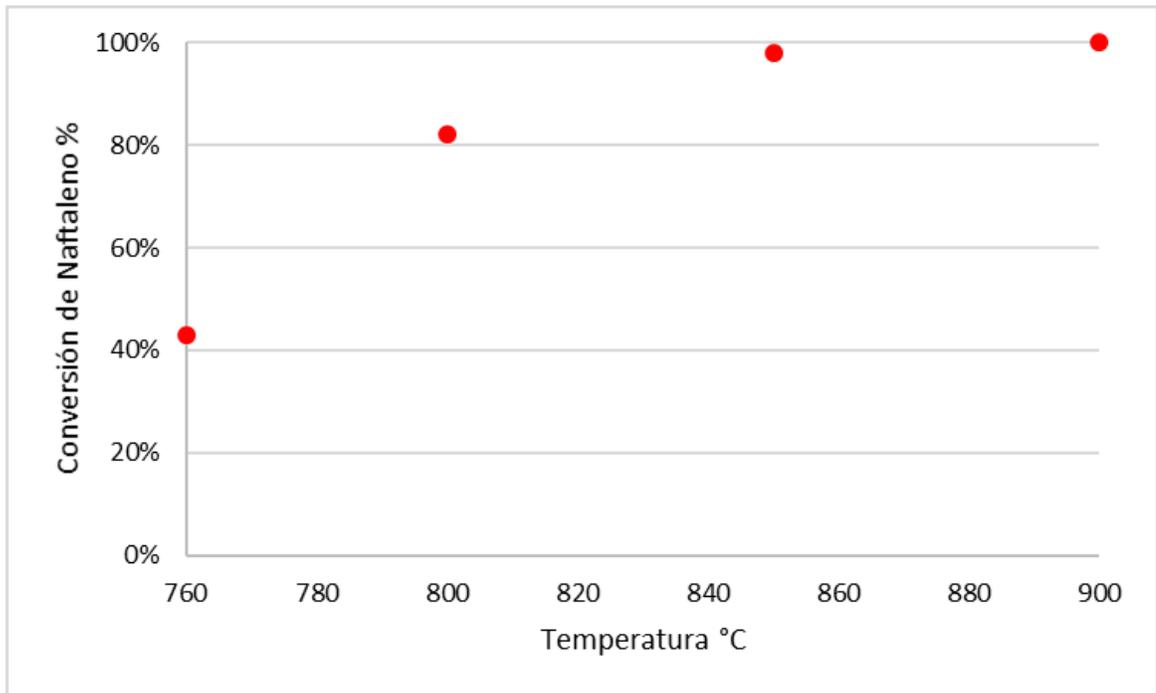
¹²⁷ TORRES,Walter; PANSARE,Sourabh S. y GOODWIN JR,James G. Hot gas removal of tars, ammonia, and hydrogen sulfide from biomass gasification gas. En: Catalysis Reviews. vol. 49, no. 4, p. 407-456

¹²⁸ LOUHELAINEN,J.; ALLEN,R. y ISOAHO,J. P. Determination of the total sulphur content in black liquor by X-ray fluorescence. En: Journal of Pulp and Paper Science. vol. 31, no. 1, p. 57-61

¹²⁹ CHEN,Lenwhei y SHIUE,Dar Woei. Resistivity to sulfur poisoning of nickel-alumina catalysts. En: Industrial & Engineering Chemistry Research. vol. 27, no. 8, p. 1391-1396

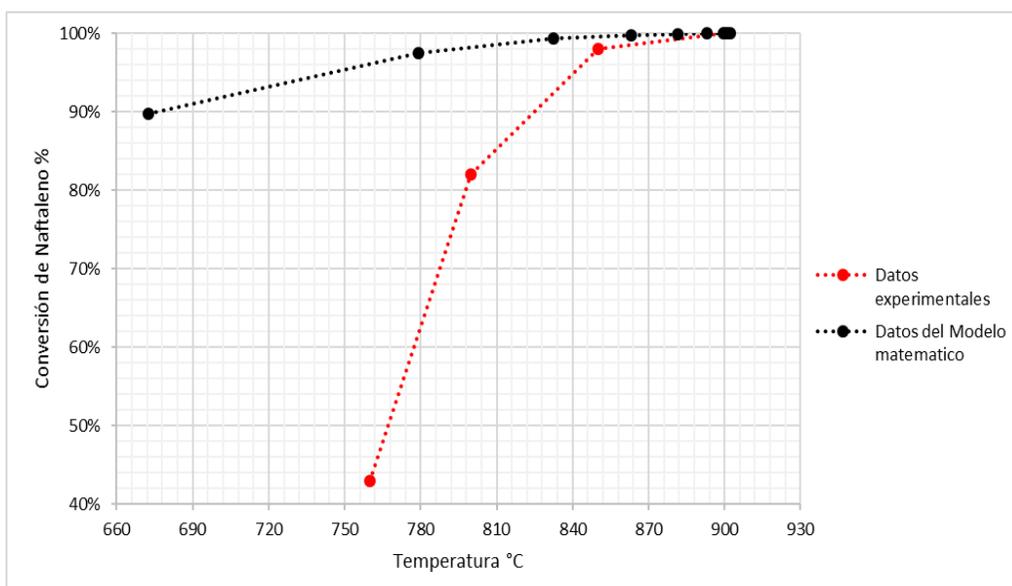
¹³⁰ TORRES,Walter; Op.Cit

Gráfica 18. Conversión de Naftaleno respecto a la Temperatura. Eliminación inicial de naftaleno de un combustible sintético en un catalizador de Ni / Al₂O₃. Combustible composición (vol%): 12% CO, 10% H₂, 11% CO₂, 12% H₂O, 5% CH₄, 0.8% naftaleno, y 0-200 ppm H₂S (como lo indican los números en la leyenda) con balance N₂



Fuente: TORRES,Walter; PANSARE,Sourabh S. y GOODWIN JR,James G. Hot gas removal of tars, ammonia, and hydrogen sulfide from biomass gasification gas. En: Catalysis Reviews

Gráfica 19. Conversión de Naftaleno respecto a la Temperatura. Donde los datos experimentales consistieron en Eliminación inicial de naftaleno de un combustible sintético en un catalizador de Ni / Al₂O₃. Combustible composición (vol%): 12% CO, 10% H₂, 11% CO₂, 12% H₂O, 5% CH₄, 0.8% naftaleno, y 0-200 ppm H₂S (como lo indican los números en la leyenda) con balance N₂.



Fuente: TORRES,Walter; PANSARE,Sourabh S. y GOODWIN JR,James G. Hot gas removal of tars, ammonia, and hydrogen sulfide from biomass gasification gas. En: Catalysis Reviews & autores

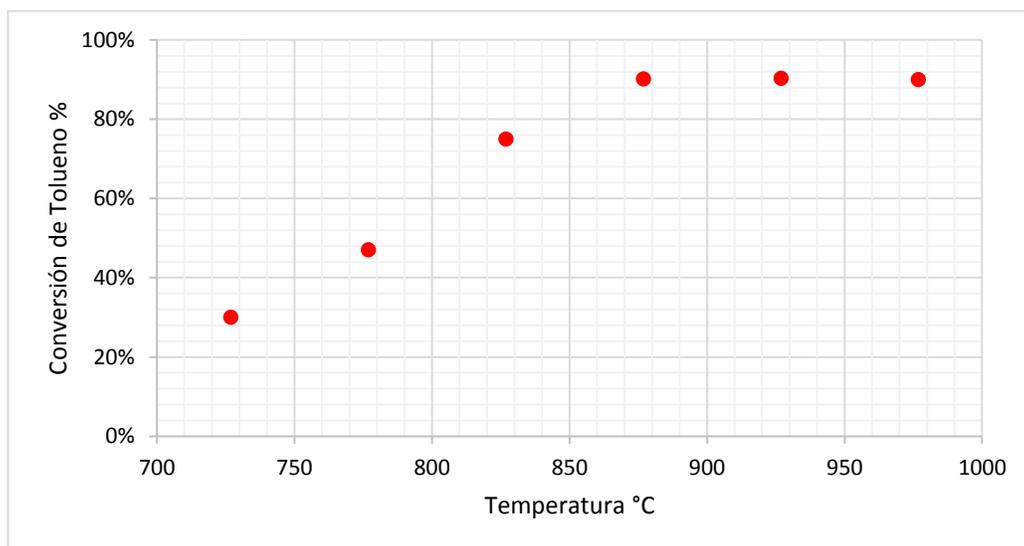
Teniendo en cuenta que en los datos experimentales se consideró el envenenamiento por azufre, que el catalizador fue Níquel a base de óxido (Ni/Al₂O₃) dopado de MgO, y que el contenido del gas no incluía N₂, estas diferencias son evidentes en la comparación dado que el modelo se obtienen conversiones >89% en 670°C. Se logra un ajuste de los datos a temperaturas mayores a 840°C alcanzando conversiones >95%.

4.4.3 Comparación con trabajo: georgios taralas & colaboradores. En el artículo realizado por Georgios Taralas & colaboradores¹³¹, llamado “Modeling the Thermal Destruction of Toluene (C₇H₈) as Tar Related Species for Fuel Gas Cleanup” en donde analiza la destrucción térmica del tolueno vaporizado en presencia de

¹³¹ TARALAS,Georgios; KONTOMINAS,Michael G. y KAKATSIOS,Xenophon. Modeling the thermal destruction of toluene (C₇H₈) as tar-related species for fuel gas cleanup. En: Energy & Fuels. vol. 17, no. 2, p. 329-337

[N₂+H₂O+O₂] en aire y [N₂+H₂ + H₂O] en las mezclas de gases examinadas. El tolueno (P_[C₇H₈]=0,93-1,85 kPa) se utiliza como modelo especies presentes en compuestos orgánicos volátiles relacionados con el alquitrán de productos termoquímicos avanzados en tecnologías de conversión. Los experimentos se realizaron en un reactor de flujo tubular no isotérmico a una presión total de 101,3 kPa, rango de temperatura de 973-1223 K. En presencia de oxígeno que contiene moléculas (relaciones molares de [H₂O + O₂] / C₇H₈ se variaron entre 1,78 y 3,52). La destrucción térmica de tolueno en la mezcla de gases [N₂ + H₂ + H₂O] gas de mezcla ([H₂ + H₂O] / C₇H₈) = 3,52 y 0,40 <math>\tau < 0,90 \text{ s}</math> se estudió como referencia. Las energías de activación de la destrucción térmica del tolueno son: $356 \pm (5 \text{ kJ mol}^{-1})$ en [N₂ + H₂O + O₂] y $250 \pm (10 \text{ kJ mol}^{-1})$ en [N₂ + H₂ + H₂O]mezcla de gas. Se ha sugerido una red de reacción química y un mecanismo de radicales libres para explicar la distribución de la concentración de los productos El mecanismo de radicales libres se ha utilizado para interpretar las tendencias experimentales en los tiempos de residencia del gas ($\tau < 5 \text{ s}</math>)¹³².$

Gráfica 20. Conversión térmica de Tolueno, con energía de activación $356 \pm (5 \text{ kJ mol}^{-1})$.

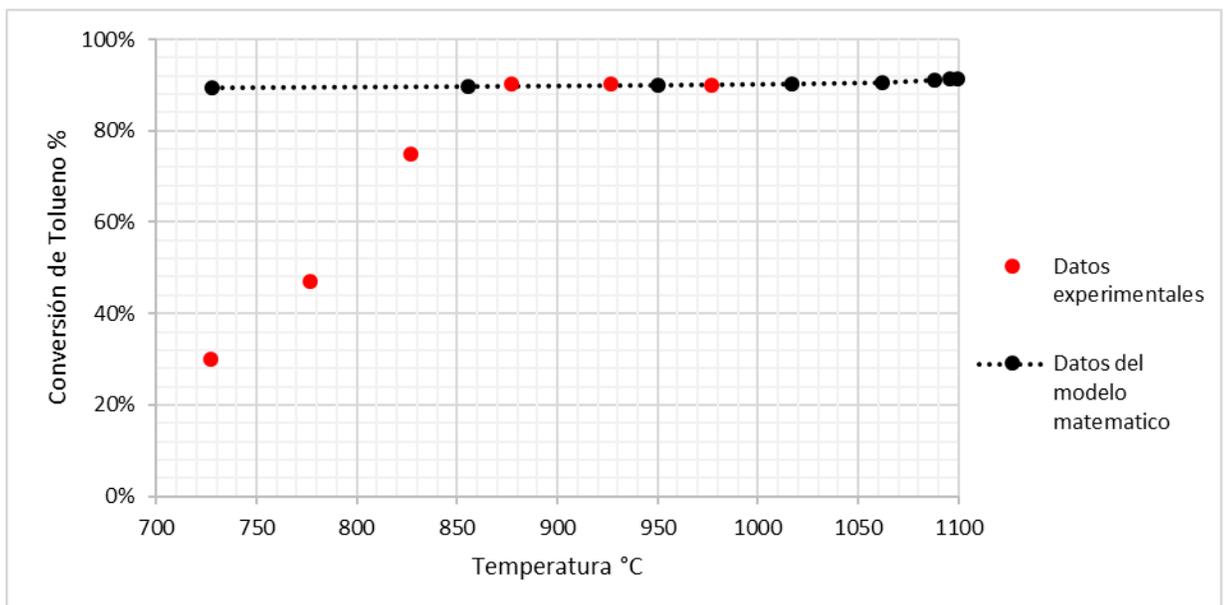


Fuente: TARALAS,Georgios; KONTOMINAS,Michael G. y KAKATSIOS,Xenophon. Modeling the thermal destruction of toluene (C₇H₈) as tar-related species for fuel gas cleanup. En: Energy & Fuels

¹³² TARALAS,Georgios; KONTOMINAS,Michael G. y KAKATSIOS,Xenophon. Modeling the thermal destruction of toluene (C₇H₈) as tar-related species for fuel gas cleanup. En: Energy & Fuels. vol. 17, no. 2, p. 329-337

La destrucción térmica del tolueno se ha estudiado a 973-1223 K y presión atmosférica. La química de reacciones que ocurren bajo diferentes mezclas de gases de tolueno, $[N_2 + H_2O + O_2]$ y $[N_2 + H_2 + H_2O]$ las cuales se evaluaron bajo las condiciones de operación estipuladas, una reacción de primer orden con respecto al tolueno y 0,5 con respecto a la presión parcial de $[H_2 + H_2O]$ podría expresar los efectos de la temperatura y el tiempo de residencia. Energía de activación de $356 \pm (5 \text{ kJ mol}^{-1})$ en $[N_2 + H_2O + O_2]$ y de $250 \pm (10 \text{ kJ mol}^{-1})$ en $[N_2 + H_2 + H_2O]$ en la mezcla de gases. La activación la energía de la destrucción de tolueno se reduce en $[N_2 + H_2 + H_2O]$ por aproximadamente 110 kJ mol^{-1} ¹³³.

Gráfica 21. Conversión térmica de Tolueno, con energía de activación donde los datos experimentales son $356 \pm (5 \text{ kJ mol}^{-1})$.



Fuente: TARALAS, Georgios; KONTOMINAS, Michael G. y KAKATSIOS, Xenophon. Modeling the thermal destruction of toluene (C₇H₈) as tar-related species for fuel gas cleanup. En: Energy & Fuels & autores.

Teniendo en cuenta las condiciones del proceso para la obtención de los datos experimentales, es importante resaltar que se realizó un craqueo térmico en donde el alquitrán está representado por Tolueno y se realiza en presencia de oxígeno.

¹³³ TARALAS, Georgios; KONTOMINAS, Michael G. y KAKATSIOS, Xenophon. Modeling the thermal destruction of toluene (C₇H₈) as tar-related species for fuel gas cleanup. En: Energy & Fuels. vol. 17, no. 2, p. 329-337

En el modelo se alcanzan una conversión máxima de 92% no se alcanza a llegar a conversiones mucho más altas debido a la estabilidad química del tolueno, comparado con las conversiones alcanzadas por naftaleno. Además, en el proceso se realiza un craqueo catalítico, por ende, a temperaturas mayores de 720°C la conversión es más alta comparada con los datos experimentales. Los datos del modelo se ajustan en una temperatura de 870°C alcanzando las conversiones máximas, en efecto validando la información obtenida.

5. CONCLUSIONES

- ✓ El estudio del comportamiento de la descomposición de alquitranes, para diferentes tipos (Benceno, Tolueno Y Naftaleno) y a diferentes condiciones de operación, demostró la importancia de las operaciones de transferencia de calor en el proceso, así como la cinética de reacción, el uso de catalizador o no además del cálculo de las propiedades termo-físicas del gas de síntesis.
- ✓ El catalizador que alcanzo mayores porcentajes de conversión en menor tiempo, para los tres tipos de alquitranes, fue el carbonizado de biomasa, es por esto que se debería tener en cuenta como objeto de estudio en investigaciones posteriores, ya que su desempeño favorable como catalizador permite que el proceso de gasificación sea una alternativa todavía más limpia.
- ✓ Con el modelamiento de un reactor con secciones tanto de craqueo catalítico como térmico, se pudo apreciar el impacto positivo que tiene el catalizador en la descomposición de alquitranes; en este sentido el estudio de catalizadores para la descomposición debe ser de especial interés, ya que según los resultados obtenidos el uso del catalizador, como es de esperarse, aumentó la velocidad de reacción llegando a conversiones mayores en tiempos de reacción menores, permitiendo llegar en ocasiones hasta el 100% de conversión dependiendo del tipo de alquitrán. La conversión máxima alcanzada en el modelo fue para naftaleno 99,9%, benceno 94,77% y para el tolueno 91,47%, esta diferencia de conversión entre naftaleno y benceno-tolueno es debido a la estabilidad química.
- ✓ Se determinó que el tipo de alquitrán tiene un efecto significativo en la conversión del proceso debido a su estructura que afecta la velocidad con que se descompone y el grado de conversión, es decir, definir la concentración y los tipos de alquitranes a la salida de las diferentes tecnologías de gasificación, es importante para determinar la forma y las condiciones a las que se pretende reducir.
- ✓ Los resultados obtenidos muestran que el uso de las reacciones de craqueo como alternativa para la descomposición de alquitranes, se puede presentar como buena opción en comparación con otras metodologías debido a las altas conversiones obtenidas, aunque se requiera de altas temperaturas. Teniendo en cuenta las altas temperaturas alcanzadas, la conversión de alquitranes obtenida por las reacciones homogéneas y heterogéneas es significativa cuando la fase volátil alcanza temperaturas por encima de 800 °C, lo que indica que en el proceso existe una influencia de la temperatura en la variación de la velocidad

de calentamiento; es decir que el incremento de esta es directamente proporcional al aumento de la temperatura o de tendencia lineal. Debido a que en el centro del reactor se presentan las temperaturas mínimas mientras que en las paredes la temperatura es la máxima, la velocidad de reacción es mayor a medida que se acerca a la pared del reactor, así como a medida que aumenta el tiempo de residencia y la longitud que transcurre la fase volátil dentro del reactor.

6. RECOMENDACIONES

- ✓ Para mejorar la precisión de los resultados se recomienda además de tener en cuenta los cambios en la composición y las propiedades del gas, también realizar el mismo procedimiento con el sólido utilizado como catalizador, también las pérdidas en la actividad del catalizador por la formación de coque en los centros activos. Si el catalizador utilizado es carbonizado también es aconsejable tener en cuenta las reacciones de carbonización que ocurren gracias a la presencia de este.
- ✓ Debido al calentamiento indirecto efectuado en el reactor, se consideró que las reacciones paralelas a las de craqueo no tienen efecto significativo o simplemente no se dan, pero en lo experimental el reformado en seco es comúnmente usado también para la reducción de alquitranes, así que es recomendable ver el efecto de todas las reacciones que pueden ocurrir en el interior del reactor. Es decir, incluir las reacciones secundarias de alquitranes como lo son reformado con vapor, reformado en seco, hidroreformado o hidrocraqueo y oxidación parcial.
- ✓ La modelación matemática presenta resultados más precisos si se aumenta el tamaño de los nodos a evaluar. Es decir que es aconsejable aumentar el tamaño de nodos según lo permita el procesador donde se está trabajando, para que también el tiempo en que el modelo llegue a un resultado no sea excesivo.

BIBLIOGRAFÍA

ANDERSON, John David and WENDT, J. Computational fluid dynamics. New York: McGraw Hill, 1995. 37-98 p.

ARENAS CASTELLANOS, Daniel. Propuesta de diseño de un proceso para la generación de energía eléctrica a partir de los residuos de la producción de café. PONTIFICIA UNIVERSIDAD JAVERIANA, 2009.

ARTEAGA PEREZ, Luis Ernesto, et al. Gasificación de biomasa para la producción sostenible de energía. Revisión de las tecnologías y barreras para su aplicación. En: AFINIDAD. vol. 72, no. 570,

BIRD, Robert Byron Stewart, *et al.* Fenómenos de transporte: un estudio sistemático de los fundamentos del transporte de materia, energía y cantidad de movimiento. México: Limusa Wiley, 1992. 88-97 p.

BOROSON, Michael L., et al. Heterogeneous cracking of wood pyrolysis tars over fresh wood char surfaces. En: ENERGY & FUELS. vol. 3, no. 6, p. 735-740

BRANDT, Peder and HENRIKSEN, Ulrik Birk. Decomposition of tar in gas from updraft gasifier by thermal cracking. En: 1st World Conference and Exhibition on Biomass for Energy and Industry. 2000.

BRANDT, Peder; LARSEN, Elfinn and HENRIKSEN, Ulrik. High tar reduction in a two-stage gasifier. En: ENERGY & FUELS. vol. 14, no. 4, p. 816-819

BRIDGWATER, A. V. The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation. 1995. 631-653

CENGEL, Yunus A. Boles, *et al.* Termodinámica. Mexico: Mx Graw Hill, 2009. 911 p.

CHEN, Jenwei and SHIUE, Dar Woei. Resistivity to sulfur poisoning of nickel-alumina catalysts. En: INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH. vol. 27, no. 8, p. 1391-1396

Clavijo Ortiz, and Gerson David. Formulación del modelo teórico del proceso de gasificación de biomasa de un reactor de lecho fijo. Universidad Francisco de Paula Santander Ocaña, 2015.

COLL,Roberto, et al. Steam reforming model compounds of biomass gasification tars: conversion at different operating conditions and tendency towards coke formation. En: FUEL PROCESSING TECHNOLOGY. vol. 74, no. 1, p. 19-31

CORELLA,Jos; TOLEDO,Jos M. andAZNAR,Maria-Pilar. Improving the modeling of the kinetics of the catalytic tar elimination in biomass gasification. En: INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH. vol. 41, no. 14, p. 3351-3356

COUTO,Nuno, *et al.* Experimental and Numerical Analysis of Coffee Husks Biomass Gasification in a Fluidized Bed Reactor. 2013. 591-595

DAYTON,D. Review of the literature on catalytic biomass tar destruction: Milestone completion report. National Renewable Energy Lab., Golden, CO (US), 2002.

DEVI,Lopamudra; PTASINSKI,Krzysztof J. andJANSSEN,Frans JJG. Decomposition of naphthalene as a biomass tar over pretreated olivine: effect of gas composition, kinetic approach, and reaction scheme. En: INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH. vol. 44, no. 24, p. 9096-9104

EL-RUB,Abu andKAMEL,Ziad Yousef. Biomass char as an in-situ catalyst for tar removal in gasification systems. University of Twente, 2008.

Emery Genes andEder José. Destilación secundaria de alquitranes generados en la gasificacin de cuesco de palma africana. Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín, 2014.

ESTRADA AUGUSTO,Carlos andMENESES ZAPATA,Alberto. Gasificación de biomasa para producción de combustibles de bajo poder calorífico y su utilización en generación de potencia y calor. En: SCIENTIA ET TECHNICA. vol. 2, no. 25, p. 155-159

FONSECA GONZÁLEZ,Natalia Elizabeth. Estado del Arte del Uso del Gas de Gasificación Termoquímica de Biomasa(GG), en Motores de Combustión Interna Alternativos. E.T.S.I. Industriales (UPM), 2003.

FONT PALMA,Carolina. Modelling of tar formation and evolution for biomass gasification: A review. 2013. 129-141

GARCIA FERNANDEZ,Luis Eduardo. Obtención de gas combustible a partir de la gasificación de biomasa en un reactor de lecho fijo. Bogotá, Colombia.: Universidad Nacional de Colombia, 2011.

GARCIA PATIÑO,Harold Jhair. Modelación de la gasificación de biomasa en un reactor de lecho fijo. Bogotá D.C.: Universidad Nacional de Colombia, 2011.

GNIELINSKI,Volker. Berechnung mittlerer Wärme-und Stoffübergangskoeffizienten an laminar und turbulent überströmten Einzelkörpern mit Hilfe einer einheitlichen Gleichung. En: FORSCHUNG IM INGENIEURWESEN. vol. 41, no. 5, p. 145-153

GOMEZ,Alexander; KLOSE,Wolfgang andRINCON,Sonia. Pirólisis. Bogotá, Colombia: kassel university press GmbH , Universidad Nacional de Colombia, 2008. 195 p.

GRACIA,Cristina Igado; LABIANO,Francisco Javier Garcia andSANZ,Pilar Gayan. Gasificación de biomasa en doble lecho fluidizado. Disminución del contenido en alquitrans mediante el uso de Fe-olivina y filtros catalíticos. Universidad de Zaragoza, 2013.

HOLMAN,J. P. Transferencia de Calor. 5a ed. México: McGraw Hill, 1989.

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TECNICAS Y CERTIFICACIÓN. Referencias bibliográficas. Contenido, forma y estructura. NTC5613. Bogotá D.C.: El instituto, 2008. 33p.c

____ Documentación. Presentación de tesis, trabajos de grado y otros trabajos de investigación. NTC1486. Bogotá D.C, El instituto.: 2008. 36p. 2008

____ Referencias documentales para fuentes de información electrónicas. NTC4490. Bogotá D.C.: El instituto. 1998. 23p.

ISMAIL,Tamer M., *et al.* Eulerian – Eulerian CFD model on fluidized bed gasifier using coffee husks as fuel. 2016. 1391-1402

LI,Chunshan andSUZUKI,Kenzi. Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification—An overview. En: RENEWABLE AND SUSTAINABLE ENERGY REVIEWS. vol. 13, no. 3, p. 594-604

LILIEDAHL,Truls andSJÖSTRÖM,Krister. Modelling of char-gas reaction kinetics. 1997. 29-37

LINNE,Carl von. Systema naturae per regna tria naturae secundum classes, ordines, genera, species,... Impensis Georg. Emanuel Beer, 1788.

LOUHELAINEN,J.; ALEN,R. andISOAHO,J. P. Determination of the total sulphur content in black liquor by X-ray fluorescence. En: JOURNAL OF PULP AND PAPER SCIENCE. vol. 31, no. 1, p. 57-61

MALDONADO, ÁLVAREZ.Jaime. Diferencias Finitas.Departamento de Matemática y Ciencias de la Computación, s.f.

MENDOZA GENEY, Libardo Enrique. Pirolisis de biosolidos en horno rotatorio. Universidad Nacional de Colombia-Sede Bogota, 2016.

MILNE, Thomas A.; ABATZOGLOU, Nicolas and EVANS, Robert J. Biomass gasifier "tars": their nature, formation, and conversion. National Renewable Energy Laboratory Golden, CO, 1998.

ORTIZ, W. Modelación de la pirolisis de biomasa con base en experimentación en termobalanza. Bogota, Colombia.: Universidad Nacional de Colombia, 2004.

ORTUO, ngel Vian. Introduccin a la qumica industrial. Revert, 1998.

RAPAGNA, S., et al. Steam-gasification of biomass in a fluidised-bed of olivine particles. En: BIOMASS AND BIOENERGY. vol. 19, no. 3, p. 187-197

REED, Thomas B. and DAS, Agua. Handbook of biomass downdraft gasifier engine systems. Estados Unidos: Biomass Energy Foundation, 1988.

REID, Robert C.; PRAUSNITZ, John M. and POLING, Bruce E. The properties of gases and liquids. 4th. 4th ed. Nueva York: McGraw-Hill, 1987.

RINCON, Sonia; GOMEZ, Alexander and KLOSE, Wolfgang. Gasificación de biomasa residual de procesamiento agroindustrial. kassel university press GmbH, 2011.

RUIZ, E. and SANCHEZ, J. M. Purificación y acondicionamiento del gas de gasificación de biomasa. En: BOLETN DEL GRUPO ESPAÑOL DEL CARBÓN. no. 33, p. 15-19

SAUSSURE, N-T de. Analyse de la dolomie par M. de Saussure le fils. En: J. PHYS. XL (179). p. 161-173

SCHLÜNDER, Ernst-Ulrich and TSOTSAS, Evangelos. Wärmeübertragung in Festbetten, durchmischten Schüttgütern und Wirbelschichten. Georg Thieme-Verlag, Stuttgart: Thieme, 1988.

TARALAS, Georgios; KONTOMINAS, Michael G. and KAKATSIOS, Xenophon. Modeling the thermal destruction of toluene (C₇H₈) as tar-related species for fuel gas cleanup. En: ENERGY & FUELS. vol. 17, no. 2, p. 329-337

TORRES, Walter; PANSARE, Sourabh S. and GOODWIN JR, James G. Hot gas removal of tars, ammonia, and hydrogen sulfide from biomass gasification gas. En: CATALYSIS REVIEWS. vol. 49, no. 4, p. 407-456

WANG,T. J., et al. The steam reforming of naphthalene over a nickel–dolomite cracking catalyst. En: BIOMASS AND BIOENERGY. vol. 28, no. 5, p. 508-514

WILSON,Lugano, *et al.* Coffee husks gasification using high temperature air/steam agent. 2010. 1330-1337

WOOLCOCK,Patrick J. andBROWN,Robert C. A review of cleaning technologies for biomass-derived syngas. En: BIOMASS AND BIOENERGY. vol. 52, p. 54-84

ANEXOS

ANEXO A

COEFICIENTES DE LA FASE VOLÁTIL

Capacidad calorífica

Alquitrán

$$\text{Tolueno } C_p = -5,84e1 + 0,93492 * T - 0,0007501 * T^2 + 4,33e-7 * T^3$$

$$\text{Benceno } C_p = -36,22 + 48,475e-2 * T - 31,57e-5 * T^2 + 77,62e-9 * T^3$$

$$\text{Naftaleno } C_p = -1,68e2 + 1,48 * T - 1,80e-3 * T^2 + 7,92e-7 * T^3$$

Gas

$$\text{H}_2 \text{ } C_p = 29,11 - 0,1916e-2 * T + 0,4003e-5 * T^2 - 0,8704e-9 * T^3$$

$$\text{CO } C_p = 28,16 + 0,1675e-2 * T + 0,5372e-5 * T^2 - 2,222e-9 * T^3$$

$$\text{CH}_4 \text{ } C_p = 19,89 + 5,024e-2 * T + 1,269e-5 * T^2 - 11,01e-9 * T^3$$

$$\text{CO}_2 \text{ } C_p = 22,26 + 5,981e-2 * T - 3,501e-5 * T^2 + 7,469e-9 * T^3$$

$$\text{N}_2 \text{ } C_p = 28,90 - 0,1571e-2 * T + 0,8081e-5 * T^2 - 2,873e-9 * T^3$$

$$\text{Agua } C_p = 32,24 + 0,1923e-2 * T + 1,055e-5 * T^2 - 3,595e-9 * T^3$$

Nota: Capacidad calorífica de dolomita y/o carbonizado permanecen constante a lo largo del proceso.

Conductividad térmica

Alquitrán

$$\text{Tolueno } K_3 = -8,455e-3 + 3,618e-5 * T + 9,799e-8 * T^2 - 4,058e-11 * T^3$$

$$\text{Benceno } K_4 = 7,596e-3 + 4,008e-5 * T + 0,237e-8 * T^2 - 9,305e-11 * T^3$$

$$\text{Naftaleno } K_5 = 6,328e-3 + 5,47e-5 * T + 6,721e-8 * T^2 - 7,902e-11 * T^3$$

Gas

$$\text{H}_2 \text{ } K_6 = 8,099e-3 + 66,89e-5 * T - 41,58e-8 * T^2 - 0,553e-11 * T^3$$

$$\text{CO } K_7 = 0,507e-3 + 9,12e-5 * T - 3,52e-8 * T^2 - 0,812e-11 * T^3$$

$$\text{CH}_4 \text{ } K_8 = -1,869e-3 + 8,727e-5 * T + 1,18e-8 * T^2 - 3,614e-11 * T^3$$

$$\text{CO}_2 \text{ } K_9 = -7,215e-3 + 8,015e-5 * T + 0,548e-8 * T^2 - 1,053e-11 * T^3$$

$$\text{N}_2 \text{ } K_{10} = 0,392e-3 + 9,816e-5 * T - 5,067e-8 * T^2 - 1,504e-11 * T^3$$

Nota: Conductividad térmica de dolomita y/o carbonizado y agua permanecen constante a lo largo del proceso.

ANEXO B
ECUACIONES DISCRETIZADAS

Continuidad

$$\frac{\partial \rho V}{\partial z} = 0$$

Discretizada:

$$V \left(\frac{\rho_{i+1} - \rho_i}{\Delta z} \right) = 0$$

Energía

Fase gaseosa zona 1

$$V \left(\frac{\partial}{\partial z} \left(\rho \frac{C_p dT}{dz} \right) - \frac{\partial}{\partial r} \left(k \frac{\partial T}{\partial r} \right) \right) = 0$$

$$V \left(\frac{\partial}{\partial z} \left(\rho \frac{C_p dT}{dz} \right) - \frac{\partial K}{\partial r} + \frac{K \partial^2 T}{\partial r^2} \right) = 0$$

Discretizada:

$$\begin{aligned} V \left(\left(\frac{\rho_{i+1} - \rho_i}{\Delta z} * C p_i + \frac{C p_{i+1} - C p_i}{\Delta z} * \rho_i \right) \right. \\ \left. + \left(\frac{\rho_{i+1} - \rho_i}{\Delta z} * C p_i + \frac{C p_{i+1} - C p_i}{\Delta z} * \rho_i + \frac{T_{i+1} - 2T_i + T_{i-1}}{\Delta z^2} \right) \right. \\ \left. * \rho_i C p_i + \frac{\rho_{i+1} - 2\rho_i + \rho_{i-1}}{\Delta z^2} * T_i C p_i + \frac{C p_{i+1} - 2C p_i + C p_{i-1}}{\Delta z^2} \right) \\ \left. + \frac{K_{i+1} - K_i}{\Delta r} + \frac{T_{i+1} - 2T_i + T_{i-1}}{\Delta r^2} * K_i + \frac{K_{i+1} - 2K_i + K_{i-1}}{\Delta r^2} * T_i \right) = 0 \end{aligned}$$

Fase gaseosa zona 2

$$V \left(\frac{\partial}{\partial z} \left(\rho \frac{C_p dT}{dz} \right) - \frac{\partial}{\partial r} \left(k \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{\partial T}{\partial z} \right) - h(T - T_s) \right) = 0$$

$$V \left(\frac{\partial}{\partial z} \left(\rho \frac{C_p dT}{dz} \right) - \frac{\partial K}{\partial r} + \frac{K \partial^2 T}{\partial r^2} - \frac{\partial K}{\partial z} + \frac{K \partial^2 T}{\partial z^2} - h(T - T_s) \right) = 0$$

Discretizada:

$$V \left(\left(\frac{\rho_{i+1} - \rho_i}{\Delta z} * C p_i + \frac{C p_{i+1} - C p_i}{\Delta z} * \rho_i \right) + \left(\frac{\rho_{i+1} - \rho_i}{\Delta z} * C p_i + \frac{C p_{i+1} - C p_i}{\Delta z} * \rho_i + \frac{T_{i+1} - 2T_i + T_{i-1}}{\Delta z^2} * \rho_i C p_i + \frac{\rho_{i+1} - 2\rho_i + \rho_{i-1}}{\Delta z^2} * T_i C p_i + \frac{C p_{i+1} - 2C p_i + C p_{i-1}}{\Delta z^2} \right) + \frac{K_{i+1} - K_i}{\Delta r} + \frac{T_{i+1} - 2T_i + T_{i-1}}{\Delta r^2} * K_i + \frac{K_{i+1} - 2K_i + K_{i-1}}{\Delta r^2} * T_i + \frac{K_{i+1} - K_i}{\Delta z} + \frac{T_{i+1} - 2T_i + T_{i-1}}{\Delta z^2} * K_i + \frac{K_{i+1} - 2K_i + K_{i-1}}{\Delta z^2} * T_i + h(T - T_s) \right) = 0$$

ANEXO C

PLANTEAMIENTO DE LAS ECUACIONES PARA LA SOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN DE ENERGÍA.

Tomando como referencia la Tabla 10 y con el propósito de usar ecuaciones que sean comprensibles para el programa Matlab®, las ecuaciones que se establecieron para la solución de la ecuación de energía en la fase gaseosa zona 2 mostrada en el anexo 2, tienen la forma de E(p,q) donde los términos p y q coinciden con la tabla 10 teniendo en cuenta que q varía dependiendo del punto al que haga referencia.

$$E(p, q) = E(i + (j - 1) * m, i - 1 + (j - 1) * m) \\ = u(i, j) * \left(\frac{\rho(i, j) * Cp(i, j)}{h^2} \right) + \left(\frac{2 * K(i, j)}{h^2} \right)$$

$$E(i + (j - 1) * m, i + 1 + (j - 1) * m) = u(i, j) * \left(\frac{\rho(i, j) * Cp(i, j)}{h^2} \right) + \left(2 * \frac{K(i, j)}{h^2} \right)$$

$$E(i + (j - 1) * m, i + (j - 1) * m) = (u(i, j) * \left(\frac{-2 * C(i, j) * Cp(i+1)}{h^2} \right) + \left(\frac{\rho(i+1, j) - 2 * \rho(i, j) + \rho(i-1, j)}{h^2} \right) * Cp(i + 1, j) + \left(\frac{K(i, j+1) - 2 * K(i, j) + K(i, j-1)}{k^2} \right) - \left(\frac{4 * K(i, j)}{k^2} \right) - \left(\frac{4 * K(i, j)}{h^2} \right) + \left(\frac{K(i+1, j) - 2 * K(i, j) + K(i-1, j)}{h^2} \right) + \left(\frac{h_{gp}}{Eb} \right)$$

$$E(i + (j - 1) * m, i + (j - 2) * m) = 2 * \frac{K(i, j)}{k^2}$$

$$E(i + (j - 1) * m, i + (j) * m) = 2 * \frac{K(i, j)}{k^2}$$

Las anteriores ecuaciones representan la matriz “E” la cual es la matriz de coeficientes. La matriz que se iguala a la matriz “E” es la matriz “e” así al multiplicarlas es posible hallar la matriz de resultados. En este caso la matriz “e” solo depende del término p de la tabla 10 que se refiere a la función solo del punto (i,j), los términos de la matriz “e” son mostrados a continuación:

$$e(i + (j - 1) * m) = -u(i, j) * \left(\frac{\rho(i+1, j) - C(i, j)}{h} \right) * Cp(i, j) + \frac{Cp(i+1, j) - Cp(i, j)}{h} * \rho(i, j) + \frac{Cp(i+1, j) - (2 * Cp(i, j)) + Cp(i-1, j)}{h^2} + h_{gp} * Tp / Eb$$

Las condiciones de frontera hacen parte de los términos de las matrices “E” y “e” pero se especifica la ubicación dentro de las matrices de la siguiente manera:

Cuando j es igual a 1

$$\begin{aligned} E(i + (j - 1) * m, i + (j - 1) * m) &= 1 \\ e(i + (j - 1) * m) &= T(i, \text{ultima columna de la malla}) \end{aligned}$$

Cuando j es igual a n

$$\begin{aligned} E(i + (j - 1) * m, i + (j - 1) * m) &= 1 \\ e(i + (j - 1) * m) &= T(i, \text{antepenultima columna de la malla}) \end{aligned}$$

Cuando i es igual a 1

$$\begin{aligned} E(i + (j - 1) * m, i + (j - 1) * m) &= 1 \\ e(i + (j - 1) * m) &= Tp \end{aligned}$$

Cuando i es igual a m

$$\begin{aligned} E(i + (j - 1) * m, i + (j - 1) * m) &= 1 \\ e(i + (j - 1) * m) &= Tp \end{aligned}$$

Así al programar para realizar un proceso donde se repita la misma secuencia, pero cambiando los valores de i y j (los cuales concuerdan con el tamaño de la malla que se mencionó en la sección 3.5 y se ve con más detalle en la Figura 4), se puede llegar a la matriz de resultados que muestra los valores de la variable de temperatura en cada nodo de la malla.

 Fundación Universidad de América	FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA	Código:
	PROCESO: GESTIÓN DE BIBLIOTECA	Versión 0
	Autorización para Publicación en el Repositorio Digital Institucional – Lumieres	Julio - 2016

AUTORIZACIÓN PARA PUBLICACIÓN EN EL REPOSITORIO DIGITAL INSTITUCIONAL LUMIERES

Nosotras Paula Nathalia Bravo Alvarado y Valentina Velasco Durán en calidad de titulares de la obra **MODELACIÓN DE LAS REACCIONES DE CONVERSIÓN DE ALQUITRANES GENERADOS EN LA GASIFICACIÓN DE CASCARILLA DE CAFÉ EN UN REACTOR SECUNDARIO DE LECHO FIJO Y CALENTAMIENTO INDIRECTO**

elaborada en el año 2017 , autorizamos al **Sistema de Bibliotecas de la Fundación Universidad América** para que incluya una copia, indexe y divulgue en el Repositorio Digital Institucional – Lumieres, la obra mencionada con el fin de facilitar los procesos de visibilidad e impacto de la misma, conforme a los derechos patrimoniales que nos corresponden y que incluyen: la reproducción, comunicación pública, distribución al público, transformación, en conformidad con la normatividad vigente sobre derechos de autor y derechos conexos (Ley 23 de 1982, Ley 44 de 1993, Decisión Andina 351 de 1993, entre otras).

Al respecto como Autor(es) manifestamos conocer que:

- La autorización es de carácter no exclusiva y limitada, esto implica que la licencia tiene una vigencia, que no es perpetua y que el autor puede publicar o difundir su obra en cualquier otro medio, así como llevar a cabo cualquier tipo de acción sobre el documento.
- La autorización tendrá una vigencia de cinco años a partir del momento de la inclusión de la obra en el repositorio, prorrogable indefinidamente por el tiempo de duración de los derechos patrimoniales del autor y podrá darse por terminada una vez el autor lo manifieste por escrito a la institución, con la salvedad de que la obra es difundida globalmente y cosechada por diferentes buscadores y/o repositorios en Internet, lo que no garantiza que la obra pueda ser retirada de manera inmediata de otros sistemas de información en los que se haya indexado, diferentes al Repositorio Digital Institucional – Lumieres de la Fundación Universidad América.
- La autorización de publicación comprende el formato original de la obra y todos los demás que se requiera, para su publicación en el repositorio. Igualmente, la autorización permite a la institución el cambio de soporte de la obra con fines de preservación (impreso, electrónico, digital, Internet, intranet, o cualquier otro formato conocido o por conocer).
- La autorización es gratuita y se renuncia a recibir cualquier remuneración por los usos de la obra, de acuerdo con la licencia establecida en esta autorización.
- Al firmar esta autorización, se manifiesta que la obra es original y no existe en ella ninguna violación a los derechos de autor de terceros. En caso de que el trabajo haya sido financiado por terceros, el o los autores asumen la responsabilidad del cumplimiento de los acuerdos establecidos sobre los derechos patrimoniales de la obra.
- Frente a cualquier reclamación por terceros, el o los autores serán los responsables. En ningún caso la responsabilidad será asumida por la Fundación Universidad de América.
- Con la autorización, la Universidad puede difundir la obra en índices, buscadores y otros sistemas de información que favorezcan su visibilidad.

 Fundación Universidad de América	FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA	Código:
	PROCESO: GESTIÓN DE BIBLIOTECA	Versión 0
	Autorización para Publicación en el Repositorio Digital Institucional – Lumieres	Julio - 2016

	Atribución- no comercial- sin derivar: permite distribuir, sin fines comerciales, sin obras derivadas, con reconocimiento del autor.	<input type="checkbox"/>
	Atribución – no comercial: permite distribuir, crear obras derivadas, sin fines comerciales con reconocimiento del autor.	<input checked="" type="checkbox"/>
	Atribución – no comercial – compartir igual: permite distribuir, modificar, crear obras derivadas, sin fines económicos, siempre y cuando las obras derivadas estén licenciadas de la misma forma.	<input type="checkbox"/>

Licencias completas: http://co.creativecommons.org/?page_id=13

Siempre y cuando se haga alusión de alguna parte o nota del trabajo, se debe tener en cuenta la correspondiente citación bibliográfica para darle crédito al trabajo y a su(s) autor(es).

De igual forma como autor (es) autorizo (amos) la consulta de los medios físicos del presente trabajo de grado así:

AUTORIZO (AUTORIZAMOS)	SI	NO
La consulta física (sólo en las instalaciones de la Biblioteca) del CD-ROM y/o Impreso	X	
La reproducción por cualquier formato conocido o por conocer para efectos de preservación	x	

Información Confidencial: este Trabajo de Grado contiene información privilegiada, estratégica o secreta o se ha pedido su confidencialidad por parte del tercero, sobre quien se desarrolló la investigación. En caso afirmativo expresamente indicaré (indicaremos), en carta adjunta, tal situación con el fin de que se respete la restricción de acceso.	SI	NO
		X

Para constancia se firma el presente documento en Bogotá, a los 12 días del mes de Febrero del año 2018.

EL(LOS) AUTOR(ES):

Autor 1

Nombres	Apellidos
Paula Nathalia	Bravo Alvarado
Documento de identificación No	Firma
1020812020	

Autor 1

Nombres	Apellidos
Valentina	Velasco Durán
Documento de identificación No	Firma
1016082450	