

**ANÁLISIS TEÓRICO DE LAS CINÉTICAS DE REACCIÓN DE LA GASIFICACIÓN DE
LA FASE VOLÁTIL Y SÓLIDA GENERADAS EN EL PROCESO DE PIRÓLISIS DE
BIOMASA RESIDUAL PARA LA CUANTIFICACIÓN DE HIDRÓGENO EN UN
REACTOR DE LECHO FIJO**

CINDY LORENA SUÁREZ GARCÍA

JESSICA VIVIANA VELÁSQUEZ BAQUERO

**Proyecto Integral para optar el título de
Ingeniero Químico**

Director

**Dr- Ing LIBARDO ENRIQUE MENDOZA GEREY
Ingeniero Mecánico**

Co Director

**ORLANDO CASTIBLANCO URREGO
Ingeniero Químico**

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA

FACULTAD DE INGENIERÍAS

PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA

BOGOTÁ D.C.

2021

NOTA DE ACEPTACIÓN

Nombre

Firma Director

Nombre

Presidente Jurado

Nombre

Jurado

Nombre

Jurado

Bogotá D.C., Junio 2021

DIRECTIVOS DE LA UNIVERSIDAD

Presidente de la Universidad y Rector del Claustro

Dr. MARIO POSADA GARCIA-PEÑA

Consejero Institucional

Dr. LUIS JAIME POSADA GARCIA-PEÑA

Vicerrectoría Académica y de Investigación

Dra. ALEXANDRA MEJIA GUZMAN

Vicerrector Administrativo y Financiero

Dr. RICARDO ALFONSO PEÑARANDA CASTRO

Secretario General

Dr. JOSE LUIS MACIAS RODRIGUEZ

Decano de la Facultad

Ing. JULIO CESAR FUENTES ARISMENDI

Director de Programa de Ingeniería Química

Ing. NUBIA LILIANA BECERRA OSPINA

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos principalmente a nuestras familias, por el amor y apoyo incondicional que recibimos en todo nuestro proceso académico y personal a lo largo de estos años, motivándonos a ser mejores día a día. De manera muy especial a nuestro director el Dr- Ing Libardo Mendoza Gerey por su orientación, dedicación, paciencia y apoyo incondicional en cada etapa de este proyecto. A nuestro co director Orlando Castiblanco por su guía. A los docentes de la Universidad de América por formarnos como profesionales, motivándonos por la investigación en las diferentes áreas del conocimiento.

Las directivas de la Universidad de América, los jurados calificadores y el cuerpo docente no son responsables por los criterios e ideas expuestas en el presente documento. Estos corresponden únicamente a los autores.

TABLA DE CONTENIDO

	pág.
RESUMEN	12
INTRODUCCIÓN	13
OBJETIVOS	16
1. GENERALIDADES	17
1.1. Hidrógeno	17
1.2. Usos del hidrógeno	19
1.3. Procesos de obtención	20
1.3.1. <i>Reformado</i>	20
1.3.2. <i>Pirólisis</i>	21
1.3.3. <i>Digestión anaerobia</i>	22
1.3.4. <i>Fermentación oscura</i>	23
1.3.5. <i>Electrólisis de agua</i>	23
1.3.6. <i>Gasificación.</i>	25
1.4. Reacciones homogéneas y heterogéneas del proceso de gasificación.	26
1.5. Productos de gasificación	28
1.5.1. <i>Carbonizado</i>	28
1.5.2. <i>Alquitrán</i>	29
1.5.3. <i>Gas de síntesis</i>	29
1.6. Reactores en el proceso de gasificación	30
1.6.1. <i>Reactor de lecho fijo</i>	30
1.6.2. <i>Reactor de lecho fluidizado</i>	32
1.6.3. <i>Reactor de flujo de arrastre</i>	34
1.7. Biomasa	35
1.7.1. <i>Caracterización de la biomasa</i>	35
1.8. Proceso seleccionado para el desarrollo del proyecto	36
2. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS EN LA PIRÓLISIS	39
2.1. Pirólisis del cuesco de palma.	39
2.1.1. Composición de la fracción gaseosa	42
2.1.2. Composición de la fracción líquida	43
2.1.3. Composición, densidad y área superficial de la fracción sólida	44
2.2. Pirólisis de la cascarilla de café	46

2.2.1. Composición de la fracción gaseosa	49
2.2.2. Composición de la fracción líquida	50
2.2.3. Composición, densidad y área superficial de la fracción sólida	51
2.3. Pirolisis de la cascarilla de arroz	53
2.3.1. Composición de la fracción gaseosa	55
2.3.2. Composición de la fracción líquida	56
2.3.3. Composición, densidad y área superficial de la fracción sólida	58
2.4. Pirólisis de bagazo de caña	60
2.4.1. Composición de la fracción gaseosa	64
2.4.2. Composición de la fracción líquida	65
2.4.3. Composición, densidad y área superficial de la fracción sólida	66
2.5. Pirólisis de madera de pino	69
2.5.1. Composición de la fracción gaseosa	72
2.5.2. Composición de la fracción líquida	72
2.5.3. Composición, densidad y área superficial de la fracción sólida	73
2.6. Rangos de composición, distribución másica y tiempos de residencia.	75
3. ANÁLISIS MATEMÁTICO DE LAS CINÉTICAS DE REACCIÓN DE LA GASIFICACIÓN	84
3.1. Reacciones homogéneas y heterogéneas del proceso de gasificación	84
3.2. Modelo cinético	86
3.3. Definición de condiciones de operación.	95
3.4. Balances de masa	98
3.5. Ecuaciones	100
3.6. Método numérico: Runge Kutta de cuarto orden.	102
3.7. Diagrama de flujo del proceso de cálculo.	104
4. ANÁLISIS DE LAS CINÉTICAS DE REACCIÓN	105
4.1. Variación de los reactivos con respecto a la temperatura.	105
4.2. Variación del hidrógeno con respecto a la temperatura, distribución másica y composición	108
5. CONCLUSIONES	124
BIBLIOGRAFÍA	126
ANEXOS	

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Etapas de la cadena de valor del hidrógeno	17
Figura 2. Consumo global de hidrogeno en la industria	19
Figura 3. Diagrama del proceso de reformado con vapor	21
Figura 4. Funcionamiento del electrolizador alcalino (AEC), de membrana de intercambio de protones (PEM) y de óxido sólido (SOEC) respectivamente	24
Figura 5. Aplicaciones del gas de síntesis.	30
Figura 6. Reactores de lecho fijo clasificados según la dirección del flujo.	31
Figura 7. Reactor de lecho fluidizado burbujeante	33
Figura 8. Reactor de lecho fluidizado circulante.	34
Figura 9. Fruto de palma de aceite	40
Figura 10. Área de los grupos funcionales de la fracción líquida obtenida del proceso de pirólisis de cuesco de palma.	44
Figura 11. Cascarilla de café.	47
Figura 12. Área de los grupos funcionales de la fracción líquida obtenida del proceso de pirólisis de cascarilla de café.	50
Figura 13. Partes del grano de arroz.	53
Figura 14. Área de los grupos funcionales de la fracción líquida obtenida del proceso de pirólisis de cascarilla de arroz.	57
Figura 15. Bagazo de caña.	61
Figura 16. Composición de la fracción líquida obtenida del proceso de pirólisis a 500°C	66
Figura 17. Composición de la fracción líquida obtenida del proceso de pirólisis a 500°C	73
Figura 18. Volumen de Control	98
Figura 19. Sistema cerrado para el balance de masa en el proceso de gasificación.	99
Figura 20. Diagrama de flujo del proceso de cálculo de Runge Kutta de cuarto orden	104
Figura 21. Efecto de la variación de la temperatura en el consumo de carbonizado	105
Figura 22. Efecto de la variación de temperatura entre 600°C y 700°C en el consumo del tolueno	106
Figura 23. Efecto de la variación de temperatura entre 800°C, 900°C y 1000°C en el consumo del tolueno.	106
Figura 24. Efecto de la variación de temperatura entre 600°C, 700°C y 800°C en el consumo de naftaleno.	107

Figura 25. Efecto de la variación de temperatura entre 900°C y 1000°C en el consumo de naftaleno	107
Figura 26. Variación de la composición del hidrógeno con distribución másica de 21% de carbonizado, 51% de alquitrán y 28% de gas.	111
Figura 27. Variación de la composición del hidrógeno con distribución másica de 33% de carbonizado, 39% de alquitrán y 28% de gas.	111
Figura 28. Variación de la composición del hidrógeno con la distribución másica 33% de carbonizado, 51% de alquitrán y 16% de gas.	112
Figura 29. Variación de la composición del hidrógeno con distribución másica de 21% de carbonizado, 51% de alquitrán y 28% de gas.	115
Figura 30. Variación de la composición del hidrógeno con distribución másica de 33% de carbonizado, 39% de alquitrán y 28% de gas.	115
Figura 31. Variación de la composición del hidrógeno con la distribución másica 33% de carbonizado, 51% de alquitrán y 16% de gas.	116
Figura 32. Variación de la composición del hidrógeno con distribución másica de 21% de carbonizado, 51% de alquitrán y 28% de gas.	119
Figura 33. Variación de la composición del hidrógeno con distribución másica de 33% de carbonizado, 39% de alquitrán y 28% de gas.	120
Figura 34. Variación de la composición del hidrógeno con la distribución másica 33% de carbonizado, 51% de alquitrán y 16% de gas.	120
Figura 35. Productos obtenidos del proceso de gasificación a 900°C	123

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Comparación de los agentes de gasificación.	25
Tabla 2. Reacciones heterogéneas presentes en el proceso de gasificación.	27
Tabla 3. Reacciones homogéneas presentes en el proceso de gasificación.	28
Tabla 4. Comparación de los métodos de obtención de hidrógeno	37
Tabla 5. Características fisicoquímicas del cuesco de palma.	41
Tabla 6. Distribución másica de los productos obtenidos de la pirólisis del cuesco de palma.	42
Tabla 7. Composición de la fracción líquida obtenida de la pirólisis del cuesco de palma	43
Tabla 8. Análisis elemental y próximo de la fracción sólida obtenida de la pirólisis de cuesco de palma.	45
Tabla 9. Área superficial del carbonizado obtenido de la pirólisis de cuesco de palma.	46
Tabla 10. Características fisicoquímicas de la cascarilla de café.	48
Tabla 11. Distribución másica de los productos obtenidos de la pirolisis de cascarilla de café.	49
Tabla 12. Análisis elemental de la fracción sólida obtenida de la pirólisis de cascarilla de café.	52
Tabla 13. Análisis próximo de la fracción sólida obtenida de la pirólisis de cascarilla de café. .	52
Tabla 14. Características fisicoquímicas de la cascarilla de arroz.	54
Tabla 15. Distribución másica de los productos obtenidos de la pirólisis de cascarilla de arroz.	55
Tabla 16. Composición de la fracción gaseosa obtenida de la pirólisis de la cascarilla de arroz.	56
Tabla 17. Análisis próximo de la fracción sólida obtenida de la pirólisis de cascarilla de arroz.	58
Tabla 18. Análisis elemental de la fracción sólida obtenida de la pirólisis de cascarilla de arroz.	59
Tabla 19. Área superficial del carbonizado obtenido de la pirólisis de la cascarilla de arroz.	60
Tabla 20. Características fisicoquímicas del bagazo de caña.....	62
Tabla 21. Distribución másica de los productos obtenidos de la pirólisis de bagazo de caña. ..	63
Tabla 22. Rendimiento (%) de los compuestos de la fracción gaseosa obtenida del proceso de pirólisis a 500°C.	64
Tabla 23. Análisis próximo de la fracción sólida obtenida de la pirólisis del bagazo de caña	67
Tabla 24. Análisis elemental de la fracción sólida obtenida de la pirólisis del bagazo de caña.	67

Tabla 25. Área superficial del carbonizado obtenido de la pirólisis de bagazo de caña.	
Tabla 26. Características fisicoquímicas de la madera de haya y la madera de pino.	70
Tabla 27. Distribución másica de los productos obtenidos de la pirólisis de madera.	71
Tabla 28. Análisis elemental del carbonizado de madera.	74
Tabla 29. Análisis próximo del carbonizado de madera	74
Tabla 30. Área superficial y densidad del carbonizado obtenido de la pirólisis de la madera	75
Tabla 31. Distribución másica de los productos obtenidos en el proceso de pirólisis de las biomásas seleccionadas a 500°C.	77
Tabla 32. Composición del gas obtenido de la pirólisis de las biomásas seleccionadas a 500°C.	78
Tabla 33. Análisis próximo y elemental del carbonizado de las biomásas seleccionadas mediante a 500°C.	80
Tabla 34. Área superficial del carbonizado de las biomásas seleccionadas mediante el método BET a 500°C.	81
Tabla 35. Rangos seleccionados de composición, distribución másica y tiempos de residencia para la gasificación.	83
Tabla 36. Reacciones de gasificación	86
Tabla 37. Parámetros cinéticos para el modelo de ley de potencias.	90
Tabla 38. Parámetros para la reacción de desplazamiento agua – gas hacia adelante.	92
Tabla 39. Parámetros para la reacción de desplazamiento agua- gas hacia atrás.	93
Tabla 40. Parámetros cinéticos para la reacción de los alquitranes.	95
Tabla 41. Parámetros cinéticos seleccionados para cada una de las reacciones.	97
Tabla 42. Análisis de grados de libertad.	100
Tabla 43. Ecuaciones de balance por componente.	100
Tabla 44. Reacciones con relación estequiométrica másica	101
Tabla 45. Datos seleccionados para la variación de temperatura, distribución másica y composición.	109
Tabla 46. Composición más alta de hidrógeno para cada distribución másica a 700°C	113
Tabla 47. Composición más alta de hidrógeno para cada distribución másica a 800°C.	118
Tabla 48. Composición más alta de hidrógeno para cada distribución másica a 900°C.	122

RESUMEN

El presente proyecto tiene como objetivo realizar la modelación matemática para la cuantificación del hidrógeno producido a partir de biomasa residual mediante un análisis teórico de las cinéticas químicas de las principales reacciones del proceso de gasificación. Para esto se inicia con generalidades del hidrógeno, sus usos y métodos de obtención, así como también se presentan las características del proceso de gasificación y de la biomasa residual.

Seguido a esto se realiza una revisión bibliográfica para determinar las características fisicoquímicas de los productos de la pirólisis a diferentes temperaturas y con biombras tales como huesco de palma, bagazo de caña, madera, cascarilla de arroz y de café. Con el fin de definir rangos de distribución másica y de composición que serán usados como datos iniciales para el proceso de gasificación. Posteriormente se determinan y seleccionan los modelos de cinética de reacción junto a sus parámetros para cada una de las reacciones pertenecientes del proceso. De igual manera se identifican las condiciones de operación, los balances de masa, el método numérico a usar y las ecuaciones utilizadas para realizar la modelación matemática.

Finalmente se realiza el análisis del efecto de la variación de la temperatura, la distribución másica y las composiciones de los productos obtenidos del proceso de pirólisis para evaluar su efecto sobre la cantidad de hidrógeno producido permitiendo conocer las condiciones a las que se presenta una mayor cantidad de este producto de interés.

PALABRAS CLAVE: Reactor lecho fijo, alquitrán generado de biomasa residual, carbonizado generado de biomasa residual, gas de síntesis generado de biomasa residual, hidrógeno como combustible, pirólisis de biomasa residual, gasificación.

INTRODUCCIÓN

Actualmente el mundo se enfrenta a una problemática global causada por la dependencia de los combustibles fósiles como fuente primaria para la producción de energía. Esta problemática se debe principalmente al uso de recursos no renovables como fuente principal para cubrir una demanda energética que va en aumento. Adicionalmente debe considerarse el impacto ambiental generado por la emisión de gases de efecto invernadero que son liberados al obtener, producir, y hacer uso de los combustibles fósiles.

Según International Energy Agency en el 2018 se produjeron 14.421.151 miles de toneladas equivalentes de petróleo (ktoe) a nivel mundial, donde el 32% corresponde a la energía obtenida por petróleo, 27% por carbón, 22% por gas natural y el 19% restante corresponde a la energía obtenida mediante el aglomerado de la energía nuclear, solar, eólica, hidroeléctrica y biocombustibles. Comparando los valores frente a la situación global del año 2000 se evidencia que el crecimiento para el 2018 fue del 43,85%. [1]

Teniendo en cuenta la creciente demanda de energía, de mantener la tendencia de utilizar como fuente principal recursos no renovables se ocasionará el agotamiento de estos y por ende se desencadenaría una crisis energética [2]. Es por esto que surge la propuesta del uso de hidrógeno (H_2) como fuente para la generación de energía, siendo una alternativa más limpia y un recurso que se encuentra en gran abundancia en la Tierra.

El hidrógeno se caracteriza por ser un gas incoloro, inodoro y no tóxico. Es el elemento más abundante de la Tierra, sin embargo, no se encuentra en estado libre por lo cual se obtiene a partir de materias primas tales como agua y biomasa [3]. Entre sus aplicaciones está el uso de este compuesto como fuente de energía, por ejemplo, en procesos de combustión funciona como combustible. La reacción de oxidación generada por el hidrógeno produce vapor de agua mientras que para otro tipo de combustibles se pueden formar sustancias como dióxido y monóxido de carbono [3]. Es por esto que el hidrógeno se considera como el “combustible ideal” ya que no genera emisiones contaminantes al ambiente.

La obtención de hidrógeno puede realizarse a partir de diferentes métodos, sin embargo, a nivel industrial estas tecnologías se basan en combustibles fósiles. “El 71% del hidrógeno se produce por reformado de gas natural mientras que la mayoría del porcentaje restante es producido mediante la gasificación de carbón” [4]. Siendo así, a pesar de que el hidrógeno se considera un combustible limpio para la generación de energía su obtención resulta contaminante debido a que produce grandes cantidades de dióxido de carbono y contribuye con la dependencia de recursos fósiles. Por lo cual se debe buscar alternativas que permitan la obtención del hidrógeno de manera más limpia.

Es por esto que desde hace algunos años se ha buscado la obtención de hidrógeno mediante gasificación de biomasa. La biomasa constituye toda la materia orgánica utilizada como fuente energética. Se obtiene de diversas fuentes tales como residuos agrícolas y forestales, aguas residuales y lodos de plantas de tratamiento, residuos sólidos urbanos y otros residuos derivados de las industrias.

Colombia al ser un país rico en climas, ecosistemas y biodiversidad cuenta con un gran potencial en biomasa, se calcula que “las actividades agroindustriales producen más de 70.000.000 de toneladas de residuos agrícolas de cosecha e industriales al año, en cultivos de café, caña, palma de aceite, maíz, banano y arroz” [5]. Adicionalmente, la biomasa que provienen del sector agrícola tiene un potencial energético de 331.645,71 TJ/año [6].

Por otro lado, la gasificación es el proceso en el que el material orgánico entra en contacto con una corriente de agente gasificador que puede ser aire, vapor de agua, oxígeno o hidrógeno, dependiendo del producto que se desee favorecer. La gasificación tiene lugar en un rango de temperatura entre 700-1000°C debido a que estas condiciones se generan reacciones homogéneas y heterogéneas que dan lugar a la obtención de una mezcla de compuestos tales como hidrógeno, monóxido y dióxido de carbono, metano, agua y nitrógeno.

Las reacciones químicas que se generan en la gasificación comprenden las reacciones de los productos generados en el proceso de pirólisis que corresponden a una fracción sólida y otra de material volátil compuesta por alquitranes y gases, estos productos

obtenidos dependen de la biomasa seleccionada y de las condiciones de operación del proceso.

Es por esto que el propósito de este proyecto es realizar un análisis teórico de las cinéticas de reacción de la gasificación de la fase volátil y sólida generadas en el proceso de pirólisis de biomasas con gran potencial energético en Colombia tales como cascarilla de café, cascarilla de arroz, bagazo de caña, cuesco de palma y madera, con la finalidad de cuantificar la cantidad de hidrógeno obtenido al variar la temperatura de gasificación, la composición y la distribución másica de la fracción sólida y volátil.

Para el cumplimiento de este objetivo general se realizará la revisión bibliográfica de las propiedades fisicoquímicas de los productos obtenidos de la pirólisis para cada una de las biomasas seleccionadas. Adicionalmente, se establecerán las reacciones homogéneas y heterogéneas que tienen lugar en el proceso, el modelo y los parámetros cinéticos de estos, posteriormente se establecerán las condiciones del proceso, las ecuaciones que cuantificarán el hidrogeno, el método numérico que dará solución a estas y el balance de masa para las condiciones iniciales del proceso. Finalmente se definirán rangos específicos a evaluar y mediante el software Excel se realizará la cuantificación de hidrógeno para determinar las condiciones a las que se obtiene una mayor cantidad del producto de interés.

OBJETIVOS

Objetivo General

Cuantificar la producción de hidrógeno mediante un análisis teórico de las cinéticas de reacción de la gasificación de la fase volátil y sólida generadas en el proceso de pirólisis de biomasa residual en un reactor de lecho fijo isotérmico.

Objetivos Específicos

1. Definir la distribución másica y las características fisicoquímicas de los productos generados en el proceso de pirólisis de diferentes biomásas con potencial energético en el contexto nacional mediante una revisión bibliográfica.
2. Definir las reacciones de gasificación de la fase sólida y volátil y los parámetros que definen su cinética de reacción mediante una revisión bibliográfica.
3. Evaluar la influencia de la temperatura de gasificación, la composición y distribución másica de la fracción sólida y volátil sobre la cantidad de hidrógeno generada en el proceso de gasificación.
4. Analizar los resultados obtenidos por la variación de las condiciones propuestas.

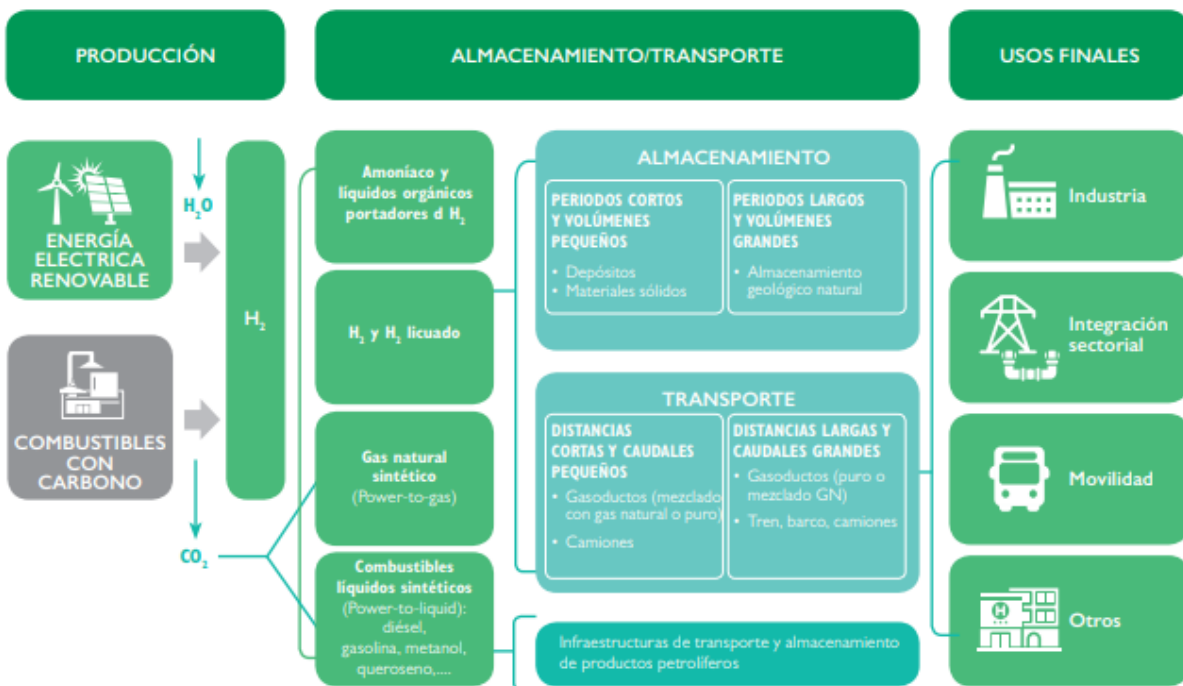
1. GENERALIDADES

1.1. Hidrógeno

El hidrógeno se caracteriza por ser un gas incoloro, inodoro y no tóxico. Su peso molecular es de 1,007 g/mol. Es el elemento más abundante de la Tierra sin embargo, no se encuentra en estado libre por lo cual se puede obtener a partir de materias primas tales como agua, gas natural, carbón y biomasa [3]. Las etapas de la cadena de valor del hidrógeno se presentan en la figura 1.

Figura 1.

Etapas de la cadena de valor del hidrógeno.



Nota. La figura muestra la forma en la que se produce, almacena y se usa el hidrógeno. Tomado de: Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico (MITERD), *Hoja de ruta del hidrógeno: una apuesta por el hidrógeno renovable*. Madrid, 2020. [En Línea]. Disponible: <https://cutt.ly/XQnUqvH> [Acceso: Feb. 12, 2021]

“Al pensar en el hidrógeno con relación a la energía, se debe tener en cuenta que el hidrógeno no es una fuente de energía primaria, sino un portador de energía, tal como lo es la nafta o cualquier otro combustible” [8]. La energía acumulada se libera a través del proceso de combustión y depende del poder calorífico que presente el combustible.

Existen dos tipos, el poder calorífico superior (PCS) y el poder calorífico inferior (PCI) y se diferencian en que el PCI no considera el calor latente del vapor de agua de combustión. “El hidrógeno tiene un PCS de 141,86 kJ/g y un PCI de 119,93 kJ/g y dispone de la relación peso-energía más alta entre otros combustibles”. Mientras que combustibles como la gasolina, el biodiesel y el metano cuentan con un PCI de 43 kJ/g, 39 kJ/g y 49,77 kJ/g [9]. Es por esto que “la cantidad de energía liberada durante la reacción del hidrógeno es cerca de 2,5 veces el calor producido en la combustión de los hidrocarburos más comunes” [10].

Adicionalmente, el hidrógeno representa una solución viable a la problemática global frente a la dependencia de combustibles fósiles y a la lucha contra el calentamiento global debido a que su combustión produce vapor de agua, lo cual reduce la cantidad de emisiones de dióxido y monóxido de carbono emanadas al medio ambiente, considerándose así un combustible limpio.

Sin embargo, teniendo en cuenta que el hidrógeno presenta un grado de inflamabilidad muy alto, se deben considerar diversos aspectos de seguridad en su almacenamiento dado que este presenta una llama apenas visible, representando un alto riesgo para los trabajadores y los equipos de operación. [11]

Por otro lado, la demanda de hidrógeno ha incrementado en los últimos años. Según International Energy Agency para el 2018 la demanda reportada fue de 73,9 megatoneladas con un crecimiento del 40% con respecto al valor reportado en el año 2000 [1] y se espera que para los próximos años la demanda siga aumentando significativamente.

Actualmente varios países se encuentran trabajando en proyectos relacionados con el desarrollo de hidrógeno. Por ejemplo, en Alemania se ha desarrollado un plan de 100MW de electrolizadores y el desarrollo de una tubería adaptable que será viable en el 2023. En Japón se encuentra la sede del Hydrogen Energy Ministerial Meeting con presencia de más de 21 países para tratar temas relacionados con la introducción del hidrógeno en las políticas internacionales y tiene como principales planes la comercialización de hidrógeno para 2025. Por otro lado, China tiene medidas aprobadas para el incremento paulatino de estaciones de servicio de hidrógeno y un incremento de 20% cada cinco

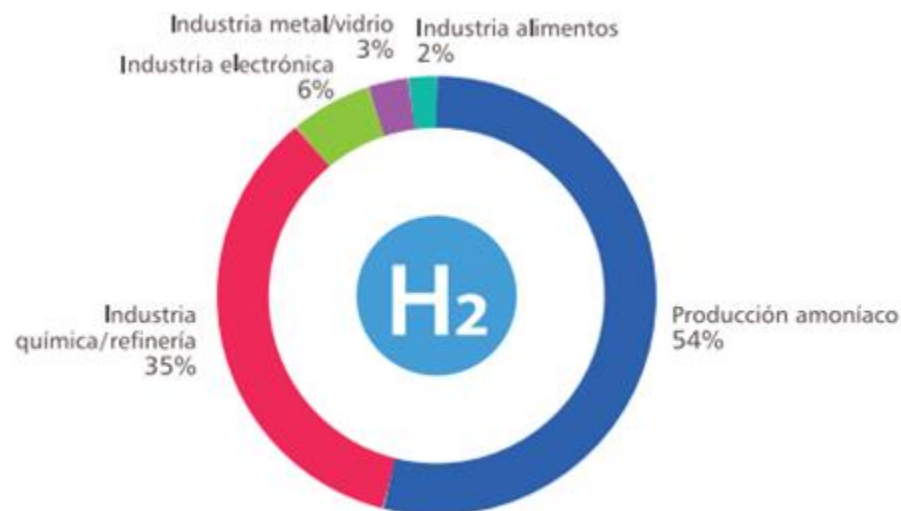
años en la comercialización de este [11]. Adicionalmente también se encuentran diferentes acuerdos como el de París, en el cual 197 países se comprometieron a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, por lo cual se están buscando alternativas más limpias que puedan sustituir el uso de combustibles fósiles.

1.2. Usos del hidrógeno

El hidrógeno es utilizado en varias industrias y hace parte de diversos procesos. Una de las principales aplicaciones está en la industria química [12], como se evidencia en la figura 2, la principal demanda se encuentra en la producción de amoníaco, el cual es utilizado para la fabricación de fertilizantes y explosivos.

Figura 2.

Consumo global de hidrogeno en la industria.



Nota. La figura indica las diversas aplicaciones del Hidrogeno en las industrias. Tomado de: Linde Engineering, "Industrial Hydrogen Production & Technology," 2007. [En línea]. Disponible: <https://cutt.ly/eQnUUZ4>. [Acceso: Feb. 13, 2021].

De igual manera un gran porcentaje es destinado a la industria petrolera en la refinación de combustibles donde es utilizado para eliminar impurezas, generalmente azufre, y en la industria petroquímica para la "síntesis de formaldehído, metil-terbutil éter, ácido acético, tereftalato de dimetilo y como extensor de la gasolina" [13]. En la industria metalúrgica se usa en la elaboración de aleaciones como el acero y también para

“generar atmósferas controladas las cuales llevan a cabo diversos procesos altamente reactivos, como la purificación de algunos tipos de cristal” [14].

Adicionalmente, el hidrógeno destaca como potencial fuente de energía debido a la magnitud de poder calorífico que presenta, por lo cual es una solución viable para enriquecer o sustituir los combustibles fósiles “reportando beneficios relacionados a la eficiencia del proceso, las utilidades de la industria, el ambiente socio-político y medioambiental” [14] pues se reducirían notablemente las emisiones de gases de efecto invernadero al medio ambiente.

1.3. Procesos de obtención

Existen diferentes métodos y procesos para la obtención de hidrógeno. Sin embargo, no todos los procesos representan una metodología viable debido a que resultan contaminantes al producir un alto porcentaje de dióxido de carbono. Por lo cual han surgido nuevas alternativas más viables en términos medioambientales.

Los métodos de obtención de hidrógeno son los siguientes:

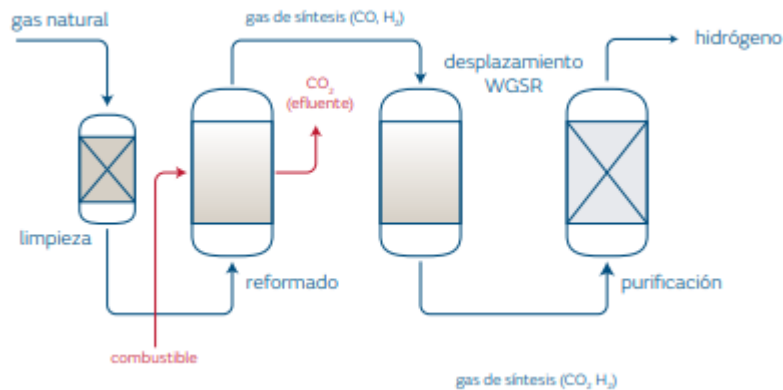
1.3.1. Reformado

El reformado es un método que produce un tipo de hidrógeno conocido como “hidrógeno gris” debido a que se produce a partir de recursos fósiles como el gas natural, metano y gases licuados de petróleo, entre otros.

El proceso más utilizado en la actualidad se realiza utilizando gas natural como materia prima y consiste en hacer reaccionar este con una corriente de vapor de agua a altas temperaturas y presiones, haciendo uso de un catalizador que generalmente es níquel [13]. El diagrama del proceso se presenta en la figura 3 donde se observa que en la primera fase se obtiene gas de síntesis compuesto de dióxido de carbono e hidrógeno. Posteriormente el gas se dirige a otra unidad donde ocurre la reacción de conversión agua-gas, o como se conoce por sus siglas en inglés WGSR, donde se lleva a cabo una reacción exotérmica que produce hidrógeno y monóxido de carbono. Finalmente, el gas se lleva a un purificador con el fin de obtener una corriente rica en hidrógeno “con una pureza de 99,99% y un rendimiento de aproximadamente el 80%” [15].

Figura 3.

Diagrama del proceso de reformado con vapor



Nota. La figura muestra el diagrama de proceso para la obtención de Hidrogeno a partir de reformado con vapor. Tomado de: J. R. Morante, T. Andreu, G. García, J. Guilera, A. Tarancón, and M. Torrell, *Hidrogeno vector energético de una economía descarbonizada*. 2020. [En Línea]. Disponible: <https://cutt.ly/iQnU4IJ>. [Acceso: Feb. 11, 2021]

Sin embargo, a pesar de que este método presenta una pureza y eficiencia muy alta, al hacer uso de recursos fósiles como materia prima se libera una gran cantidad de dióxido de carbono al ambiente.

1.3.2. Pirólisis

La pirolisis es el primer paso en los procesos de combustión y gasificación. Consiste en la descomposición térmica de materia orgánica y generalmente tiene lugar en un rango de temperaturas entre 400-600°C, se realiza en ambientes inertes y ausencia de oxígeno, por ende, no ocurren reacciones de combustión [16]. Los productos obtenidos de la pirolisis son gases y sólidos. El sólido conocido como carbonizado, compuesto por carbón en su mayoría, y los gases los cuales se dividen en dos: los volátiles o gases no condensables tales como metano, dióxido de carbono, monóxido de carbono, entre otros y los alquitranes los cuales condensan a temperatura ambiente y consisten en hidrocarburos pesados, agua y fenoles.

«El sólido obtenido en la pirolisis puede ser utilizado como combustible en forma de briquetas o como materia prima para la producción de carbón activado. El líquido puede

ser convertido en un combustible rico en hidrocarburos para ser usado en motores de combustión interna para la generación de energía mecánica y térmica. Finalmente, el producto gaseoso, dependiendo el poder calorífico, puede ser utilizado en el calentamiento del reactor de pirólisis o en turbinas de gas y motores de combustión interna» [17].

1.3.3. Digestión anaerobia

El hidrógeno que se produce a partir de la digestión anaerobia es conocido como “hidrógeno verde” debido a se obtiene a partir de fuentes renovables y por su bajo impacto ambiental.

Este proceso consiste en la fermentación de biomasa residual en ausencia de oxígeno con el fin de generar una reacción microbiana en un reactor cerrado (digestor) obteniendo una mezcla de gases compuesta principalmente por metano y dióxido de carbono y en menor medida por hidrógeno, nitrógeno y oxígeno [12]. “La materia remanente dentro del digestor está compuesta por un conjunto de componentes difíciles de degradar, generalmente minerales, que pueden ser utilizados como fertilizantes orgánicos” [18]. La biomasa más utilizada para este proceso proviene de residuos de animales bovinos y lodos de aguas residuales.

Las variables a tener en cuenta en este proceso dependen de las características del microorganismo y las condiciones que este requiera. Algunas de estas son [16]:

- Alta humedad.
- Temperatura entre 30-35°C.
- El pH que entre 6,6 y 7,6.
- El contenido de solidos debe ser inferior al 10%.
- Ausencia de amoniaco y sales minerales ya que actúan como inhibidores del sistema.

Las principales desventajas de la digestión anaerobia son un mayor tiempo de residencia y eficiencias más bajas para la producción de hidrógeno, adicionalmente se debe realizar

un control estricto de las condiciones del sistema con el objetivo de mantener las condiciones requeridas por el microorganismo y no afectar el proceso productivo [16].

1.3.4. Fermentación oscura

La fermentación oscura se encarga de producir hidrógeno a partir de la descomposición de compuestos orgánicos en ausencia de oxígeno y luz, donde por la acción de los microorganismos existentes en el proceso se generan sustratos que posteriormente formaran los productos de interés. Para este proceso se usan bacterias estrictamente anaerobias o anaerobias facultativas de los géneros *Clostridium*, *Enterobacter* y *Bacillus*, dado que en ambientes anaeróbicos favorecen la producción de hidrógeno [16]. “El máximo rendimiento teórico de hidrógeno en la fermentación de glucosa es de 4 mol de hidrógeno por mol de glucosa consumida” [19].

Entre los parámetros que se deben controlar en este proceso se encuentran [20]:

- La temperatura entre 37°C y 55°C.
- El pH entre 5,2 y 7.
- Ambientes anaeróbicos y oscuros
- Alta humedad de la biomasa

Estos procesos no se han escalado de forma productiva por la falta de investigación y desarrollo y cuentan con desventajas tales como largos tiempos de residencia [16] y controles estrictos de las variables del proceso para no alterar la naturaleza de los microorganismos presentes en el sistema.

1.3.5. Electrólisis de agua

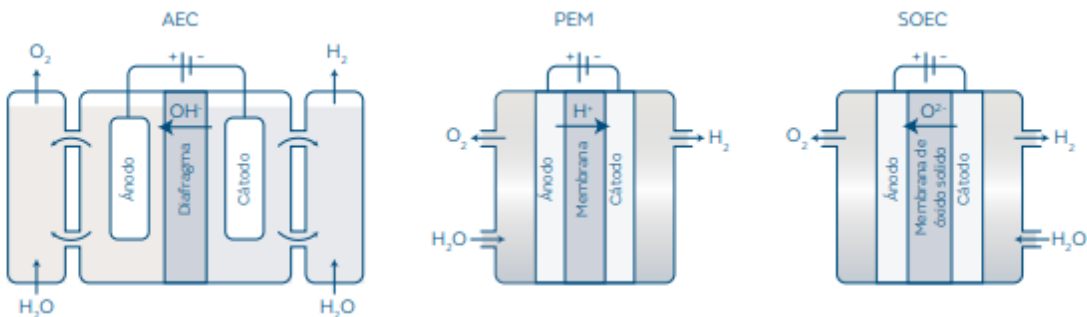
El hidrógeno que se obtiene mediante la electrólisis de agua se considera hidrógeno verde debido a que se genera a partir de recursos renovables y no libera emisiones contaminantes al medio ambiente. Este proceso consiste en generar el rompimiento de la molécula del agua por medio de la adición de una corriente eléctrica que se crea por medio de un sistema de electrodos provocan un campo eléctrico [12]. Se obtiene como producto oxígeno e hidrógeno gaseoso.

La electrólisis se da en un dispositivo conocido como electrolizador. Estos pueden ser alcalinos (AEC), de membrana de intercambio de protones (PEM) y de óxido sólido (SOEC), como se muestran en la figura 4. El primero consiste en el intercambio de electrones en medios alcalinos, son los más usados en la actualidad debido a su rentabilidad económica y avance tecnológico, su mayor desventaja está ligada a la limitación que tienen para producir hidrógeno ya que solo trabaja a bajas densidades de corriente [3].

Los electrolizadores PEM utilizan un polímero sólido como conductor, entre sus ventajas se encuentra una mayor capacidad de corriente y estabilidad en procesos fluctuantes sin embargo genera mayores costos debido a que se deben utilizar metales preciosos que puedan reaccionar de forma rápida en este medio. Finalmente, el electrolizador de óxido sólido (SOEC) es una tecnología que se encuentra en investigación pero que consiste en el uso de materiales cerámicos como medio de transferencia, esto con el fin de reducir costos de fabricación y con la limitante de que se deben implementar altas temperaturas de operación [3].

Figura 4.

Funcionamiento del electrolizador alcalino (AEC), de membrana de intercambio de protones (PEM) y de óxido sólido (SOEC) respectivamente.



Nota. La figura muestra diferentes tipos de electrolizadores de agua para la obtención de Hidrogeno. Tomado de: J. R. Morante, T. Andreu, G. García, J. Guilera, A. Tarancón, and M. Torrell, *Hidrogeno vector energético de una economía descarbonizada*. 2020. [En Línea]. Disponible: <https://cutt.ly/MQnISxa>. [Acceso: Feb. 11, 2021]

La electrólisis de agua genera altos rendimientos de hidrógeno, pero debido a sus altos costos de operación y su corto tiempo de investigación aún no se han implementado masivamente.

1.3.6. Gasificación.

La gasificación es un proceso que ha cobrado interés con el paso de los años debido a que se considera una alternativa a los combustibles convencionales. Este método consiste en un proceso térmico el cual transforma biomasa seca en gas combustible o gas de síntesis y se lleva a cabo en un rango de temperatura de 650-1100°C. [21]

Este proceso requiere del uso de un agente gasificador el cual entra en contacto con la biomasa y reacciona mediante una serie de reacciones homogéneas y heterogéneas. La selección del agente gasificador depende del producto que se desee favorecer y afecta directamente el poder calorífico del gas obtener [4], tal y como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1.

Comparación de los agentes de gasificación.

Agente gasificador	Poder Calorífico (MJ/Nm ³)	Características	Producto
Aire	3-6	<ul style="list-style-type: none"> + Bajo costo + Amplia disponibilidad - El nitrógeno disminuye el poder calorífico del gas. 	Syngas con un gran contenido de nitrógeno.
Oxígeno	10-15	<ul style="list-style-type: none"> + Mejora el rendimiento global del proceso - Altos costos - Control estricto para evitar que el carbonizado se consuma en la reacción de combustión 	Syngas con mayor contenido de hidrógeno
Vapor de agua	13-20	<ul style="list-style-type: none"> + Mejora el rendimiento global del proceso - Requiere un sistema energético. 	Syngas con mayor contenido de hidrógeno
Hidrógeno	20-40	<ul style="list-style-type: none"> + Alto poder calorífico - Altos costos - Problemas de seguridad por alta reactividad 	Syngas con alto contenido de metano y olefinas

Nota. En la tabla se evidencia la comparación de los agentes gasificadores. Adaptado de: Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico (MITERD), *Hoja de ruta del hidrogeno: una apuesta por el hidrógeno renovable*. Madrid, 2020. [En Línea]. Disponible: <https://cutt.ly/KQnIC4w>. [Acceso: Feb. 12, 2021]

Los factores que influyen en el proceso de gasificación son [119]:

- **Tipo de biomasa** debido a que las propiedades fisicoquímicas de esta determinan la composición y distribución másica de los productos.
- **La temperatura** influye directamente en las cinéticas de las reacciones por lo cual se podrían favorecer reacciones secundarias que disminuyan el producto de interés o el poder calorífico del gas.
- **Tiempo de residencia** influye en la composición de los productos obtenidos ya que determina el tiempo de reacción dentro del reactor.
- **La presión** debido a que “el aumento de esta aumenta la proporción de hidrocarburos y alquitranes” [22].
- **El agente gasificador** y la cantidad que se agregue al *proceso*.

Actualmente gran cantidad de investigaciones de gasificación de biomasa están siendo desarrolladas con el propósito de disminuir el impacto ambiental generado por la combustión de combustibles fósiles [20]. Sin embargo, los gases de efecto invernadero que se generen en el proceso deben ser capturados y tratados adecuadamente para no provocar emisiones indeseadas [13]. Adicionalmente, se presenta la presencia de alquitranes y partículas que pueden ocasionar problemas para el empleo del gas obtenido, por lo que se requieren etapas de limpieza y de acondicionamiento. [17]

1.4. Reacciones homogéneas y heterogéneas del proceso de gasificación.

El proceso de gasificación se divide en tres etapas. La primera es el secado en donde se elimina la humedad de la biomasa, la segunda es la pirólisis en donde “inicia la descomposición térmica donde las reacciones no son lo bastante rápidas para descomponer todo el material volátil de la biomasa” [23]. Por ende, se requiere de la tercer y última etapa, la gasificación, donde ocurren las reacciones de oxidación-reducción. Las principales reacciones del proceso de gasificación se presentan en la tabla 2 y 3.

Tabla 2.

Reacciones heterogéneas presentes en el proceso de gasificación.

#R	Reacción	$\Delta H_{25^\circ\text{C}}$ (KJ/mol)
1	Reacción de oxidación $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	-394
2	Reacción de oxidación parcial $\text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$	-111
3	Reacción Boudouard $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$	172
4	Reacción gasificación con vapor $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	131
5	Reacción de metanización $\text{C} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$	-87

Nota. En la tabla se evidencia las reacciones heterogéneas y sus entalpías. Adaptado de: L. E. Mendoza G., *Pirólisis de biosólidos en horno rotatorio*, tesis doc. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia. 2016. L. E. G. Fernandez, *Obtención de gas combustible a partir de la gasificación de biomasa en un reactor de lecho fijo*, tesis mag. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia. 2011. S. Rincón, a. Gómez, and W. Klose, *Gasificación de biomasa residual de procesamiento agroindustrial*. 2011. [En Línea]. Disponible: <https://cutt.ly/CQnI7zj>. C. Martínez De León and A. Gómez Barea, *Estudio tecno-económico de una planta de gasificación de residuos sólidos urbanos para aplicaciones de caldera y motor*, tesis pre. Facultad de Ingenierías, Universidad de Sevilla. Sevilla, España. 2016.

Tabla 3.*Reacciones homogéneas presentes en el proceso de gasificación.*

#R	Reacción	$\Delta H_{25^\circ C}$ (KJ/mol)
6	Reacción de desplazamiento agua-gas $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	-41
7	Reacción de reformado $CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	206
8	Reacción de oxidación del CO $CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$	282
9	Reacción de combustión del metano $CH_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$	-803,5
10	Otros hidrocarburos $C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$	-1327,2
11	$C_nH_m + nH_2O \rightarrow nCO + \left(n + \frac{m}{2}\right)H_2$	-

Nota. En la tabla se evidencia las reacciones homogéneas y sus entalpías.

Teniendo en cuenta las entalpías reportadas para cada reacción se evidencia que las reacciones 3, 4, 7 y 8 son endotérmicas y por ende consumen energía cuando se llevan a cabo. Por otro lado, las reacciones 1, 2, 5, 6, 9, 10, 11 son exotérmicas y liberan energía cuando ocurren. “La energía térmica necesaria para llevar las reacciones endotérmicas, así como también la pirólisis y el secado, proviene de la energía liberada por las reacciones exotérmicas” [23].

Las reacciones heterogéneas 3, 4 y 5 limitan la velocidad del proceso de gasificación ya que son las más lentas [28]. Estas reacciones se dan dependiendo del agente gasificador que se utilice. La producción de hidrógeno se genera principalmente por las reacciones 4 y 6 y en menor medida a partir de las reacciones 7 y 12 [26].

1.5. Productos de gasificación

1.5.1. Carbonizado

Es el producto sólido compuesto principalmente por carbón. Su estructura porosa y área interna superficial afectan sus condiciones de reactividad dado que determina la

transferencia de masa al interior de las partículas al estar en contacto con el agente gasificador, liberando los gases generados y proporcionando el área superficial en la que ocurren las reacciones heterogéneas de gasificación [28].

Entre sus aplicaciones se encuentra la fabricación de pellets y briquetas, como absorbente, enmienda del suelo y como carbón activado.

1.5.2. Alquitrán

Los alquitranes, también conocidos como bioaceites, son principalmente hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, naftaleno, pireno, entre otros. Se obtienen de procesos tales como pirólisis y gasificación en fase gaseosa, sin embargo, a temperatura ambiente condensan. Se utiliza como combustible en calderas, quemadores, hornos y también para la obtención de productos químicos como aditivos para combustibles, resinas poliméricas, disolventes, surfactantes, lubricantes, entre otros [29]. No obstante, “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 gasificación” [28].

Estos se clasifican de acuerdo a las condiciones de operación en las que se generan. Los alquitranes primarios se obtienen a temperaturas entre 400-600°C, los secundarios se obtienen entre 600-800°C y los terciarios se obtienen entre 800-1000°C [119] [135].

1.5.3. Gas de síntesis

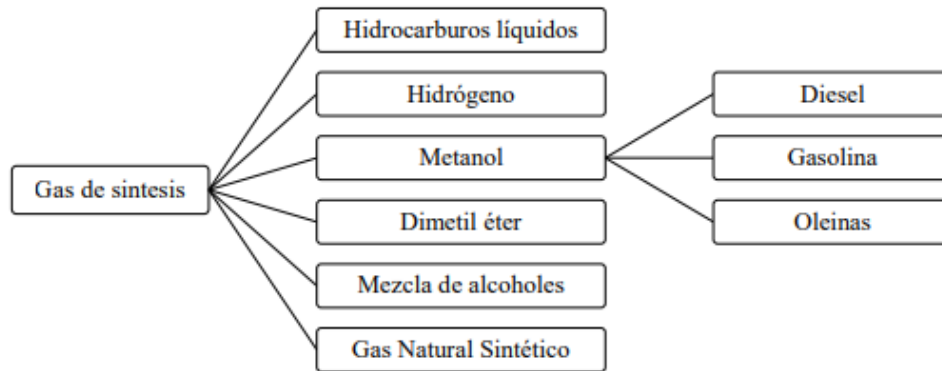
El gas de síntesis, también denominado Syngas, es el producto de interés en el proceso de gasificación. Está conformado por compuestos volátiles no condensables tales como metano, hidrógeno, monóxido y dióxido de carbono. La composición de este varía dependiendo de las condiciones de operación y de la biomasa utilizada.

Dependiendo del poder calorífico que presente el gas de síntesis “puede emplearse como combustible en turbinas, motores de combustión interna o calderas. También puede emplearse en la síntesis para la producción de metanol, amoníaco y combustibles líquidos. Actualmente se busca aumentar la proporción de hidrógeno y reducir la

presencia de monóxido de carbono para utilizarlo como alimentación para pilas de combustibles” [22]. Otras aplicaciones se muestran en la figura 5.

Figura 5.

Aplicaciones del gas de síntesis.



Nota. La figura muestra las aplicaciones del gas de síntesis obtenido a partir de la gasificación. Tomado de: Y. A. Lenis, *Generación de gas de síntesis de alto contenido de hidrógeno mediante gasificación de biomasa acoplada a energía solar térmica por concentración*, tesis doc. Facultad de Ingenierías, Universidad del Norte. Barranquilla, Colombia. 2018.

1.6. Reactores en el proceso de gasificación

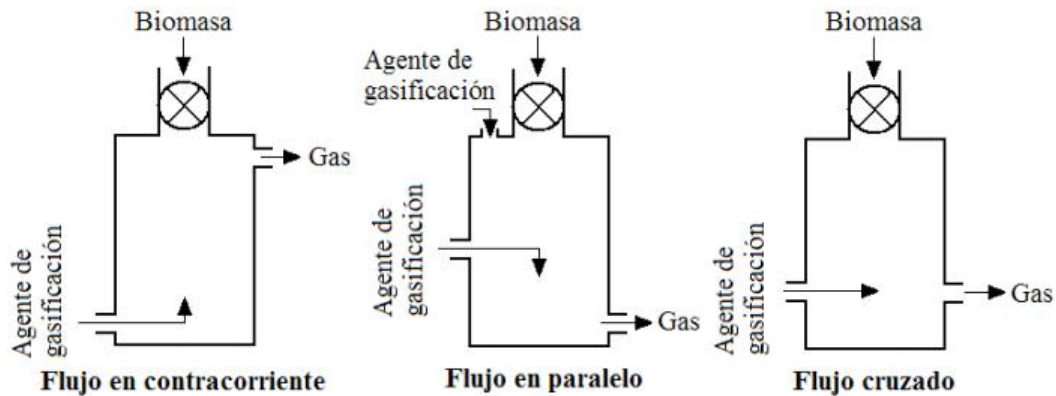
1.6.1. Reactor de lecho fijo

Este tipo de reactor es uno de los más utilizados debido a que se caracteriza por ser de fácil construcción, así como por ser utilizado para la producción de energía a pequeña y mediana escala. “Generalmente operan con alta conversión de carbono, largos tiempos de residencia, baja velocidad del gas y bajo transporte de cenizas. Asimismo, pueden operar satisfactoriamente con biomasa que tenga un tamaño uniforme en sus partículas y un contenido de humedad y cenizas de menos de 20% y 5% respectivamente.” [31].

Este tipo de reactor se clasifica en tres grupos dependiendo la dirección del flujo del gas y del sólido a gasificar. Se clasifican en tres tipos de reactor: a contracorriente, de corriente paralela y de corriente cruzada, como se observa en la figura 6.

Figura 6.

Reactores de lecho fijo clasificados según la dirección del flujo.



Nota. La figura muestra el esquema de cada uno de los reactores de lecho fijo con sus respectivas entradas y salidas del sistema. Tomado de: S. Rincón, a. Gómez, and W. Klose, *Gasificación de biomasa residual de procesamiento agroindustrial*. 2011. [En Línea]. Disponible: <https://cutt.ly/7QnOdOu>

1.6.1.a. Reactor updraft o a contracorriente. En este reactor la biomasa ingresa por la parte superior y el agente gasificador ingresa por la parte inferior, por lo cual ambas corrientes fluyen en contracorriente y el gas producido sale por la parte superior del equipo. Este equipo se caracteriza por ser de construcción simple, por tener una alta eficiencia de conversión y altos tiempos de residencia de sólidos [32]. Sin embargo, se presenta una alta producción de alquitranes debido a que “los vapores formados en las reacciones de pirólisis son arrastrados hacia arriba a través del reactor con el gas resultante. Los niveles de partículas en el gas resultante a tratar son bajos a causa de las condiciones de no turbulencia. La ceniza es arrastrada junto con los sólidos en la dirección opuesta a la del flujo del gas y es retirada de la parte inferior del gasificador” [33].

1.6.1.b. Reactor downdraft o en corriente paralela. En este reactor la biomasa ingresa por la parte superior del equipo mientras que el agente gasificador puede ingresar por la parte superior o directamente a la zona de gasificación, el gas resultante se obtiene por la parte inferior del reactor. Este se caracteriza por ser de construcción sencilla, alto tiempo de residencia de los sólidos y a diferencia del reactor de tipo updraft produce una concentración baja de alquitranes y una moderada producción de partículas [32].

1.6.1.c. Reactor de corriente cruzada. En este reactor la biomasa ingresa por la parte superior del reactor, mientras que la corriente del agente de gasificación entra por la parte lateral, por lo cual mientras “la alimentación se mueve en flujo descendente, el agente oxidante se mueve de lado a lado del reactor. Obteniendo un gas de síntesis con alto contenido en alquitrán a 800-900°C” [22]. El gas que se produce se mueve transversal al flujo de combustible.

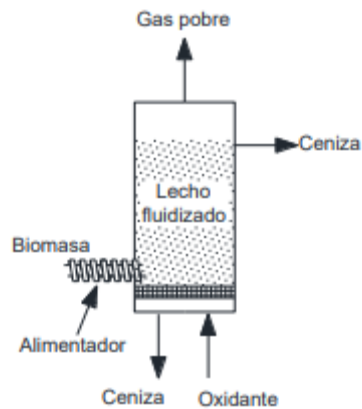
1.6.2. Reactor de lecho fluidizado

En estos reactores el agente gasificante ingresa por la parte superior del equipo a una velocidad tal que logró fluidizar (suspender) la biomasa [18], de esta manera se favorece la transferencia de calor y de masa entre la biomasa y el agente gasificador. Entre las principales características de los lechos fluidizados está el control de la temperatura y las velocidades de reacción del sistema. Adicionalmente este tipo de equipos son utilizados a nivel industrial por sus altas eficiencias, sin embargo sus costos son elevados [34].

Existen dos tipos de gasificadores de lecho fluidizado el burbujeante y el circulante. El primero de estos (figura 7) genera un efecto burbujeante dentro del sistema debido a sus bajas velocidades de circulación con el fin de propiciar la transferencia. Entre las principales características se encuentra la alta eficiencia del proceso, la elevada producción de alquitranes y el control de la temperatura y velocidad de reacción [30].

Figura 7.

Reactor de lecho fluidizado burbujeante

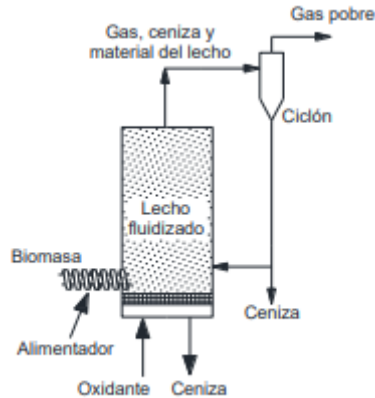


Nota. La figura muestra el esquema del reactor de lecho fluidizado burbujeante con sus respectivas entradas y salidas del sistema. Tomado de: Y. A. Lenis, *Generación de gas de síntesis de alto contenido de hidrógeno mediante gasificación de biomasa acoplada a energía solar térmica por concentración*, tesis doc. Facultad de Ingenierías, Universidad del Norte. Barranquilla, Colombia. 2018.

En el reactor de lecho fluidizado circulante (figura 8) el agente gasificador tiene una velocidad elevada lo que permite una circulación mayor en el sistema y por esta razón se genera una transferencia de masa y calor homogénea. En este proceso se obtienen altas eficiencias de conversión de productos y adicionalmente se genera una menor cantidad de alquitranes [30].

Figura 8.

Reactor de lecho fluidizado circulante.



Nota. La figura muestra el esquema del reactor de lecho fluidizado circulante con sus respectivas entradas y salidas del sistema. Tomado de: Y. A. Lenis, *Generación de gas de síntesis de alto contenido de hidrógeno mediante gasificación de biomasa acoplada a energía solar térmica por concentración*, tesis doc. Facultad de Ingenierías, Universidad del Norte. Barranquilla, Colombia. 2018.

1.6.3. Reactor de flujo de arrastre

En estos reactores la biomasa ingresa al reactor de forma vertical entrando en contacto con el agente gasificador en contracorriente. Este se caracteriza por operar a altas temperaturas y tiempos de residencia cortos obteniendo un gas de síntesis con cantidades bajas de alquitrán. Entre las desventajas de este proceso se encuentra el alto costo del reactor y el alto contenido de agente gasificante que debe ser suministrado. Sin embargo, este reactor no se recomienda para el uso de biomasa [18].

1.7. Biomasa

La biomasa constituye toda la materia orgánica utilizada como fuente energética. Se dispone de diversas fuentes tales como residuos agrícolas y forestales, aguas residuales y lodos de plantas de tratamiento, residuos sólidos urbanos y otros residuos derivados de las industrias. Su aprovechamiento es muy importante ya que a partir de esta se puede producir energía térmica y eléctrica mediante la obtención de combustibles sólidos, líquidos y gaseosos.

Las fuentes de biomasa se clasifican en cultivos energéticos los cuales son sembrados con el único propósito de ser usados para generar energía [35], los residuos animales y los residuos agroindustriales los cuales se consideran una alternativa viable para la generación de energía ya que no representan una competencia con el sector alimentario y son productos que normalmente no son aprovechados [36].

Colombia se caracteriza por ser uno de los países con mayor biodiversidad en el mundo. Se calcula que “Las actividades agroindustriales producen más de 70.000.000 toneladas de residuos agrícolas de cosecha e industriales al año, en cultivos de café, caña, palma de aceite, maíz, banano y arroz” [5].

1.7.1. Caracterización de la biomasa

Cada tipo de biomasa posee características tales como porcentaje de humedad, cenizas, material volátil, composición y poder calorífico, así como concentraciones de celulosa, hemicelulosa y lignina que inciden directamente en los procesos y productos en los que se utilice la biomasa.

“La cuantificación del contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina permite establecer la cantidad de material orgánico de origen vegetal y que pueden resultar importante para el estudio del comportamiento térmico” [24]. “La celulosa se descompone en un rango entre 300-430°C y genera baja producción de carbonizado, la hemicelulosa es el componente más inestable térmicamente y se descompone entre 250-350°C y la lignina se descompone en un rango entre 250-550°C y fomenta la producción de carbonizado” [28]. Adicionalmente, es importante tener en cuenta que la lignina al ser el componente que

aporta rigidez a la biomasa puede llegar a representar una barrera en la descomposición de biomasa.

El porcentaje de humedad representa la cantidad de agua presente en la biomasa, este factor es importante ya que procesos tales como la gasificación “aceptan un valor hasta de un 30%, de lo contrario la biomasa tiene que someterse a un tratamiento previo para ser secada” [23] implicando un gasto energético adicional y un aumento en los costos de operación.

El porcentaje de cenizas representa la cantidad de material biológicamente inerte en la muestra [37], un contenido bajo es favorable ya que se tendrá más material que reaccione y que puede ser aprovechado. Por otro lado, el material volátil representa la cantidad de materia orgánica presente.

La composición se determina mediante un análisis elemental en donde se cuantifica la cantidad de carbón, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre presentes en la biomasa. Esto es importante ya que grandes cantidades de oxígeno e hidrógeno representan un alto potencial energético [38], mientras que grandes cantidades de nitrógeno y azufre representan un riesgo ambiental debido a que se generan óxidos contaminantes para el medio ambiente [39][40]. El poder calorífico, representa la cantidad de energía por unidad de masa o volumen presente en la biomasa [41], permitiendo conocer el potencial del combustible con el que se esté trabajando.

1.8. Proceso seleccionado para el desarrollo del proyecto

En la tabla 4 se presenta la comparación de los métodos de obtención de hidrógeno mencionados en la sección 1,3. Esto se realiza con el objetivo de evidenciar de forma más clara las ventajas, desventajas y las características del producto obtenido en cada uno de estos.

Tabla 4.*Comparación de los métodos de obtención de hidrógeno*

Proceso	Ventajas	Desventajas	Producto
Reformado	Método más económico y común	Contribuye con el uso de recursos fósiles	Hidrógeno de alta pureza
	Hidrógeno de alta pureza	Altas temperaturas y presiones	
	Alta eficiencia	Libera grandes cantidades de dióxido de carbono	
Pirólisis	Obtención de tres productos con valor agregado	Control estricto de condiciones: Ambiente inerte y ausencia de oxígeno.	Carbonizado, alquitranes y gases no condensables.
	Presión atmosférica	Bajo porcentaje de hidrógeno obtenido	
Digestión anaerobia	Uso de biomasa como materia prima	Control estricto de condiciones requeridas por el microorganismo	Gas con alto contenido de CH ₄ y CO ₂ y bajo contenido de H ₂ , N ₂ y O ₂ .
		Baja eficiencia	
Fermentación oscura	Uso de biomasa como materia prima	Control estricto de las variables del proceso para no alterar la naturaleza del microorganismo	Gas con bajo contenido de hidrógeno
		Se han realizado pocas investigaciones de este método	
Electrólisis	Altos rendimientos	Costos de operación elevados	Hidrógeno de alta pureza
	Agua como materia prima	Falta de implementación industrialmente	
	No es contaminante		
Gasificación	Uso de biomasa como materia prima	El gas obtenido requiere de etapas de limpieza y acondicionamiento	Gas con alto contenido de H ₂ y CO y bajo contenido de CH ₄ y CO ₂
	Huella de carbono cero	Los gases de efecto invernadero deben ser capturados y tratados	
	Gran cantidad de investigaciones acerca de este método		

Nota. En la tabla se evidencia la comparación entre los diferentes métodos de obtención de hidrógeno

Según lo presentado anteriormente, se realiza la selección del proceso de gasificación debido a que permite hacer uso de biomasa como materia prima, brindando una alternativa frente a la dependencia de recursos no renovables, permitiendo el aprovechamiento de biomasa residual generada en Colombia y dando un valor agregado a un compuesto que usualmente se considera un residuo y se desecha. Adicionalmente

resulta un proceso limpio y amigable con el medio ambiente dado que cuenta con huella de carbono cero, es decir que la cantidad de dióxido de carbono que se produce en el proceso equivale a la misma cantidad que se retira de la atmosfera en su ciclo de vida. [20]

De igual manera se realiza la selección de vapor de agua como agente gasificador dado que, como se evidencia en la tabla 1, el vapor de agua favorece la producción del hidrógeno y mejora el rendimiento global del proceso obteniendo un gas con un poder calorífico entre 13-20 MJ/Nm³. Mientras que al hacer uso de agentes tales como aire e hidrógeno se obtiene un gas con un gran contenido de nitrógeno y metano, respectivamente. Por otro lado, aunque al hacer uso de oxígeno como agente gasificante se favorece la producción de hidrógeno, se obtiene un gas con un poder calorífico entre 10-15 MJ/Nm³. Teniendo en cuenta que este trabajo pretende obtener hidrógeno para su uso como combustible, se considera el vapor de agua como la mejor alternativa.

A su vez, se considera que las principales biomásas con potencial energético en Colombia son el bagazo de caña, el cuesco de palma, residuos de madera, la cascarilla de café y de arroz debido a que se consideran biomásas residuales que son desechadas en su mayoría y tienen potencial para ser usadas como combustibles [6]. Adicionalmente al año se produce una gran cantidad de cultivos de caña de azúcar, café, arroz y palma de aceite donde se generan aproximadamente 70 millones de toneladas de residuos agrícolas en las biomásas previamente mencionadas [5].

2. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS EN LA PIRÓLISIS

La gasificación se desarrolla en varias etapas, tal y como se menciona en la sección 1,4, estas son: secado, pirólisis, oxidación y reducción. Teniendo en cuenta que este proyecto tiene como objetivo realizar una modelación matemática de las cinéticas de reacción, y que las reacciones del proceso de gasificación se dan en la etapa de reducción, se debe conocer las condiciones del proceso que antecede la gasificación, es decir se deben conocer las propiedades fisicoquímicas de los productos obtenidos en la pirólisis.

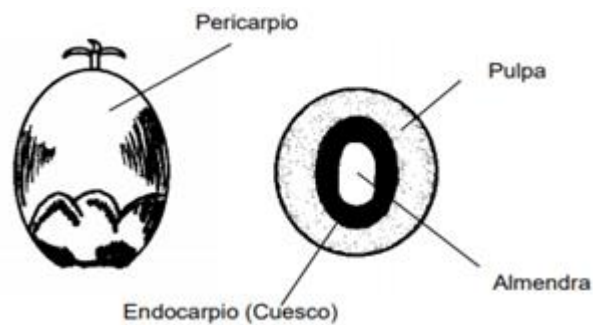
Es por esto que en este capítulo se realiza la búsqueda bibliográfica, en bases de datos tales como Google académico, Redalyc, Science direct, Reesek y Springer, de la caracterización de los productos obtenidos de la pirólisis a partir de biomásas residuales tales como hueso de palma, cascarilla de café y arroz, bagazo de caña y madera. De esta manera se recolectan los resultados de distribución másica para los productos líquidos, sólidos y gaseosos, la composición de los productos líquidos y gaseosos y la composición elemental, área superficial y densidad para el producto sólido. A partir de lo anterior se establecen los rangos de composición, distribución másica y tiempos de residencia con los cuales se llevará a cabo el proceso de gasificación.

2.1. Pirólisis del hueso de palma.

«La palma de aceite es original de los bosques tropicales de África Occidental y Central. Su fruto tiene una forma ovoide y es considerado óptimo para la producción de aceite. De la almendra se obtiene el aceite de palmiste, que constituye aproximadamente el 5% del peso total del fruto. Adicionalmente es importante recalcar que el aceite de palma es el segundo aceite vegetal en producción mundial, después del aceite de soya» [42]. En la actualidad crecen sus aplicaciones industriales no comestibles tales como fabricación de jabones, detergentes y grasas lubricantes [43].

Figura 9.

Fruto de palma de aceite



Nota. La figura muestra las partes del fruto de la palma de aceite. Tomado de: S. Rincón, a. Gómez, and W. Klose, *Gasificación de biomasa residual de procesamiento agroindustrial*. 2011. [En Línea]. Disponible: <https://cutt.ly/cQnOVBa>

La producción de aceite de palma ha aumentado en los últimos años lo cual implica que la cantidad de residuos generados en el proceso de extracción también se han incrementado. Es importante conocer las características fisicoquímicas del cuesco de palma para establecer las condiciones con las que ingresa en los procesos productivos en donde se haga uso de este residuo, estas se presentan en la tabla 5.

Adicionalmente, “en el año 2010, Cenipalma realizó un estudio de las plantas de beneficio de las diferentes zonas palmeras de Colombia, concluyendo que del cuesco total obtenido el 67% se utiliza como combustible para caldera, 16% se dispone para la venta a otras industrias como combustible y 5% es utilizado como compostaje” [44].

Tabla 5.*Características fisicoquímicas del cuesco de palma.*

Análisis próximo			
Humedad (%)	8,19	9,14	8,81
Material Volátil (%)	70,45	82,50	69,80
Cenizas (%)	2,47	6,70	1,71
Análisis elemental			
Carbón (%)	48,25	44,56	47,57
Hidrógeno (%)	6,41	5,22	6,59
Oxígeno (%)	42,69	49,77	45,25
Nitrógeno (%)	0,15	0,40	0,58
Azufre (%)	0,03	0,05	0,71
Poder calorífico			
Poder calorífico (MJ/kg)	19,82	15,6	19,46
Fuente	J. Waluyo et al. [45]	S. J. Kim et al. [46]	R. Millán et al. [47]

Nota. La tabla muestra las características fisicoquímicas del cuesco de palma mediante el análisis próximo y elemental y el poder calorífico. Tomado de: J. Waluyo, I. G. B. N. Makertihartha, and H. Susanto, "Pyrolysis with intermediate heating rate of palm kernel shells: Effect temperature and catalyst on product distribution," *AIP Conf. Proc.*, vol. 1977, no. June, 2018, doi: 10.1063/1.5042882, S. J. Kim, S. H. Jung, and J. S. Kim, "Fast pyrolysis of palm kernel shells: Influence of operation parameters on the bio-oil yield and the yield of phenol and phenolic compounds," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 23, pp. 9294–9300, 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2010.06.110., R. Millán, L. María, C. Domínguez, M. Alejandra, S. Vargas, and F. Emiro, "Effect of temperature on energy potential of pyrolysis products from oil palm shells," *Tecnura*, vol. 20, no. 48, pp. 89–99, 2016, doi: 10.14483/udistrital.jour.tecnura.2016.2.a06.

Según lo reportado en la literatura revisada [45], [46], [47], se evidencia que el porcentaje de humedad del cuesco de palma se encuentra entre un rango de 8,19 - 9,14%, el material volátil entre 69,8 - 82,5%, el porcentaje de cenizas entre 1,71 - 6,70% y el poder calorífico entre 15,6 - 19,82 MJ/kg. Adicionalmente está conformado en su mayoría por carbono y oxígeno debido a que es una materia prima de origen orgánico, y contiene hidrógeno, nitrógeno y azufre en menor proporción.

En la tabla 6 se presenta la distribución másica obtenida en el proceso de pirólisis en diferentes investigaciones. R. Millán et al. realizó el proceso para un rango de temperatura entre 300 - 500°C con una tasa de calentamiento de 3 °C/min y un tiempo de residencia de una hora [47]. A. Rahman et al. a una temperatura de 500°C con una

tasa de calentamiento de 10°C/min y un tiempo de residencia de 2 horas [48]. Mientras que M. Asadullah evalúa un rango de temperatura entre 350-600°C, con una tasa de calentamiento 5 K/min y 20 minutos de residencia [33].

Tabla 6.

Distribución másica de los productos obtenidos de la pirólisis del cuesco de palma.

Temperatura (°C)	Rendimiento (%)			Fuente
	Carbonizado	Alquitrán	Gas	
350	45,2	44,8	10	M. Asadullah et al. [49]
400	39	46,8	14,2	
450	35,2	49,2	15,6	
500	32	51,9	16,1	
550	29	54	17	
600	28	53	19	
300	50	32	18	R. Millán et al. [47]
350	40	38	22	
400	37	39,6	23,4	
450	34	42,2	23,8	
500	33	43	24	
500	31,38	45,79	22,83	A. Rahman et al. [48]

Nota. La tabla muestra los rendimientos del carbonizado, alquitrán y gas obtenidos del proceso de pirólisis entre un rango de temperatura de 350-600°C. Tomado de: M. Asadullah, N. S. Ab Rasid, S. A. S. A. Kadir, and A. Azdarpour, "Production and detailed characterization of bio-oil from fast pyrolysis of palm kernel shell," *Biomass and Bioenergy*, vol. 59, pp. 316–324, 2013, doi: 10.1016/j.biombioe.2013.08.037., R. Millán, L. María, C. Domínguez, M. Alejandra, S. Vargas, and F. Emiro, "Effect of temperature on energy potential of pyrolysis products from oil palm shells," *Tecnura*, vol. 20, no. 48, pp. 89–99, 2016, doi: 10.14483/udistrital.jour.tecnura.2016.2.a06., A. A. Rahman, F. Sulaiman, and N. Abdullah, "Influence of washing medium pre-treatment on pyrolysis yields and product characteristics of palm kernel shell," *J. Phys. Sci.*, vol. 27, no. 1, pp. 53–75, 2016.

2.1.1. Composición de la fracción gaseosa

La composición del gas (tabla 7) está compuesta por monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno y metano. Según la literatura [45] [50] no se reporta la presencia de hidrocarburos livianos.

Tabla 7.

Composición de la fracción líquida obtenida de la pirólisis del cuesco de palma

Compuesto	Composición (%)			
	400°C	500°C	600°C	500°C
CO ₂	61,11	50,37	34,69	56
CO	25,93	29,63	26,53	24
H ₂	1,85	3,70	18,37	4
CH ₄	11,11	16,30	20,41	16
Fuente	J. Waluyo et al. [45]			D. Flórez et al. [50]

Nota. La tabla muestra la composición de la fracción gaseosa a diferentes temperaturas. Tomado de: J. Waluyo, I. G. B. N. Makertihartha, and H. Susanto, "Pyrolysis with intermediate heating rate of palm kernel shells: Effect temperature and catalyst on product distribution," *AIP Conf. Proc.*, vol. 1977, no. June, 2018, doi: 10.1063/1.5042882., D. F. Flórez Ramos, J. Barco Burgos, and S. L. Rincón Prat, "Análisis comparativo de la carbonización de cuesco de palma de aceite en reactores de lecho fijo," *Rev. Tecnura*, vol. 20, no. 49, p. 45, 2016, doi: 10.14483/udistrital.jour.tecnura.2016.3.a03.

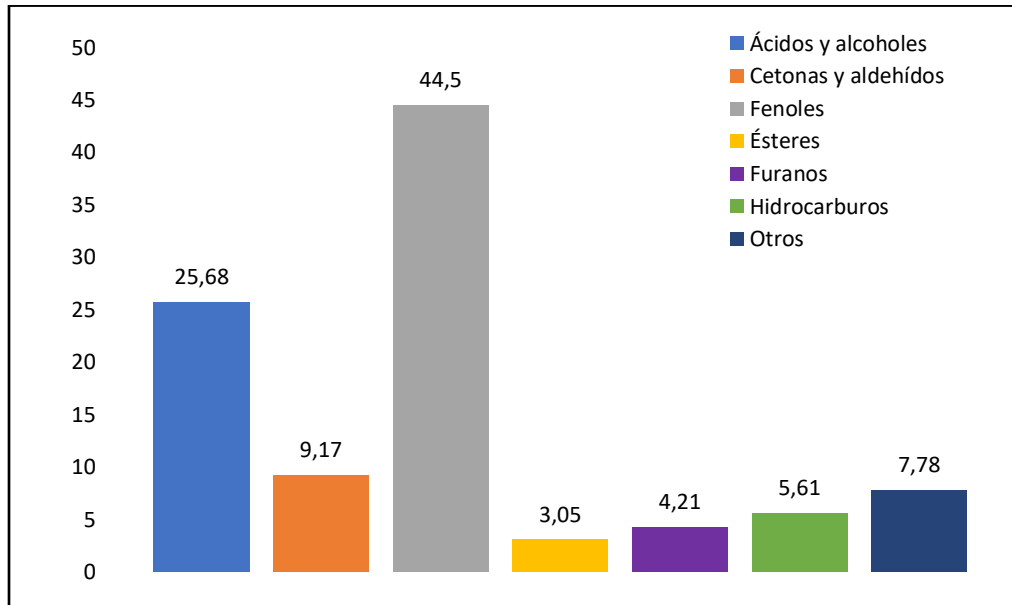
2.1.2. Composición de la fracción líquida

La composición del alquitrán se muestra en la figura 10 donde se presenta el porcentaje de área que ocupa cada grupo funcional dentro de la fracción líquida. Los resultados reportados por Chang [51] son similares a los obtenidos por Asadullah [49] y por Ogunkanmi [52] en donde los fenoles ocupan la mayor área. Entre los principales compuestos de este grupo se encuentra 2-metoxifenol, 4-metil-2-metoxifenol 2-metoxi-4-vinilfenol y 4-etil-2 metoxifenol.

El segundo grupo con mayor área es el de los ácidos y alcoholes, principalmente con compuestos tales como ácido acético, ácido n-hexadecanoico y ácido octadecanoico. Entre las cetonas y aldehídos se encuentra el 2,3-butanodiona y 1-acetoxi-2-propanona y para los esterés, furanos e hidrocarburos se encuentran compuestos como furfural y 3-etil-2-hexeno.

Figura 10.

Área de los grupos funcionales de la fracción líquida obtenida del proceso de pirólisis de cuesco de palma.



Nota. La tabla muestra los grupos funcionales que constituyen la fracción líquida y el área que ocupan a 500°C. Tomado de: G. Chang *et al.*, "The lignin pyrolysis composition and pyrolysis products of palm kernel shell, wheat straw, and pine sawdust," *Energy Convers. Manag.*, vol. 124, pp. 587–597, 2016, doi: 10.1016/j.enconman.2016.07.038.

2.1.3. Composición, densidad y área superficial de la fracción sólida

El carbonizado que se obtiene del proceso de pirólisis evidencia una disminución en el material volátil a medida que aumenta la temperatura del proceso, así como también incrementa el porcentaje de cenizas. Adicionalmente, el carbonizado se compone principalmente por carbón, oxígeno e hidrógeno en donde se denota que a medida que se aumenta la temperatura se concentra el carbón mientras que los demás compuestos disminuyen su concentración como se evidencia en la tabla 8.

Tabla 8.

Análisis elemental y próximo de la fracción sólida obtenida de la pirólisis de cuesco de palma.

	300°C	400°C	500°C	400°C	500°C	600°C	350°C	450°C	550°C
Análisis elemental (%)									
C	77,83	78,49	81,15	66,61	75,04	78,31	62,78	66,75	74,92
H	4,87	4,31	3,69	3,91	3,49	2,87	4,28	3,46	3,15
O	16,55	16,56	14,44	28,77	20,72	18	32,18	29,01	21,06
N	0,75	0,64	0,72	0,61	0,66	0,71	0,77	0,8	0,88
S	-	-	-	0,1	0,09	0,11	-	-	-
Análisis próximo (%)									
Humedad	-	-	-	2,58	2,91	2,4	-	-	-
Material Volátil	40,59	35,1	28,48	31,25	22,51	15,39	35,53	24,67	13,96
Cenizas	2,31	2,85	3,37	8,07	5,17	8,95	11,27	12,87	13,88
Fuente	R. Millán et al. [47]			P. Wang et al. [53]			Z. Ma et al. [54]		

Nota. La tabla presenta el análisis elemental y el análisis próximo del carbonizado del cuesco de palma a diferentes temperaturas. Tomado de: R. Millán, L. María, C. Domínguez, M. Alejandra, S. Vargas, and F. Emiro, "Effect of temperature on energy potential of pyrolysis products from oil palm shells," *Tecnura*, vol. 20, no. 48, pp. 89–99, 2016, doi: 10.14483/udistrital.jour.tecnura.2016.2.a06., P. Wang, J. Zhang, Q. Shao, and G. Wang, "Physicochemical properties evolution of chars from palm kernel shell pyrolysis," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 133, no. 3, pp. 1271–1280, 2018, doi: 10.1007/s10973-018-7185-z., Z. Ma et al., "Evolution of the chemical composition, functional group, pore structure and crystallographic structure of bio-char from palm kernel shell pyrolysis under different temperatures," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 127, pp. 350–359, 2017, doi: 10.1016/j.jaap.2017.07.015.

Por otro lado, "la densidad aparente de los carbonizados de cuesco de palma varía entre 555,3 kg/m³ y 558,9 kg/m³ y el poder calorífico entre 26,6 MJ/kg y 28,1 MJ/kg" [50]. El área superficial varía dependiendo la temperatura, como se observa en la tabla 9.

Tabla 9.

Área superficial del carbonizado obtenido de la pirólisis de cuesco de palma.

Temperatura (°C)	Área superficial (m ² /g)	Fuente
400	4,5	P. Wang et al. [53]
500	12	
600	36,7	H. Wang et al. [55]
600	5,78	G. Marrugo et al. [56]

Nota. La tabla muestra el área superficial del carbonizado obtenido mediante la pirólisis del cuesco de palma a diferentes temperaturas. Tomado de: P. Wang, J. Zhang, Q. Shao, and G. Wang, “Physicochemical properties evolution of chars from palm kernel shell pyrolysis,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 133, no. 3, pp. 1271–1280, 2018, doi: 10.1007/s10973-018-7185-z., H. Wang, G. Chang, P. Qi, X. Li, and Q. Guo, “Preparation of Aromatic Hydrocarbons from Catalytic Pyrolysis of Microalgae/Palm Kernel Shell Using PKS Biochar-Based Catalysts,” *Energy and Fuels*, vol. 33, no. 1, pp. 379–388, 2019, doi: 10.1021/acs.energyfuels.8b03590., G. Marrugo, C. F. Valdés, and F. Chejne, “Biochar Gasification: An Experimental Study on Colombian Agroindustrial Biomass Residues in a Fluidized Bed,” *Energy and Fuels*, vol. 31, no. 9, pp. 9408–9421, 2017, doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b00665.

2.2. Pirólisis de la cascarilla de café

El café se obtiene de un arbusto conocido como cafeto el cual se da en zonas tropicales. La cascarilla se obtiene como residuo del proceso de trillado y “constituye el 4,2% en peso del fruto” [26], sus características fisicoquímicas se presentan en la Tabla 10. “Se utiliza como materia prima para quemas y proveer calor a los cultivos evitando que se vean afectados por heladas. Sin embargo, grandes volúmenes nos son aprovechados” [57].

Figura 11.

Cascarilla de café.



Nota. (a) Cascarilla de café sin procesar. (b) Cascarilla de café luego del proceso de trillado (c) Cascarilla de café molida. Tomada de: S. Ortiz Ruiz, *Estimation of biofuels produced by pyrolysis of coffee husk*, tesis pre. Facultad de Ingenierías, Universidad de los Andes. Bogotá, Colombia. 2018.

Según la Federación Nacional de Cafeteros para el 2019 Colombia contaba con un área cultivada de café total departamental de 853,7 miles de hectáreas, donde entre los principales departamentos se encuentra Antioquia, Huila y Tolima. A su vez se reportó que de julio a diciembre del 2020 se han producido un promedio mensual de 1290 miles de sacos de 60 kg de café verde [59].

Tabla 10.*Características fisicoquímicas de la cascarilla de café.*

Análisis próximo			
Humedad (%)	9,06	5,41	8,2
Material Volátil (%)	77,09	76,39	77
Cenizas (%)	3,55	2,4	5,6
Análisis elemental			
Carbón (%)	46,41	50,13	47,3
Hidrógeno (%)	6,33	3,79	6,4
Azufre (%)	0,99	0,93	0,3
Oxígeno (%)	44,51	36,98	37,7
Nitrógeno (%)	2,66	0,93	2,7
Poder calorífico			
Poder calorífico (MJ/kg)	18,5	17,55	17,9
Fuente	C. Setter et al. [60]	S. Ortiz [58]	J. Menéndez et al. [61]

Nota. Esta tabla muestra el análisis próximo, análisis elemental y poder calorífico de la cascarilla de café. Tomado de: C. Setter, F. T. M. Silva, M. R. Assis, C. H. Ataíde, P. F. Trugilho, and T. J. P. Oliveira, "Slow pyrolysis of coffee husk briquettes: Characterization of the solid and liquid fractions," *Fuel*, vol. 261, no. September 2019, 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2019.116420., S. Ortiz Ruiz, *Estimation of biofuels produced by pyrolysis of coffee husk*, tesis pre. Facultad de Ingenierías, Universidad de los Andes. Bogotá, Colombia. 2018, J. A. Menéndez, A. Domínguez, Y. Fernández, and J. J. Pis, "Evidence of self-gasification during the microwave-induced pyrolysis of coffee hulls," *Energy and Fuels*, vol. 21, no. 1, pp. 373–378, 2007, doi: 10.1021/ef060331i.

En la tabla 11 se presentan las distribuciones másicas obtenidas del proceso de pirólisis según diferentes investigaciones. C. Setter et al. realizó la pirólisis para unas temperaturas de 623, 673 y 723 K (350, 400 y 450°C) con una tasa de calentamiento de 0,5 K/min y un tiempo de residencia de 30 minutos [60]. C. Setter et al. presenta los resultados obtenidos a 400, 450 y 500°C con una tasa de calentamiento de 10°C/min y un tiempo de residencia de 1 hora [62] y finalmente S. Ortiz realiza el proceso a una temperatura de 600°C con una tasa de calentamiento de 0-70°C/min y una duración de 92 minutos. [58]

Tabla 11.

Distribución másica de los productos obtenidos de la pirólisis de cascarilla de café.

Temperatura (°C)	Rendimiento (%)			Fuente
	Carbonizado	Alquitrán	Gas	
350	39,82	27,77	32,41	C. Setter et al. [60]
400	36,67	29,74	33,59	
450	34,68	31,94	33,38	
400	30,17	22,93	46,9	C. Setter et al. [62]
450	28,7	27,54	43,76	
500	29,11	25,82	45,07	
600	25,2	48,7	26,1	S. Ortiz [58]

Nota. En la tabla se presentan los rendimientos obtenidos de carbonizado, alquitrán y gas obtenidos del proceso de pirólisis de cascarilla de café a diferentes temperaturas. Tomado de: C. Setter, F. T. M. Silva, M. R. Assis, C. H. Ataíde, P. F. Trugilho, and T. J. P. Oliveira, "Slow pyrolysis of coffee husk briquettes: Characterization of the solid and liquid fractions," *Fuel*, vol. 261, no. September 2019, 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2019.116420., C. Setter, F. A. Borges, C. R. Cardoso, R. F. Mendes, and T. J. P. Oliveira, "Energy quality of pellets produced from coffee residue: Characterization of the products obtained via slow pyrolysis," *Ind. Crops Prod.*, vol. 154, no. June, p. 112731, 2020, doi: 10.1016/j.indcrop.2020.112731., S. Ortiz Ruiz, *Estimation of biofuels produced by pyrolysis of coffee husk*, tesis pre. Facultad de Ingenierías, Universidad de los Andes. Bogotá, Colombia. 2018.

Según los resultados reportados, se evidencia que los rendimientos varían de acuerdo a la temperatura a la que se lleve a cabo el proceso, a mayor temperatura incrementa la concentración del producto gaseoso mientras que disminuye la concentración del carbonizado. Sin embargo, el alquitrán aumenta su concentración de 350-500°C y disminuye cuando la temperatura alcanza los 600°C.

2.2.1. Composición de la fracción gaseosa

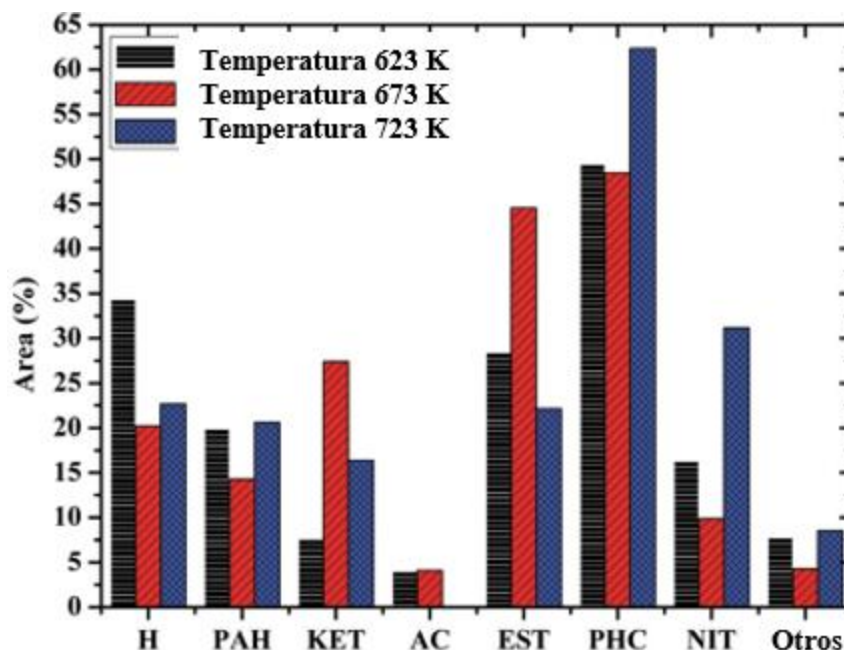
El producto gaseoso está formado principalmente por 20,3% de monóxido de carbono, 56,6 % de dióxido de carbono, 11,5% de metano, 9,8% de hidrógeno y 1,8% de trazas de etano y etileno a 500°C. [61]

2.2.2. Composición de la fracción líquida

Setter [60] reportó los compuestos identificados en la fracción líquida a temperaturas entre 350, 400 y 450°C como se muestra en la figura 12.

Figura 12.

Área de los grupos funcionales de la fracción líquida obtenida del proceso de pirólisis de cascarilla de café.



Nota. Compuestos de la fracción líquida organizados por grupos funcionales: hidrocarburos (H), hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH), cetonas (KET), ácidos (AC), ésteres (EST), compuestos fenólicos (PHC), compuestos nitrogenados (NIT). Tomada de: C. Setter, F. T. M. Silva, M. R. Assis, C. H. Ataíde, P. F. Trugilho, and T. J. P. Oliveira, "Slow pyrolysis of coffee husk briquettes: Characterization of the solid and liquid fractions," *Fuel*, vol. 261, no. September 2019, 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2019.116420.

Según la figura 12 y lo reportado por Setter [62] la fracción líquida se compone en su mayoría por compuestos orgánicos oxigenados como los fenoles, principalmente por 2-metilfenol, 3-metilfenol, 4-etil-2-metoxifenol, 2,6-dimetoxifenol y 3,5-dimetilfenol. El segundo grupo con mayor rendimiento son los ésteres, principalmente ésteres metílicos los cuales "se pueden formar a partir de la degradación de oxigenados, azúcares y

furanos” [60]. Los hidrocarburos presentes en el alquitrán son el tridecano en mayor proporción, seguido por el decano, pentadecano y octano. En cuanto a los hidrocarburos aromáticos policíclicos los principales compuestos son tolueno, etilbenceno, naftaleno y o-xileno.

Entre los compuestos nitrogenados presentes se encuentra el acetonitrilo y la cafeína, “la formación de estos está relacionada con la interacción entre proteínas y carbohidratos” [60]. Las principales cetonas que componen el alquitrán son 2-pentanona y 2-butanona. Los ácidos se encuentran en menor proporción y su principal compuesto es el ácido acético. Finalmente, en el grupo de otros se encuentran compuestos tales como 2,2-dimetoxibutano y 2-bromo octano.

2.2.3. Composición, densidad y área superficial de la fracción sólida

Al comparar la composición elemental de la fracción sólida obtenida de la pirólisis a diferentes temperaturas (tabla 12) con la composición inicial de la cascarilla de café (tabla 10) se evidencia un aumento significativo en la concentración de carbón, esta concentración tiende a aumentar a medida que incrementa la temperatura. La concentración de carbón tiene un impacto significativo en el carbonizado ya que su incremento genera un aumento en su potencial energético.

De igual manera, se evidencia que las concentraciones obtenidas de hidrógeno, oxígeno, azufre y nitrógeno fueron menores a las obtenidas inicialmente en la cascarilla de café, así como también que estas disminuyen a medida que incrementa la temperatura.

Tabla 12.

Análisis elemental de la fracción sólida obtenida de la pirólisis de cascarilla de café.

Análisis elemental (%)	350°C	400°C	450°C	400°C	450°C	500°C
C	69,96	72,94	74,22	75,48	75,51	74,78
H	3,63	3,09	2,5	2,08	2,05	2,01
O	22,58	20,55	20,07	6,76	6,56	6,29
N	3,58	3,32	3,06	1,76	1,77	1,77
S	0,24	0,11	0,14	-	-	-
Fuente	C. Setter et al. [60]			C. Setter et al. [62]		

Nota. La tabla muestra el análisis elemental obtenido de la pirólisis de café a diferentes temperaturas. Tomado de: C. Setter, F. T. M. Silva, M. R. Assis, C. H. Ataíde, P. F. Trugilho, and T. J. P. Oliveira, "Slow pyrolysis of coffee husk briquettes: Characterization of the solid and liquid fractions," *Fuel*, vol. 261, no. September 2019, 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2019.116420., C. Setter, F. A. Borges, C. R. Cardoso, R. F. Mendes, and T. J. P. Oliveira, "Energy quality of pellets produced from coffee residue: Characterization of the products obtained via slow pyrolysis," *Ind. Crops Prod.*, vol. 154, no. June, p. 112731, 2020, doi: 10.1016/j.indcrop.2020.112731.

Por otro lado, el análisis próximo (tabla 13) muestra que el material volátil de la cascarilla de café disminuye al aumentar la temperatura; mientras que las cenizas se encuentran más concentradas al final de la pirólisis.

Tabla 13.

Análisis próximo de la fracción sólida obtenida de la pirólisis de cascarilla de café.

Análisis próximo (%)	350°C	400°C	450°C	400°C	450°C	500°C
Humedad	4,62	4,77	6,04	13,01	13,67	12,98
Material Volátil	24,09	19,46	17,21	17,06	16,66	16,26
Cenizas	9,8	9,82	10,46	13,93	14,11	15,14
Fuente	C. Setter et al. [60]			C. Setter et al. [62]		

Nota. La tabla muestra el análisis próximo obtenido de la pirólisis de café a diferentes temperaturas. Tomado de: C. Setter, F. T. M. Silva, M. R. Assis, C. H. Ataíde, P. F. Trugilho, and T. J. P. Oliveira, "Slow pyrolysis of coffee husk briquettes: Characterization of the solid and liquid fractions," *Fuel*, vol. 261, no. September 2019, 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2019.116420., C. Setter,

F. A. Borges, C. R. Cardoso, R. F. Mendes, and T. J. P. Oliveira, "Energy quality of pellets produced from coffee residue: Characterization of the products obtained via slow pyrolysis," *Ind. Crops Prod.*, vol. 154, no. June, p. 112731, 2020, doi: 10.1016/j.indcrop.2020.112731.

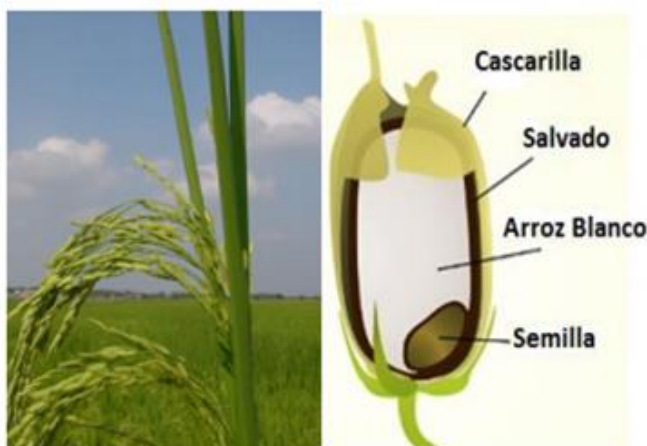
De igual manera, Menéndez reportó el área superficial del carbonizado a 500, 800, 1000°C donde se obtuvieron valores de 1,4, 25,4 y 21,8 m²/g [61]. Sin embargo, la información es escasa respecto a las propiedades físicas de los productos de la pirólisis de la cascarilla de café, por lo cual no se encontraron valores reportados en la literatura para la densidad del carbonizado.

2.3. Pirolisis de la cascarilla de arroz

Según la FAO, el arroz es el segundo cereal más producido a nivel mundial debido a su gran importancia en la alimentación humana. "Su origen se sitúa en Asia hace más de 10.000 años. Se trata de una planta herbácea monocotiledónea de ciclo vegetativo anual" [63]. Para uso alimenticio el grano es descascarillado generando así residuos al ambiente.

Figura 13.

Partes del grano de arroz.



Nota. La figura muestra el esquema del arroz. Tomado de: C. A. P. López, *Estimación de gases combustibles producidos por gasificación adiabática y pirólisis de la cascarilla de arroz caracterizada*, tesis pre. Facultad de Ingeniería, Universidad de Los Andes. Bogotá, Colombia. 2012.

De acuerdo a Fedearroz, en Colombia la producción de arroz oscila entre las 2.500.000 ton/año [65] siendo la zona de los llanos orientales unos de los mayores productores. Los residuos generados por la cascarilla de arroz “constituyen aproximadamente el 25% del volumen del arroz procesado, la cantidad de cascarilla que se genera, año tras año en la región, puede superar las 100.000 ton/año, con la desventaja, que por su baja degradabilidad natural, se acumula en el ambiente” [66]. Las características fisicoquímicas de este se presentan en la tabla 14.

Tabla 14.

Características fisicoquímicas de la cascarilla de arroz.

Análisis próximo			
Humedad (%)	10,80	6,00	8,43
Material Volátil (%)	73,41	51,98	68,25
Cenizas (%)	15,14	16,92	14,83
Análisis elemental			
Carbón (%)	41,92	37,60	39,48
Hidrógeno (%)	6,34	4,88	5,71
Oxígeno (%)	49,40	32,61	54,12
Nitrógeno (%)	1,85	1,88	0,67
Azufre (%)	0,47	0,09	0,10
Poder calorífico			
Poder calorífico (MJ/kg)	12,87	13,4	17,34
Fuente	B. Biswas et al. [67]	M. Fang et al. [68]	M. Abu Bakar et al. [69]

Nota. Esta tabla muestra el análisis próximo, análisis elemental y poder calorífico de la cascarilla de arroz. Obtenido de: B. Biswas, N. Pandey, Y. Bisht, R. Singh, J. Kumar, and T. Bhaskar, “Pyrolysis of agricultural biomass residues: Comparative study of corn cob, wheat straw, rice straw and rice husk,” *Bioresour. Technol.*, vol. 237, pp. 57–63, 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2017.02.046. M. Fang, L. Yang, G. Chen, Z. Shi, Z. Luo, and K. Cen, “Experimental study on rice husk combustion in a circulating fluidized bed,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 85, no. 11, pp. 1273–1282, 2004, doi: 10.1016/j.fuproc.2003.08.002., M. S. Abu Bakar and J. O. Titiloye, “Catalytic pyrolysis of rice husk for bio-oil production,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 103, pp. 362–368, 2013, doi: 10.1016/j.jaap.2012.09.005.

Se han realizado diversas investigaciones acerca de los resultados de la pirólisis con cascarilla de arroz. B. Biswas et al. realizaron el proceso para un rango de temperatura de 300 - 450°C con una tasa de calentamiento de 10°C/min y un tiempo de residencia

de 5 minutos [67]. H. Heo et al. analizaron la pirólisis con una temperatura de 400-500°C en un horno eléctrico por 20 minutos [70]. Finalmente, M. Abu Bakar et al. presenta los resultados con una temperatura de 450°C, una tasa de calentamiento de 25°C/min y una duración de 5 minutos [69]. Los rendimientos obtenidos según la literatura mencionada previamente se presentan en la tabla 15 donde se evidencia que el rango de rendimiento del carbonizado se encuentra entre 35-42%, el del alquitrán entre 38 - 45% y el del gas entre 18 - 28%.

Tabla 15.

Distribución másica de los productos obtenidos de la pirólisis de cascarilla de arroz.

Temperatura (°C)	Rendimiento (%)			Fuente
	Carbonizado	Alquitrán	Gas	
300	43,3	35,9	20,8	B. Biswas et al. [67]
350	37,2	36,2	26,6	
400	35,3	37,5	27,2	
450	35	38,1	27,2	
400	37	44	19	M. Abu Bakar et al. [69]
450	35	45	20	
500	30	42	28	
450	41,92	39,61	18,47	H. Heo et al. [70]

Nota. Esta tabla muestra la distribución másica de los productos obtenidos en el proceso de pirólisis de la cascarilla de arroz a diferentes temperaturas. Tomado de: B. Biswas, N. Pandey, Y. Bisht, R. Singh, J. Kumar, and T. Bhaskar, "Pyrolysis of agricultural biomass residues: Comparative study of corn cob, wheat straw, rice straw and rice husk," *Bioresour. Technol.*, vol. 237, pp. 57–63, 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2017.02.046., M. S. Abu Bakar and J. O. Titiloye, "Catalytic pyrolysis of rice husk for bio-oil production," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 103, pp. 362–368, 2013, doi: 10.1016/j.jaap.2012.09.005., H. S. Heo et al., "Fast pyrolysis of rice husk under different reaction conditions," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 16, no. 1, pp. 27–31, 2010, doi: 10.1016/j.jiec.2010.01.026.

2.3.1. Composición de la fracción gaseosa

La composición del gas obtenido de la pirólisis está compuesto principalmente por dióxido y monóxido de carbono. A medida que aumenta la temperatura disminuye la concentración de dióxido de carbono mientras que la del monóxido de carbono aumenta,

tal y como se evidencia en la tabla 16. De igual manera se presentan trazas de hidrógeno, metano e hidrocarburos ligeros (C₂ –C₄), entre estos se encuentra el etano, etileno, propano y propileno.

Tabla 16.

Composición de la fracción gaseosa obtenida de la pirólisis de la cascarilla de arroz.

Temperatura (°C)	Composición (%)					Fuente
	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ – C ₄	
400	54	42	1	2	1	J. Alvarez et al. [71]
450	46,5	45	2,5	4	2	
500	37,5	50	4	6	2,5	
550	29,5	55	5	6,5	4	
600	16,5	64	7	7	5,5	
400	73,78	16,20	0,15	4,27	5,60	P. Williams et al. [72]
450	67,89	22,47	0,10	4,17	5,37	
500	46,76	43,82	0,23	5,14	4,05	
550	37,06	53,06	0,43	5,27	4,18	
600	27,27	62,98	0,59	4,72	4,45	

Nota. Esta tabla muestra la composición del gas obtenido de la pirólisis de la cascarilla de arroz a diferentes temperaturas. Obtenido de: J. Alvarez, G. Lopez, M. Amutio, J. Bilbao, and M. Olazar, “Bio-oil production from rice husk fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor,” *Fuel*, vol. 128, pp. 162–169, 2014, doi: 10.1016/j.fuel.2014.02.074., P. T. Williams and N. Nugranad, “Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks,” *Energy*, vol. 25, no. 6, pp. 493–513, 2000, doi: 10.1016/S0360-5442(00)00009-8

2.3.2. Composición de la fracción líquida

En la figura 14 se presentan los grupos funcionales que conforman el alquitrán obtenido de la pirólisis de cascarilla de arroz [71]. Se evidencia que para una temperatura de 500 y 600°C el principal grupo funcional presente en el alquitrán es el de los fenoles, compuesto por 4-etilfenol, 4-metil-1,2-bencenodiol, 2-metoxifenol, 2-metoxi-4-vinilfenol, 2-metilfenol y 3-metil-1,2-bencenodiol. Sin embargo, según J. Alvarez [71] a 450°C el principal grupo funcional presente en el alquitrán es el de los ácidos, seguido por los fenoles.

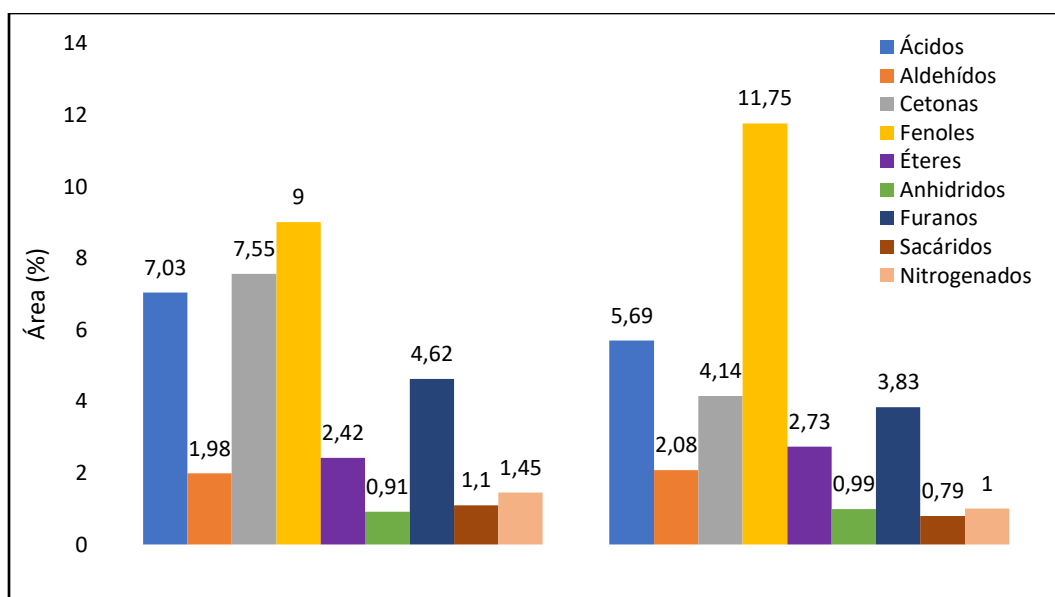
Las cetonas son el siguiente grupo más predominante en el alquitrán, compuesto principalmente por 1-hidroxi-2-propanona, 2-butanona, 1,3-ciclopentanodiona y 2-

hidroxi-3-metil-2-ciclopentenona. Estos compuestos disminuyen su fracción a medida que aumenta la temperatura y “se forman por reacciones de condensación de la fracción derivada de carbohidratos” [73] [71].

En los ácidos se encuentran compuestos tales como ácido acético, ácido propanoico, ácido 2-oxopropanoico y ácido 4-oxopentanoico. Estos compuestos pueden causar corrosión en los equipos por lo cual es necesario retirarlos. Entre los furanos se encuentra el 2-furanmetanol y 2,3-dihidrobenzofurano. Los ésteres, aldehídos, anhídridos y sacáridos están conformados por compuestos tales como 2,2,4-trimetil-1,3-dioxolano, formaldehído, butanodial y levoglucosano.

Figura 14.

Área de los grupos funcionales de la fracción líquida obtenida del proceso de pirólisis de cascarilla de arroz.



Nota. Esta figura muestra los grupos funcionales que componen el alquitrán obtenido de la pirólisis de la cascarilla de arroz a una temperatura de 500°C y 600°C. Tomado de: J. Alvarez, G. Lopez, M. Amutio, J. Bilbao, and M. Olazar, “Bio-oil production from rice husk fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor,” *Fuel*, vol. 128, pp. 162–169, 2014, doi: 10.1016/j.fuel.2014.02.074.[71]

2.3.3. Composición, densidad y área superficial de la fracción sólida

Al comparar las características fisicoquímicas del carbonizado (tabla 17) con las de la materia prima (tabla 14) se evidencia una reducción del material volátil debido a que las reacciones generadas en la pirólisis favorecen la separación de estos compuestos del sólido. Así como también se evidencia un aumento en el porcentaje de cenizas ya que la transformación de material volátil da paso a la formación de cenizas.

Tabla 17.

Análisis próximo de la fracción sólida obtenida de la pirólisis de cascarilla de arroz.

Temperatura (°C)	Análisis próximo (%)			Fuente
	Humedad	Material Volátil	Cenizas	
400	-	17,6	40,8	B. Biswas et al. [67]
450	-	12,7	50,5	
550	-	12,8	51,3	
600	-	8,5	53,7	
550	8,5	12,57	26,5	D. O'Connor et al. [74]
500	-	-	35,4	F. Severo et al. [75]

Nota. La tabla presenta en análisis próximo del carbonizado de cascarilla de arroz a diferentes temperaturas. Tomado de: B. Biswas, N. Pandey, Y. Bisht, R. Singh, J. Kumar, and T. Bhaskar, "Pyrolysis of agricultural biomass residues: Comparative study of corn cob, wheat straw, rice straw and rice husk," *Bioresour. Technol.*, vol. 237, pp. 57–63, 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2017.02.046., D. O'Connor et al., "Sulfur-modified rice husk biochar: A green method for the remediation of mercury contaminated soil," *Sci. Total Environ.*, vol. 621, pp. 819–826, 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.11.213., F. F. Severo et al., "Chemical and physical characterization of rice husk biochar and ashes and their iron adsorption capacity," *SN Appl. Sci.*, vol. 2, no. 7, pp. 1–9, 2020, doi: 10.1007/s42452-020-3088-2.

Adicionalmente, en el análisis elemental del carbonizado (tabla 17) se evidencia un aumento en la concentración de carbón mientras que compuestos como el hidrógeno, nitrógeno y oxígeno disminuyen debido a que reaccionan formando compuestos gaseosos.

Tabla 18.

Análisis elemental de la fracción sólida obtenida de la pirólisis de cascarilla de arroz.

Temperatura (°C)	Análisis elemental (%)					Fuente
	C	H	O	N	S	
500	45,2	1,5	1,7	0,4	-	B. Biswas et al. [67]
500	46,1	-	19,5	0,43	0,09	F. Severo et al. [75]
550	30,46	1,47	10,4	0,37	0,2	D. O'Connor et al. [74]

Nota. La tabla presenta en análisis elemental del carbonizado de cascarilla de arroz a diferentes temperaturas. Tomado de: B. Biswas, N. Pandey, Y. Bisht, R. Singh, J. Kumar, and T. Bhaskar, "Pyrolysis of agricultural biomass residues: Comparative study of corn cob, wheat straw, rice straw and rice husk," *Bioresour. Technol.*, vol. 237, pp. 57–63, 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2017.02.046., F. F. Severo *et al.*, "Chemical and physical characterization of rice husk biochar and ashes and their iron adsorption capacity," *SN Appl. Sci.*, vol. 2, no. 7, pp. 1–9, 2020, doi: 10.1007/s42452-020-3088-2., D. O'Connor *et al.*, "Sulfur-modified rice husk biochar: A green method for the remediation of mercury contaminated soil," *Sci. Total Environ.*, vol. 621, pp. 819–826, 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.11.213.

El área superficial del carbonizado de cascarilla de arroz se presenta en la tabla 19. Sin embargo, la información es escasa respecto a las propiedades físicas de los productos de la pirólisis de la cascarilla de arroz, por lo cual no se encontraron valores reportados en la literatura para la densidad del carbonizado.

Tabla 19.

Área superficial del carbonizado obtenido de la pirólisis de la cascarilla de arroz.

Temperatura (°C)	Área superficial (m ² /g)	Fuente
400	10,8	B. Biswas et al. [67]
450	15,1	
500	25,4	
600	32,7	
500	25,6	J. Alvarez et al. [76]
500	118,2	G. Marrugo et al. [56]
600	28,75	F. Severo et al. [75]

Nota. La tabla muestra el área superficial del carbonizado obtenido mediante la pirólisis de la cascarilla de arroz a diferentes temperaturas. Tomado de: B. Biswas, N. Pandey, Y. Bisht, R. Singh, J. Kumar, and T. Bhaskar, "Pyrolysis of agricultural biomass residues: Comparative study of corn cob, wheat straw, rice straw and rice husk," *Bioresour. Technol.*, vol. 237, pp. 57–63, 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2017.02.046., J. Alvarez, G. Lopez, M. Amutio, J. Bilbao, and M. Olazar, "Physical Activation of Rice Husk Pyrolysis Char for the Production of High Surface Area Activated Carbons," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 54, no. 29, pp. 7241–7250, 2015, doi: 10.1021/acs.iecr.5b01589., G. Marrugo, C. F. Valdés, and F. Chejne, "Biochar Gasification: An Experimental Study on Colombian Agroindustrial Biomass Residues in a Fluidized Bed," *Energy and Fuels*, vol. 31, no. 9, pp. 9408–9421, 2017, doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b00665., F. F. Severo *et al.*, "Chemical and physical characterization of rice husk biochar and ashes and their iron adsorption capacity," *SN Appl. Sci.*, vol. 2, no. 7, pp. 1–9, 2020, doi: 10.1007/s42452-020-3088-2.

2.4. Pirólisis de bagazo de caña

La caña de azúcar es una planta que se caracteriza por contener en su tallo un jugo rico en sacarosa el cual se utiliza para la producción de azúcar y para la elaboración de bebidas alcohólicas. El bagazo es el residuo de la caña luego de extraer su jugo. Se cultiva generalmente en países tropicales tales como Brasil, Colombia, India, México, entre otros. "En Colombia se cultiva principalmente en los departamentos del Valle del Cauca, Risaralda, Santander, Boyacá y Tolima" [77].

Figura 15.

Bagazo de caña.



(a)

(b)

Nota. (a) Bagazo de caña sin procesar. (b) Bagazo de caña luego del proceso de molienda. Tomada de: A. K. Varma and P. Mondal, “Pyrolysis of sugarcane bagasse in semi batch reactor: Effects of process parameters on product yields and characterization of products,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 95, pp. 704–717, 2017, doi: 10.1016/j.indcrop.2016.11.039.

“Los residuos de caña varían entre 46 y 50% de la producción total de caña. En promedio se producen 11,5 millones de toneladas de residuos de cosecha y 7 millones de toneladas de bagazo por año. El 94% del bagazo producido es utilizado como fuente energética en la industria azucarera, mientras que el 6% restante se utiliza para la industria del papel” [57]. Las características fisicoquímicas del bagazo de caña se presentan en la tabla 20.

Tabla 20.*Características fisicoquímicas del bagazo de caña.*

Análisis próximo			
Humedad (%)	5,4	6,21	4
Material Volátil (%)	80,2	84,2	70
Cenizas (%)	3,1	3,1	1,26
Análisis elemental			
Carbón (%)	44,86	48,2	48,58
Hidrógeno (%)	5,87	6,2	5,97
Azufre (%)	0,06	0	0,05
Oxígeno (%)	48,97	44,8	38,94
Nitrógeno (%)	0,24	0,8	0,2
Poder calorífico			
Poder calorífico (MJ/kg)	18	18,3	19,2
Fuente	A. Varma et al. [78]	P. Bonelli et al. [79]	M. Asadullah et al. [80]

Nota. Esta tabla muestra el análisis próximo, análisis elemental y poder calorífico del bagazo de caña. Tomado de: A. K. Varma and P. Mondal, "Pyrolysis of sugarcane bagasse in semi batch reactor: Effects of process parameters on product yields and characterization of products," *Ind. Crops Prod.*, vol. 95, pp. 704–717, 2017, doi: 10.1016/j.indcrop.2016.11.039. P. R. Bonelli, E. L. Buonomo, and A. L. Cukierman, "Pyrolysis of sugarcane bagasse and co-pyrolysis with an Argentinean subbituminous coal," *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.*, vol. 29, no. 8, pp. 731–740, 2007, doi: 10.1080/00908310500281247., M. Asadullah et al., "Production of bio-oil from fixed bed pyrolysis of bagasse," *Fuel*, vol. 86, no. 16, pp. 2514–2520, 2007, doi: 10.1016/j.fuel.2007.02.007.

En la tabla 21 se presenta la distribución másica de los productos obtenidos por diferentes investigaciones. A. Varma et al. realizaron el proceso para un rango de temperatura entre 350-600 °C con una tasa de calentamiento de 50°C/min y un tiempo de residencia de 30 minutos [78]. De igual manera, M. Asadullah et al. presentan los resultados obtenidos a 300-600°C con una tasa de calentamiento de 50°C/min y un tiempo de retención de 1 hora [80]. Finalmente, A. Dewangan et al. realizó el proceso con una tasa de calentamiento de 20°C/min y un tiempo de residencia de 50-70 minutos [81].

Tabla 21.

Distribución másica de los productos obtenidos de la pirólisis de bagazo de caña.

Temperatura (°C)	Rendimiento (%)			Fuente
	Carbonizado	Alquitrán	Gas	
350	47,2	31,25	21,5	A. Varma et al. [78]
400	41,1	35,3	23,3	
450	34,9	40,7	24,4	
500	28,2	45,23	26,5	
550	25,5	44,7	29,8	
600	24,7	42,4	32,9	
300	77	18,66	4,34	M. Asadullah et al. [80]
350	43,8	51,32	4,87	
400	31,93	60,66	7,41	
450	26,26	65,47	8,27	
500	24,86	66,13	9,01	
550	24,66	60,63	14,71	
600	22,86	59,52	17,82	
350	48	38	16	A. Dewangan et al. [81]
400	37	44	19	
450	32	46	24	
500	28	47	26	
550	27	44	31	

Nota. Esta tabla muestra la distribución másica de los productos obtenidos en el proceso de pirólisis del bagazo de caña a diferentes temperaturas. Tomado de: A. K. Varma and P. Mondal, "Pyrolysis of sugarcane bagasse in semi batch reactor: Effects of process parameters on product yields and characterization of products," *Ind. Crops Prod.*, vol. 95, pp. 704–717, 2017, doi: 10.1016/j.indcrop.2016.11.039., M. Asadullah et al., "Production of bio-oil from fixed bed pyrolysis of bagasse," *Fuel*, vol. 86, no. 16, pp. 2514–2520, 2007, doi: 10.1016/j.fuel.2007.02.007., A. Dewangan, D. Pradhan, and R. K. Singh, "Co-pyrolysis of sugarcane bagasse and low-density polyethylene: Influence of plastic on pyrolysis product yield," *Fuel*, vol. 185, pp. 508–516, 2016, doi: 10.1016/j.fuel.2016.08.011.

De acuerdo a los resultados reportados, se evidencia que el incremento de temperatura genera una disminución significativa en el rendimiento del carbonizado. A. Varma et al. [78] reportó una disminución del 47,8% cuando la temperatura aumentó de 350 a 600°C

mientras que Tsai [67] reportó una disminución del 59,6% de 400 a 600°C. En cuanto al alquitrán se evidencia un incremento en el rendimiento hasta alcanzar una temperatura de 550°C. Sin embargo, el rendimiento de este disminuye a altas temperaturas mientras que el del gas incrementa.

2.4.1. Composición de la fracción gaseosa

El producto gaseoso está formado principalmente por monóxido y dióxido de carbono, metano, hidrógeno y trazas de hidrocarburos livianos como se muestra en la tabla 22.

Tabla 22.

Rendimiento (%) de los compuestos de la fracción gaseosa obtenida del proceso de pirólisis a 500°C.

Compuesto	500°C	500°C
CO ₂	36,8	48,2 - 56
CO	45,6	28,6 - 31,8
H ₂	5,7	2,4 - 1,1
CH ₄	11,9	6,7 - 2,2
C ₂ H ₄	-	0,3 - 0,6
C ₂ H ₆	-	0,6 - 0,9
C ₃ H ₆	-	1,1 - 1,6
C ₃ H ₈	-	0,5 - 0,8
CH ₃ OH	-	0,8 - 1,3
C ₄ H ₁₀	-	0,4 - 0,9
C ₅ H ₁₂	-	0,1 - 0,6
Fuente	A. Varma et al. [78]	M. Garca et al. [82]

Nota. Esta tabla muestra la composición del gas obtenido de la pirólisis del bagazo de caña a diferentes temperaturas. Tomado de: A. K. Varma and P. Mondal, "Pyrolysis of sugarcane bagasse in semi batch reactor: Effects of process parameters on product yields and characterization of products," *Ind. Crops Prod.*, vol. 95, pp. 704–717, 2017, doi: 10.1016/j.indcrop.2016.11.039., M. Garca-Pèrez, A. Chaala, and C. Roy, "Vacuum pyrolysis of sugarcane bagasse," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 65, no. 2, pp. 111–136, 2002, doi: 10.1016/S0165-2370(01)00184-X.

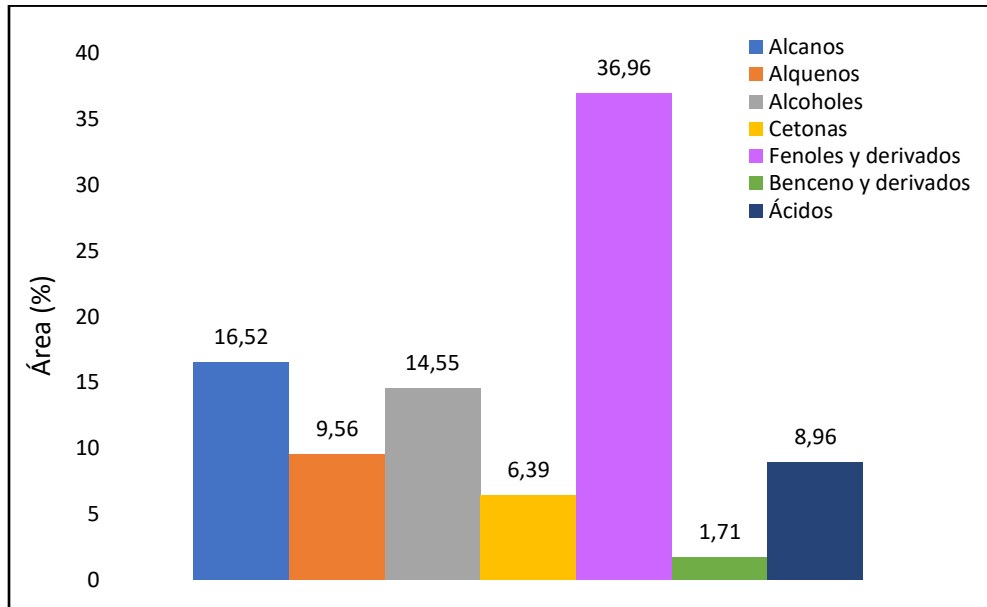
2.4.2. Composición de la fracción líquida

La composición del alquitrán se muestra en la figura 16 donde se presenta el porcentaje de área que ocupa cada grupo funcional dentro de la fracción líquida. Los resultados reportados por Dewangan [81] son similares a los obtenidos por Tsai [83] y por A. Varma [78]. Los fenoles tienen el mayor rendimiento y por ende ocupan la mayor cantidad de área, entre los principales compuestos se encuentra el 2,6-dimetoxifenol, 2-metoxifenol, 1,2-bencenodiol, 4-etilfenol, 4-vinilfenol y 2,6-dimetoxi-4-metil-fenol.

El segundo grupo con mayor rendimiento en el alquitrán es el de los hidrocarburos donde se encuentran alcanos y alquenos tales como hexadecano, 1-dodeceno, 1-undeceno, eicosano, nonadecano y docosano. Seguido a estos se encuentran los alcoholes, donde se reportan compuestos tales como 2-metoxi-bencenoetanol y benceno metanol. Entre los ácidos se encontraron compuestos tales como ácido 3,5-dimetoxi-4-hidroxifenilacético, ácido hexadecanoico, ácido octadec-9-enoico y ácido 3-metil-4-oxopentanoico. Finalmente se presentan trazas de cetonas y de bencenos, en donde se encuentran compuestos tales como 1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-etanona, 3-etil-2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona y trimetoprima.

Figura 16.

Composición de la fracción líquida obtenida del proceso de pirólisis a 500°C.



Nota. Esta figura muestra los grupos funcionales que componen el alquitrán obtenido de la pirólisis del bagazo de caña a una temperatura de 500°C y 600°C. Tomado de: A. Dewangan, D. Pradhan, and R. K. Singh, "Co-pyrolysis of sugarcane bagasse and low-density polyethylene: Influence of plastic on pyrolysis product yield," *Fuel*, vol. 185, pp. 508–516, 2016, doi: 10.1016/j.fuel.2016.08.011.

2.4.3. Composición, densidad y área superficial de la fracción sólida

Teniendo en cuenta los datos reportados en el análisis próximo del bagazo de caña (tabla 20) al compararlo con los datos del análisis próximo del carbonizado (tabla 23) se evidencia una disminución significativa en el contenido de material volátil, esto se da debido a la conversión de materia volátil en productos líquidos y gaseosos. En consecuencia, se incrementa la concentración de carbón y se disminuye la de compuestos volátiles como el oxígeno, hidrógeno y nitrógeno, como se evidencia en la tabla 24.

Tabla 23.

Análisis próximo de la fracción sólida obtenida de la pirólisis del bagazo de caña.

Análisis próximo (%)	500°C	500°C	600°C	600°C
Humedad	1,5	-	-	2,97
Material Volátil	22,5	15,4	16,1	20,35
Cenizas	16,25	5,5	10,6	7,58
Fuente	A. Varma et al. [78]	M. Garca et al. [82]	P. Bonelli et al. [79]	Q. Sohaib et al. [84]

Nota. La tabla presenta en análisis próximo del carbonizado del bagazo de caña a diferentes temperaturas. Tomado de: A. K. Varma and P. Mondal, "Pyrolysis of sugarcane bagasse in semi batch reactor: Effects of process parameters on product yields and characterization of products," *Ind. Crops Prod.*, vol. 95, pp. 704–717, 2017, doi: 10.1016/j.indcrop.2016.11.039., M. Garca-Pérez, A. Chaala, and C. Roy, "Vacuum pyrolysis of sugarcane bagasse," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 65, no. 2, pp. 111–136, 2002, doi: 10.1016/S0165-2370(01)00184-X., P. R. Bonelli, E. L. Buonomo, and A. L. Cukierman, "Pyrolysis of sugarcane bagasse and co-pyrolysis with an Argentinean subbituminous coal," *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.*, vol. 29, no. 8, pp. 731–740, 2007, doi: 10.1080/00908310500281247. Q. Sohaib, A. Muhammad, and M. Younas, "Fast pyrolysis of sugarcane bagasse: Effect of pyrolysis conditions on final product distribution and properties," *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.*, vol. 39, no. 2, pp. 184–190, 2017, doi: 10.1080/15567036.2016.1212292.

Tabla 24.

Análisis elemental de la fracción sólida obtenida de la pirólisis del bagazo de caña.

Análisis elemental (%)	500°C	500°C	600°C	600°C
C	66,96	81,5	77,2	66,38
H	3,85	3,1	2,2	4,62
O	28,22	14,6	19,9	28,52
N	0,96	0,8	0,7	0,48
S	0,01	<0,1	-	-
Fuente	A. Varma et al. [78]	M. Garca et al. [82]	P. Bonelli et al. [79]	Q. Sohaib et al. [84]

Nota: La tabla presenta en análisis elemental del carbonizado del bagazo de caña a diferentes temperaturas. Tomado de: A. K. Varma and P. Mondal, "Pyrolysis of sugarcane bagasse in semi batch reactor: Effects of process parameters on product yields and characterization of products," *Ind. Crops Prod.*, vol. 95, pp. 704–717, 2017, doi: 10.1016/j.indcrop.2016.11.039. P. R. Bonelli, E. L. Buonomo,

and A. L. Cukierman, "Pyrolysis of sugarcane bagasse and co-pyrolysis with an Argentinean subbituminous coal," *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.*, vol. 29, no. 8, pp. 731–740, 2007, doi: 10.1080/00908310500281247., M. Garca-Pèrez, A. Chaala, and C. Roy, "Vacuum pyrolysis of sugarcane bagasse," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 65, no. 2, pp. 111–136, 2002, doi: 10.1016/S0165-2370(01)00184-X., Q. Sohaib, A. Muhammad, and M. Younas, "Fast pyrolysis of sugarcane bagasse: Effect of pyrolysis conditions on final product distribution and properties," *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.*, vol. 39, no. 2, pp. 184–190, 2017, doi: 10.1080/15567036.2016.1212292.

De igual manera, Elrich [85] cuantifico la densidad del carbonizado donde se evidencia que la magnitud de esta propiedad depende de la densidad inicial y de la temperatura. Para una temperatura de 450°C y una densidad inicial de 700-800 kg/m³ se obtuvo una densidad final de 415±24 kg/m³. Mientras que a la misma temperatura, pero con una densidad inicial mayor de 900-1000 kg/m³ se obtuvo un valor de 547±20 kg/m³. Según Elrich una temperatura más alta implica una tasa de pérdida de masa baja pero una disminución de volumen relativamente mayor por ende, se obtendrán densidades más altas a mayor temperatura. El área superficial del carbonizado se muestra en la tabla 25.

Tabla 25.

Área superficial del carbonizado obtenido de la pirólisis de bagazo de caña.

Temperatura (°C)	Área superficial (m ² /g)	Fuente
500	190	Y. Lee et al. [86]
310	3 ± 0,1	M. Carrier et al. [87]
412	43 ± 1	
415	72 ± 2	

Nota. La tabla muestra el área superficial del carbonizado obtenido mediante la pirólisis de la bagazo de caña a diferentes temperaturas. Tomado de: Y. Lee *et al.*, "Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500°C," *Bioresour. Technol.*, vol. 148, pp. 196–201, 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2013.08.135., M. Carrier, T. Hugo, J. Gorgens, and H. Knoetze, "Comparison of slow and vacuum pyrolysis of sugar cane bagasse," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 90, no. 1, pp. 18–26, 2011, doi: 10.1016/j.jaap.2010.10.001.

2.5. Pirólisis de madera de pino

La madera es la biomasa más antigua utilizada por el ser humano. Su uso en Colombia representa una fuente importante para la generación de energía, específicamente en las zonas que no disponen de la red eléctrica nacional.

Adicionalmente «La federación nacional de maderas reporta cifras de producción anual de aproximadamente 3,5 millones de metros cúbicos. Las talas de los cultivos de explotación de madera dejan material residual no aprovechable como aserrín y ramas pequeñas que corresponden a aproximadamente un tercio del árbol y es lo que se conoce como residuos de poda o residuos leñosos. Este subproducto tiene las mismas propiedades energéticas que el resto de la madera» [88]

En Colombia existe gran diversidad en los tipos de madera que se cultivan uno de ellos es el pino para el cual se producen aproximadamente 3 millones de toneladas anuales siendo la zona de la Amazonia la que mayor cantidad de cultivos posee. Los países con más hectáreas sembradas en América del Sur son “Brasil (5 millones), Chile (2 millones), Argentina (0,9 millones), Venezuela (0,8 millones), Perú y Uruguay (0,6 millones cada uno), Ecuador y Colombia (0,15 millones de ha cada uno)” [89].

Actualmente se han realizado pocas investigaciones acerca de la pirólisis con madera de pino por lo cual se decidió complementar la información con las investigaciones encontradas con madera de haya debido a que las propiedades fisicoquímicas entre estas dos son similares, tal y como se muestra en la tabla 26.

Tabla 26.

Características fisicoquímicas de la madera de haya y la madera de pino.

	Madera de haya			Madera de pino		
Análisis próximo						
Humedad (%)	6,4	6	8,7	-	6,34	7,52
Material Volátil (%)	74,8	85,3	84,3	78,86	78,54	84,76
Cenizas (%)	0,5	0,4	0,46	0,3	0,46	0,33
Análisis elemental						
Carbón (%)	49,8	50,8	49,1	49,25	51,3	47,1
Hidrógeno (%)	6,2	5,9	5,7	6,18	5,83	5,9
Azufre (%)	-	0,02	0,05	0,3	0,01	0,06
Oxígeno (%)	42,7	42,9	44,5	44,17	35,99	46,4
Nitrógeno (%)	0,4	0,3	<0,3	0,3	0,07	0,04
Fuente	A. Demirbas et al. [90]	K. Zeng et al. [91]	G. Haarlemmer et al. [92]	Z. Liu et al. [93]	E. B. M. Hassan et al. [94]	G. Yildiz et al. [95]

Nota Esta tabla muestra el análisis próximo y análisis elemental de la madera de pino y de haya. Tomado de: A. Demirbas, "Pyrolysis of ground beech wood in irregular heating rate conditions," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 73, no. 1, pp. 39–43, 2005, doi: 10.1016/j.jaap.2004.04.002. K. Zeng, D. Gauthier, R. Li, and G. Flamant, "Solar pyrolysis of beech wood: Effects of pyrolysis parameters on the product distribution and gas product composition," *Energy*, vol. 93, pp. 1648–1657, 2015, doi: 10.1016/j.energy.2015.10.008., G. Haarlemmer, C. Guizani, S. Anouti, M. Déniel, A. Roubaud, and S. Valin, "Analysis and comparison of bio-oils obtained by hydrothermal liquefaction and fast pyrolysis of beech wood," *Fuel*, vol. 174, no. February, pp. 180–188, 2016, doi: 10.1016/j.fuel.2016.01.082, Z. Liu, F. S. Zhang, and J. Wu, "Characterization and application of chars produced from pinewood pyrolysis and hydrothermal treatment," *Fuel*, vol. 89, no. 2, pp. 510–514, 2010, doi: 10.1016/j.fuel.2009.08.042., E. B. M. Hassan, P. H. Steele, and L. Ingram, "Characterization of fast pyrolysis bio-oils produced from pretreated pine wood," *Appl. Biochem. Biotechnol.*, vol. 154, no. 1–3, pp. 182–192, 2009, doi: 10.1007/s12010-008-8445-3.[94], G. Yildiz, F. Ronsse, R. Venderbosch, R. van Duren, S. R. A. Kersten, and W. Prins, "Effect of biomass ash in catalytic fast pyrolysis of pine wood," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 168–169, pp. 203–211, 2015, doi: 10.1016/j.apcatb.2014.12.044.

Se han reportado varios estudios de la pirólisis de madera (tabla 27) donde reportan las distribuciones másicas obtenidas. Z. Wang et al. presenta los resultados para unas temperaturas de 300, 350 y 400°C, con una tasa de calentamiento de 10°C/min [96]. De igual manera, G. Haarlemmer et al. realizaron el proceso para un rango entre 450-600°C, con un tiempo de residencia entre 60-90 minutos, sin embargo esta investigación no

reporto tasa de calentamiento [77]. Adicionalmente, G. Yildiz et al. presenta los rendimientos a 500°C con una tasa de calentamiento entre 4,5-5°C/min con un tiempo de residencia de 5 horas [95] y K. Zeng et al. realizaron el proceso a 600°C con tasas de calentamiento de 5-420°C/s y 50°C/s respectivamente [91] [97].

Tabla 27.

Distribución másica de los productos obtenidos de la pirólisis de madera.

Temperatura (°C)	Rendimiento (%)			Fuente
	Carbonizado	Alquitrán	Gas	
300	64,9	25,8	9,3	Z. Wang et al. [96]
350	34,9	50,6	14,5	
400	27,8	54	18,2	
450	40,6	53,3	6,1	G. Haarlemmer et al. [92]
500	13,6	71,4	15	
550	10,3	64,1	25,6	
600	8,2	40,3	51,5	
500	16,5	58,3	25,2	G. Yildiz et al. [95]
600	16,8	62,3	20,9	K. Zeng et al. [91]
600	17,1	61,7	21,2	K. Zeng et al. [97]

Nota. Esta tabla muestra la distribución másica de los productos obtenidos en el proceso de pirólisis de la madera de pino y haya a diferentes temperaturas. Tomado de: Z. Wang, F. Wang, J. Cao, and J. Wang, "Pyrolysis of pine wood in a slowly heating fixed-bed reactor: Potassium carbonate versus calcium hydroxide as a catalyst," *Fuel Process. Technol.*, vol. 91, no. 8, pp. 942–950, 2010, doi: 10.1016/j.fuproc.2009.09.015.[96], G. Haarlemmer, C. Guizani, S. Anouti, M. Déniel, A. Roubaud, and S. Valin, "Analysis and comparison of bio-oils obtained by hydrothermal liquefaction and fast pyrolysis of beech wood," *Fuel*, vol. 174, no. February, pp. 180–188, 2016, doi: 10.1016/j.fuel.2016.01.082., G. Yildiz, F. Ronsse, R. Venderbosch, R. van Duren, S. R. A. Kersten, and W. Prins, "Effect of biomass ash in catalytic fast pyrolysis of pine wood," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 168–169, pp. 203–211, 2015, doi: 10.1016/j.apcatb.2014.12.044., K. Zeng, D. Gauthier, R. Li, and G. Flamant, "Solar pyrolysis of beech wood: Effects of pyrolysis parameters on the product distribution and gas product composition," *Energy*, vol. 93, pp. 1648–1657, 2015, doi: 10.1016/j.energy.2015.10.008., K. Zeng, D. Gauthier, D. P. Minh, E. Weiss-Hortala, A. Nzihou, and G. Flamant, "Characterization of solar fuels obtained from beech wood solar pyrolysis," *Fuel*, vol. 188, pp. 285–293, 2017, doi: 10.1016/j.fuel.2016.10.036.

2.5.1. Composición de la fracción gaseosa

La fracción gaseosa está compuesta por 39,99% de dióxido de carbono, 44,61% de monóxido de carbono, 1,04% de hidrógeno, 11,38 de metano, 1,64 de etileno y 1,13% de etano a 500°C. [98]

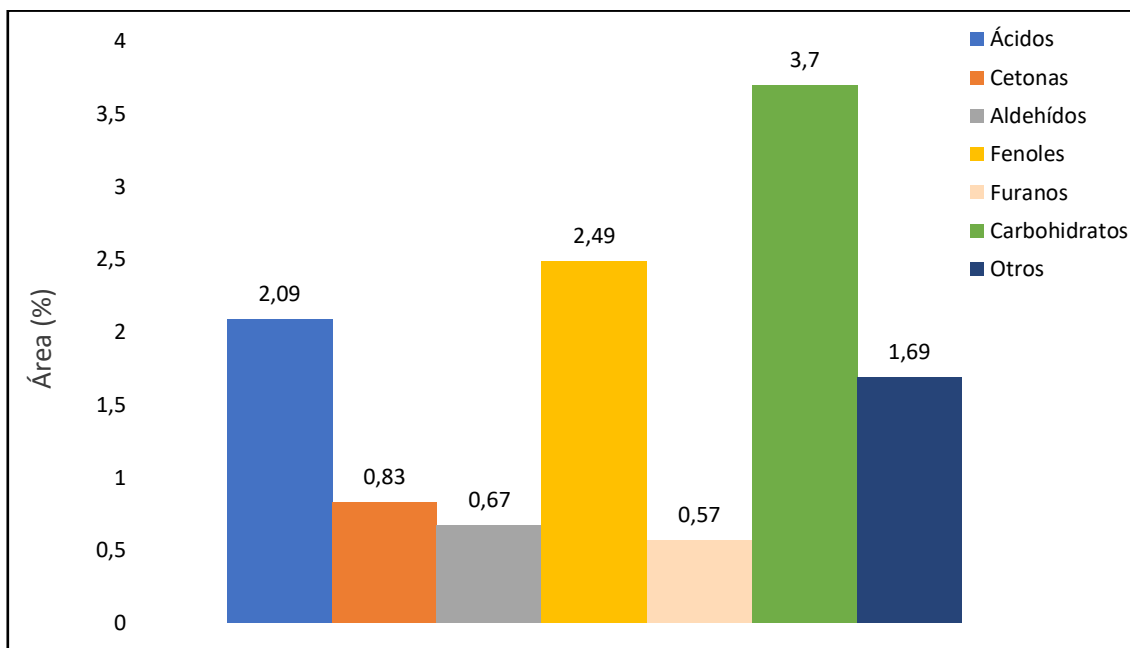
2.5.2. Composición de la fracción líquida

En la figura 17 se presenta la composición de la fracción líquida según los grupos funcionales presentes en el alquitrán. Según Yildiz [95] el grupo con más rendimiento es el de los carbohidratos principalmente el levoglucosano. En segundo lugar se encuentran los fenoles con compuestos tales como 4-metil-1,2-bencenodiol, 1,2-bencenodiol, 4-etilcatecol, 2,4-dimetilfenol, 4-metilfenol y 2-metilfenol. Los ácidos principales en la fracción líquida son el ácido acético y el ácido propanoico. Las cetonas, aldehídos y furanos se producen en menor proporción y se encuentran compuestos tales como hidroxiacetaldehído, furfural y 2-ciclopentenona. Finalmente, en otros se encuentran compuestos tales como 1-hidroxi-2-propanona.

Sin embargo, según Hassan[94] y Mohabeer [94] también se reportó la presencia de compuestos del grupo funcional Guaiacol tales como Eugenol, Cis-isoeugenol y trans-isoeugenol.

Figura 17.

Composición de la fracción líquida obtenida del proceso de pirólisis a 500°C.



Nota. Esta figura muestra los grupos funcionales que componen el alquitrán obtenido de la pirólisis de la madera de pino y haya a una temperatura de 500°C. Tomado de: G. Yildiz, F. Ronsse, R. Venderbosch, R. van Duren, S. R. A. Kersten, and W. Prins, "Effect of biomass ash in catalytic fast pyrolysis of pine wood," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 168–169, pp. 203–211, 2015, doi: 10.1016/j.apcatb.2014.12.044.

2.5.3. Composición, densidad y área superficial de la fracción sólida

Las propiedades fisicoquímicas del sólido se presentan mediante el análisis elemental (tabla 28) donde se observa que a mayor temperatura aumenta el porcentaje de carbón mientras que disminuye el hidrógeno y oxígeno. De igual manera en el análisis próximo (tabla 29) se evidencia que a mayor temperatura el porcentaje de material volátil disminuye.

Tabla 28.*Análisis elemental del carbonizado de madera.*

Temperatura (°C)	Análisis elemental (%)				Fuente
	C	H	O	N	
300	54,2	5,5	33,2	-	J. Yu et al. [99]
350	59,5	4,4	28,2	-	
400	67,9	3,7	18,1	-	
450	66,1	3,4	18,3	-	
500	66,1	3,1	17,4	-	
600	69,3	2,5	15,3	-	
600	76,4 ± 3,3	2,6 ± 0,2	20,7 ± 1,2	0,3 ± 0,3	K. Zeng et al. [98]

Nota. La tabla presenta el análisis elemental del carbonizado de madera a diferentes temperaturas. Tomado de: J. Yu, L. Sun, C. Berrueco, B. Fidalgo, N. Paterson, and M. Millan, "Influence of temperature and particle size on structural characteristics of chars from Beechwood pyrolysis," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 130, no. August 2017, pp. 249–255, 2018, doi: 10.1016/j.jaap.2018.01.018. K. Zeng, D. Gauthier, D. P. Minh, E. Weiss-Hortala, A. Nzihou, and G. Flamant, "Characterization of solar fuels obtained from beech wood solar pyrolysis," *Fuel*, vol. 188, pp. 285–293, 2017, doi: 10.1016/j.fuel.2016.10.036.

Tabla 29.*Análisis próximo del carbonizado de madera*

Temperatura (°C)	Análisis próximo (%)	
	Material Volátil	Fuente
300	79,3	J. Yu et al. [99]
350	65	
400	55,2	
450	50,3	
500	44,8	
600	37,2	

Nota. La tabla presenta en análisis próximo del carbonizado de madera a diferentes temperaturas. Tomado de: J. Yu, L. Sun, C. Berrueco, B. Fidalgo, N. Paterson, and M. Millan, "Influence of temperature and particle size on structural characteristics of chars from Beechwood pyrolysis," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 130, no. August 2017, pp. 249–255, 2018, doi: 10.1016/j.jaap.2018.01.018.

De igual manera, el área superficial y la densidad del carbonizado de madera se presentan en la tabla 30 donde se evidencia que, a mayor temperatura ambas variables incrementan.

Tabla 30.

Área superficial y densidad del carbonizado obtenido de la pirólisis de la madera.

Temperatura (°C)	Área superficial (m ² /g)	Fuente
500	1,5014	O. Moreno [100]
700	29	L. B. Santos et al. [101]
Temperatura (°C)	Densidad (kg/m ³)	Fuente
200	349	L. B. Santos et al. [101]
280	355	
570	387,1	

Nota. La tabla muestra el área superficial del carbonizado y la densidad obtenida mediante la pirólisis de la madera a diferentes temperaturas. Tomado de: O. Moreno, *Evaluación de la pirólisis de madera Pinus leiophylla y Pinus pseudostrobus*, tesis mag. Facultad de Ingeniería en tecnología de la madera, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. San Nicolás de Hidalgo, Mexico. 2015., L. B. Santos, M. V. Striebeck, M. S. Crespi, J. M. V. Capela, C. A. Ribeiro, and M. De Julio, “Energy evaluation of biochar obtained from the pyrolysis of pine pellets,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 126, no. 3, pp. 1879–1887, 2016, doi: 10.1007/s10973-016-5683-4.

2.6. Rangos de composición, distribución másica y tiempos de residencia.

Al realizar la respectiva revisión y análisis de las propiedades fisicoquímicas de los productos de la pirólisis para las biomásas previamente mencionadas se evidencia que la distribución másica depende de factores tales como la temperatura, el tamaño de partícula, la tasa de calentamiento y el tiempo de residencia. Sin embargo, “la temperatura se considera el parámetro más significativo debido a que su función principal es proporcionar el calor necesario para la descomposición y fragmentación de la biomasa” [78].

De igual manera, según el producto de interés que se desee obtener varían las condiciones de operación a la cual se debe someter la biomasa. Por lo cual, para maximizar el rendimiento del alquitrán se requerirá un proceso de baja temperatura, alta velocidad de calentamiento y corto tiempo de residencia. Para maximizar el rendimiento del carbonizado se requerirá baja temperatura y baja velocidad de calentamiento y para maximizar el rendimiento de los gases no condensables se requerirá altas temperaturas, baja velocidad de calentamiento y largo tiempo de residencia [90].

Los rendimientos reportados de los productos obtenidos para el cuesco de palma, cascarilla de café, cascarilla de arroz, bagazo de caña y madera tienden al mismo comportamiento. Se evidencio que a mayor temperatura el carbonizado disminuye su concentración, mientras que la del gas aumenta. En cuanto al alquitrán se evidencio que en la mayoría de los casos se genera un incremento en el rendimiento hasta alcanzar una temperatura de 500-550°C, a temperaturas más altas su concentración disminuye. Este comportamiento puede deberse a que a mayor temperatura se favorecen reacciones secundarias de craqueo que incrementan la producción de gases no condensables, así como también la descomposición secundaria del carbonizado genera productos gaseosos. [78]

Para la selección de los rangos para la distribución másica de los productos obtenidos de la pirólisis se tuvo en cuenta aquellos reportados a 500°C dado a que a esta temperatura la literatura reporta información para todas las biomásas. El rango seleccionado para el carbonizado es de 15-33%, el del alquitrán es de 24-51% y el del del gas es de 15-28% debido a que el 90%, 60% y 80% de los datos recogidos de la literatura se encuentra entre estos valores, respectivamente.

Tabla 31.

Distribución másica de los productos obtenidos en el proceso de pirólisis de las biomásas seleccionadas a 500°C.

	Carbonizado (%)	Alquitrán (%)	Gas (%)	Temperatura (°C)
Cuesco de palma	32	51,9	16,1	500
	33	43	24	
	31,38	45,79	22,83	
Cascarilla de café	29,11	25,82	45,07	500
Cascarilla de arroz	30	42	28	500
Bagazo de caña	28,2	45,23	26,5	500
	24,86	66,13	9,01	
	28	47	26	
Madera	13,6	71,4	15	500
	16,5	58,3	25,2	

Nota. Esta tabla muestra la distribución másica de los productos obtenidos en el proceso de pirólisis del cuesco de palma, bagazo de caña, madera, cascarilla de café y arroz a 500°C.

Por otro lado, al analizar las composiciones de cada uno de los productos obtenidos en la pirólisis se evidenció que el producto gaseoso se compone por dióxido y monóxido de carbono en grandes proporciones, hidrógeno y metano en proporciones más bajas y trazas de hidrocarburos livianos (tabla 32). El bajo rendimiento de hidrógeno se puede explicar debido a que los enlaces de hidrógeno requieren más energía para romperse que otros presentes en la biomasa, por lo cual se espera una mayor producción de este a temperaturas elevadas [58]. De igual manera, se evidencia un alto contenido de dióxido de carbono en todos los resultados reportados debido a las altas cantidades de oxígeno presente en las biomásas.

Para la selección de los rangos de la composición del gas se tuvieron en cuenta los valores reportados a 500°C. El rango seleccionado para el dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrógeno y metano es de 40-56%, 43-50%, 1-6%, 6-17%. Estos rangos se eligen teniendo en cuenta que representan el 50-88% de los datos obtenidos en la literatura. Los hidrocarburos livianos se presentan como trazas para cada una de las biomásas, por lo cual se desprecian del proceso.

Tabla 32.

Composición del gas obtenido de la pirólisis de las biomásas seleccionadas a 500°C.

	CO (%)	CO₂ (%)	H₂ (%)	CH₄ (%)	Temperatura (°C)
Cuesco de palma	29,63	50,37	3,7	16,3	500
	24	56	4	16	
Cascarilla de café	20,3	56,6	9,8	11,5	500
Cascarilla de arroz	50	37,5	4	6	500
	43,8	46,8	0,2	5,1	
Bagazo de caña	45,6	36,8	5,7	11,9	500
	28,6 - 31,8	48,2 - 56	2,4 - 1,1	6,7 - 2,2	
Madera	44,61	39,99	1,04	11,38	500

Nota. Esta tabla muestra la composición del gas obtenido de la pirólisis del cuesco de palma, bagazo de caña, madera, cascarilla de café y arroz a 500°C.

En cuanto a la composición del alquitrán, se evidencio que el grupo funcional con más rendimiento para el cuesco de palma, bagazo de caña, cascarilla de café y arroz es el de los fenoles. Estos compuestos son producidos por la degradación de la lignina. “Generalmente a temperaturas entre 250-450°C una parte de la lignina participa en el proceso de descomposición térmica, promoviendo la formación de fenol y sus derivados. A medida que la temperatura aumenta de 550-750°C la descomposición de lignina incrementa y por ende el rendimiento de sustancias fenólicas es mayor” [102].

Asimismo, se debe considerar que los compuestos oxigenados tales como fenoles, alcoholes y cetonas vuelven inestable el líquido, disminuyen su miscibilidad con los hidrocarburos y su densidad energética. Sin embargo, es posible mejorar el líquido reduciendo o eliminando el contenido de oxígeno mediante hidrodeseoxigenación” [103]. De igual manera, los compuestos fenólicos se pueden recuperar y utilizar en diversas aplicaciones ya que tienen un gran potencial económico en la producción de resinas y en la industria farmacéutica y alimentaria.

Los ácidos también se presentan en gran proporción en cuatro de las cinco biomásas estudiadas. Estos compuestos “se forman a partir de la descomposición de los carboxilatos que son abundantes en la fase inicial de la pirólisis de la hemicelulosa,

donde principalmente se genera ácido acético” [60]. Es importante tener en cuenta que estos compuestos representan un problema para el uso del alquitrán como combustible ya que lo hace inestable y corrosivo.

Sin embargo, los alquitranes obtenidos durante la pirólisis dependen de la temperatura a la cual están siendo sometidos. Entre 400-600°C se obtienen alquitranes primarios, principalmente compuestos oxigenados y ésteres fenólicos. En la gasificación se obtienen alquitranes secundarios y terciarios, tales como alquil fenólicos, ésteres heterocíclicos e hidrocarburos aromáticos policíclicos [104]. Teniendo en cuenta que la gasificación se realiza en un rango de temperatura de 700-900°C, se decide evaluar el tolueno (alquitrán secundario) que se forma a temperaturas entre 700-900°C y naftaleno (alquitrán terciario) que se forma a partir de los 800°C, adicionalmente “estos hidrocarburos representan cerca del 70-80 % de la composición de alquitranes para una variedad heterogénea de materias primas” [28]. La concentración del alquitrán oscila entre 50-80 vol% para el tolueno y de 25-100%vol para el naftaleno.

El análisis elemental y próximo del carbonizado presenta el mismo comportamiento para todas las biomásas. Se evidencia que la concentración de carbón incrementa luego de la pirólisis mientras que el porcentaje de material volátil disminuye. Esto se debe a que durante el proceso se liberan los compuestos más volátiles como hidrógeno, oxígeno y nitrógeno causando un aumento en la concentración de carbón. “Las pérdidas de hidrógeno y oxígeno se podrían deber a la ruptura de enlaces débiles dentro de la estructura del carbón que se da a temperaturas más elevadas” [105]

De igual manera es importante tener en cuenta que las concentraciones de nitrógeno y azufre reportadas para cada biomasa son bajas, lo cual es beneficioso ya que no se producen grandes cantidades de óxidos contaminantes para el medio ambiente. Igualmente, el porcentaje de cenizas aumenta a mayor temperatura debido a que “se produce una pérdida más alta de materia volátil lo cual genera un carbonizado con mayor contenido de cenizas” [106]

Para la selección de los rangos de la composición del carbonizado se tuvieron en cuenta los valores reportados a 500°C (tabla 33). El rango seleccionado para el carbón, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno es de 66-77%, 1-4 %, 14-28% y 0,4-2% respectivamente.

Para el azufre los datos obtenidos son de 0,01-0,09% por lo cual no se tendrá en cuenta dentro de la composición del carbonizado. Estos rangos se eligen teniendo en cuenta que representan el 63-100% de los datos obtenidos en la literatura.

Tabla 33.

Análisis próximo y elemental del carbonizado de las biomásas seleccionadas mediante a 500°C.

	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	S (%)	Temperatura (°C)
Cuesco de palma	81,15	3,69	14,44	0,72	-	500
	75,04	3,49	20,72	0,66	0,09	
Cascarilla de café	74,78	2,01	6,29	1,77	-	500
Cascarilla de arroz	45,2	1,5	0,4	1,7	-	500
	46,1	-	19,5	0,43	0,09	
Bagazo de caña	66,96	3,85	28,22	0,96	0,01	500
	77,2	2,2	19,9	0,7	-	
Madera	66,1	3,1	17,4	-	-	500

Nota. La tabla presenta en análisis próximo y elemental del carbonizado del cuesco de palma, bagazo de caña, madera, cascarilla de café y arroz las a 500°C.

Por otro lado, al analizar el área superficial de los carbonizados para cada biomasa se evidencia que se obtienen valores comprendidos entre 1,4-190 m²/g. Este factor es importante debido a que representa la capacidad para su uso en procesos de adsorción. “La presencia de poros contribuye a aumentar el área superficial y la capacidad de adsorción del carbonizado. Cuando este es altamente poroso, tiene más sitios de adsorción que ofrecen espacios para la retención de agua, nutrientes, y/o contaminantes” [78]. Sin embargo, este factor se puede mejorar mediante procesos de activación.

Tabla 34.

Área superficial del carbonizado de las biomásas seleccionadas mediante el método BET a 500°C.

	Temperatura (°C)	Área superficial (m ² /g)
Cuesco de palma	500	12
Cascarilla de café	500	1,4
Cascarilla arroz	500	25,4
		25,6
		118,2
Bagazo de caña	500	190
Madera	500	1,5014

Nota. La tabla muestra el área superficial del carbonizado obtenido mediante la pirólisis del cuesco de palma, bagazo de caña, madera, cascarilla de café y arroz a 500°C.

Para la selección de los rangos del área superficial del carbonizado se tuvieron en cuenta los valores reportados a 500°C (tabla 34). El rango seleccionado es de 1-26 m²/g ya que abarca el 71% de los datos obtenidos en la literatura.

Finalmente, la selección del tiempo de residencia es de gran importancia ya que este factor influye significativamente en el proceso debido a que representa el tiempo en el cual estarán en contacto los reactivos junto con el agente gasificador, y por ende el tiempo en el cual se llevará a cabo la reacción [27] [106], estos tiempos deben ser prologados para favorecer todas las reacciones presentes en el proceso [106]. Adicionalmente se tiene en cuenta que el reactor de lecho fijo necesita de tiempos largos de residencia [107] para mantener constantes las condiciones de operación del sistema [106].

Para la reacción del carbonizado con el agente gasificante se necesitan tiempos elevados de residencia debido a que de esta manera se logra aumentar la cantidad de micro y macroporos de este, generando una mayor área de reacción en el sólido y disminuyendo la fracción del carbonizado mientras aumenta la fracción gaseosa [106]. Además, según J. M. Mendoza tiempos de residencia elevados favorecen el contenido del CO y H₂ y aumentan el poder calorífico del gas debido a que a mayores tiempos de residencia las reacciones de gasificación están más cerca del equilibrio con el agente

gasificante [146]. Es por esto que un tiempo recomendado para el proceso de gasificación del carbonizado es de aproximadamente 300 minutos [26] [107], sin embargo este puede variar dependiendo de la temperatura que alcance el sistema.

Por otro lado, aumentar el tiempo de residencia en las reacciones del alquitrán favorece el craqueo térmico generando una conversión más alta de alquitrán a gases no condensables, de esta manera se logra disminuir la concentración del alquitrán hasta en un 80% [27]. Según Rincón desde los 40 min de tiempo de residencia la concentración del carbonizado disminuye y aumenta la del gas [26]. No obstante, este parámetro también puede variar dependiendo de la temperatura de operación.

Siendo así, según lo anterior y la literatura consultada donde las investigaciones presentan tiempos de residencia entre 11- 43 min [27], 0-30 min [108], 0-50 min [104][109] y 0-300 min [26] [107]. Se decidió seleccionar un tiempo de residencia de 150 minutos, es decir de 9000 segundos. Este tiempo se considera teniendo en cuenta que se planea evaluar el proceso entre un rango de temperatura de 700-900°C

Finalmente, en la tabla 35 se presenta el resumen de los rangos seleccionados para cada uno de los parámetros evaluados en este capítulo.

Tabla 35.

Rangos seleccionados de composición, distribución másica y tiempos de residencia para la gasificación.

RANGOS SELECCIONADOS	
Distribución másica (%)	
Carbonizado	15-33
Alquitrán	24-51
Gas	15-28
Composición del gas (%)	
CO ₂	40-56
CO	43-50
H ₂	1-6
CH ₄	6-17
Composición del alquitrán (%)	
Tolueno	20-80
Naftaleno	20-80
Composición del carbonizado (%)	
C	66-77
H	1-4
O	14-28
N	0,4-2
Tiempo de residencia	
Tiempo residencia (min)	150

Nota. La tabla muestra los rangos seleccionados de distribución másica, tiempo de residencia, composición del gas, alquitrán y carbonizado. Elaboración propia.

3. ANÁLISIS MATEMÁTICO DE LAS CINÉTICAS DE REACCIÓN DE LA GASIFICACIÓN

En este capítulo se plantea todo lo necesario para poder dar solución a la modelación matemática. Es por esto que se inicia con la selección de las reacciones pertenecientes al proceso de gasificación de este proyecto. Luego de esto, se realiza la revisión bibliográfica de las cinéticas de reacción junto con los parámetros cinéticos tales como energía de activación y factor pre-exponencial para cada una de las reacciones. Después se presentan las condiciones de operación que se manejarán en este proyecto, junto con los balances de masa realizados, las ecuaciones correspondientes y el método numérico necesario para el desarrollo de la modelación matemática.

3.1. Reacciones homogéneas y heterogéneas del proceso de gasificación

Para realizar el análisis matemático de las cinéticas de reacción se inicia con la selección de reacciones que tienen lugar en el proceso de gasificación teniendo en cuenta el uso de vapor de agua como agente gasificante y también los compuestos obtenidos del proceso de pirólisis ya que estos denotan condiciones iniciales para el sistema y adicional pueden reaccionar dando lugar a reacciones que favorezcan el producto de interés o la formación de subproductos.

En la sección 1.5 en las tablas 2 y 3 se presentan las reacciones homogéneas y heterogéneas que se pueden dar en la gasificación. Para este trabajo, la principal reacción heterogénea de gasificación con vapor, la cual se da entre el carbonizado y el vapor de agua. Es la principal debido a que además de permitir la obtención de hidrógeno, es la más rápida entre las reacciones heterogéneas, según Dasappa esto se evidencia en las constantes de velocidad de reacción las cuales son aproximadamente entre 2.5 a 5 veces más rápidas que la reacción de Boudouard [110]. Esta información coincide con Gadsy quien afirma que la reacción de Boudouard puede ser despreciada por ser tres veces más lenta que la del vapor de agua y además se retarda por el hidrógeno presente [111]. Con base a esta información se decide despreciar la reacción de Boudouard.

De igual manera, las reacciones de metanización no se toman en cuenta ya que como menciona García a presión atmosférica la formación de metano es despreciable. Así mismo, según Mendoza se necesita la implementación de sistemas acoplados a altas presiones para el desarrollo de las reacciones de metanización [95]. Por otro lado, las reacciones heterogéneas y homogéneas de oxidación no se consideran en este proceso debido a que no hay presencia de oxígeno en el sistema de reacción. Es importante mencionar que las cenizas se consideran inertes para todas las reacciones, por lo cual ningún compuesto reacciona con estas. [112].

En cuanto a la reacción de reformado de vapor, las condiciones de operación suelen estar entre un rango de 700-1000°C, presiones entre 20-45 atm [113] [114] [115] [116] y se recomienda realizar la reacción con un exceso de agua [115]. Adicionalmente esta reacción suele acompañarse de catalizadores de níquel que permiten disminuir las condiciones de operación a rangos entre 470-700°C y presión atmosférica [114]. Teniendo en cuenta que este trabajo no considera el uso de catalizadores y se opera con presión atmosférica, de analizar la reacción, se esperan conversiones muy bajas de metano o incluso que la reacción no ocurra, motivo por el cual se decide despreciar.

Para las reacciones que involucran el alquitrán se tuvo en cuenta la selección de tolueno y naftaleno como compuestos que rigen el comportamiento de la mezcla que conforma el alquitrán. Es por esto que se presenta la reacción de cada uno de estos compuestos con el vapor de agua. Siendo así, las reacciones que se tendrán en cuenta en este trabajo se presentan en la tabla 36.

Tabla 36.

Reacciones de gasificación

#R	Reacción
1	Reacción de gasificación con vapor $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$
2	Reacción de desplazamiento agua-gas $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ Reacción de tolueno
3	$C_7H_8 + 7H_2O \rightarrow 7CO + 11H_2$
4	Reacción naftaleno $C_{10}H_8 + 10H_2O \rightarrow 10CO + 14H_2$

Nota. En la tabla se presentan las reacciones homogéneas y heterogéneas que harán parte del sistema de reacción de este trabajo. Elaboración propia.

3.2. Modelo cinético

Los modelos cinéticos permiten obtener información acerca de la conversión de la biomasa o del alquitrán durante la gasificación. De esta manera se utilizan expresiones matemáticas que permiten predecir la variación de la concentración de las especies que forman parte de la reacción con respecto al tiempo, esta expresión se conoce como cinética de reacción. Sin embargo, para obtener la cinética se debe establecer un mecanismo de reacción el cual suele ser difícil de determinar dado a los múltiples productos y reacciones intermedias presentes en el proceso, es por esto que se utilizan mecanismos hipotéticos o modelos para la interpretación de la cinética [26].

Por otra parte, los modelos cinéticos de gasificación tienen como objetivo diseñar, evaluar y optimizar gasificadores. Además, hacen posible establecer una herramienta de simulación que permite evidenciar el efecto del cambio de las condiciones de operación sin necesidad de experimentar, lo que conlleva a un ahorro económico y de tiempo. Así como también conocer la influencia de cada reacción dentro del conjunto de reacciones que tienen lugar en la gasificación evaluando los órdenes de magnitud de las velocidades de reacción y conocer la composición de los gases a la salida del reactor y la conversión obtenida. [117]

Existen diferentes modelos cinéticos dependiendo el proceso que se lleve a cabo, es por esto que se trabajarán con un modelo para el carbonizado, y otro para el alquitrán.

3.2.1 Modelo cinético del carbonizado

De acuerdo con la literatura los modelos cinéticos para el carbonizado se pueden clasificar en volumétricos y estructurales.

Los modelos volumétricos utilizan correlaciones empíricas o experimentales para describir los cambios en la estructura porosa durante la conversión [118]. En este caso la porosidad o las propiedades de los poros no aparecen explícitamente en la cinética química. Adicionalmente “se asume que los centros activos se encuentran distribuidos de manera uniforme en toda la partícula y que la reacción tiene lugar en todos ellos de forma homogénea, mostrando una disminución lineal del área superficial con la conversión” [18]. Por otro lado, los modelos estructurales consideran explícitamente los cambios estructurales del sólido durante la reacción y además describen la matriz sólida interna (modelo de granos) o la estructura de poros internos (modelos de desarrollo de poros) durante la conversión del carbonizado. [118]

Sin embargo, a menudo se utilizan enfoques simplificadores de la velocidad de reacción. Los enfoques teóricos que se utilizan con frecuencia son el modelo de Langmuir-Hinshelwood, modelo mediante ley de potencias y modelo aleatorio de poros.

3.2.1.a. Langmuir-Hinshelwood

En el mecanismo de reacción del modelo de Langmuir-Hinshelwood se incorpora la adsorción y desorción de especies, las reacciones que ocurren entre el agente gasificante y el carbonizado se dan de manera general en tres pasos: en primer lugar, el agente gasificante es absorbido en un centro activo en la superficie del sólido. Posteriormente las especies adsorbidas reaccionan con la matriz sólida y por último ocurre la desorción de los productos. [26] [119]

La ecuación de velocidad de reacción sigue la teoría de Langmuir en la cual las “reacciones que involucran adsorción son proporcionales a la cantidad de sitios activos libres en la superficie del sólido y las reacciones de desorción son proporcionales a la

cantidad de sitios activos ocupados en el sólido” [26]. De esta manera, la cinética general reportada en la literatura según el modelo de Langmuir-Hinshelwood se muestra a continuación: [119] [120]

$$r = \frac{kK_A P_A}{1 + \sum K_i P_i} \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde k hace referencia a la ecuación de Arrhenius y K_i a la ecuación de Van't Hoff.

$$k_1 = k_{01} \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (\text{Ecuación 2})$$

$$K_i = K_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_{ads}}{RT}\right) \quad (\text{Ecuación 3})$$

Teniendo en cuenta que en este trabajo se considera el agua como agente gasificante el mecanismo de reacción según el modelo de Langmuir-Hinshelwood se hace más complejo ya que considera dos mecanismos: el intercambio de oxígeno y la inhibición de hidrógeno. Para ambos casos, se obtiene la cinética de reacción que se muestra a continuación: [121] [122] [123] [111] [119]

$$r = \frac{k_1 P_{H_2O}}{1 + k_2 P_{H_2O} + k_3 P_{H_2}} \quad (\text{Ecuación 4})$$

3.2.1.b Ley de potencias

En el mecanismo de reacción de este modelo se desprecian los efectos causados por reacciones secundarias o simultáneas, de igual manera no se tiene en cuenta las variaciones en la estructura del sólido, por lo que solo es posible determinar una única velocidad de reacción cuando el proceso se desarrolla a temperatura constante [26]. La expresión para la cinética química se presenta a continuación: [119] [26]

$$r = kP_1^n P_2^m \quad \text{ó} \quad r = kC_1^n C_2^m \quad (\text{Ecuación 5})$$

Teniendo en cuenta que se utiliza agua como agente gasificador, la ecuación de velocidad de reacción que se obtiene se muestra a continuación: [122] [124] [125] [126] [127]

$$r = kP_{H_2O}^n \quad \text{ó} \quad r = kC_{H_2O}^n \quad (\text{Ecuación 6})$$

Donde k hace referencia a la ecuación de Arrhenius (Ec. 2) y el exponente n varía dependiendo de la biomasa utilizada.

3.2.1.c Modelo aleatorio de poros.

El modelo aleatorio de poros es un modelo estructural, es decir que considera las variaciones de la estructura porosa del sólido de forma tal que se incluye un término que depende de las propiedades estructurales del carbonizado en la ecuación de velocidad de reacción. [26] Este modelo asume que la partícula de carbón se compone por un grupo de poros cilíndricos de diferentes tamaños y ubicaciones. El diámetro de los poros incrementa a medida que avanza la gasificación causando así que los poros se solapen unos con otros disminuyendo el área superficial del carbonizado. De igual manera la velocidad de reacción se ralentiza debido a que es proporcional al área superficial [128]. La cinética química se muestra a continuación: [18] [128]

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x)\sqrt{1-\psi \ln(1-x)} \quad (\text{Ecuación 7})$$

Donde ψ es un parámetro relacionado con la estructura porosa de la muestra inicial, para calcularlo se debe conocer la longitud de los poros (L_o), el área superficial específica (A_o) y la densidad verdadera (ρ_w)

$$\psi = \frac{4\pi L_o(1-\varepsilon_o)}{S_o^2} \quad (\text{Ecuación 8})$$

3.2.1.d. Selección de la cinética química para el carbonizado. Para la selección de la cinética química con la que se trabajará la reacción de gasificación con vapor, se eligió el modelo de ley de potencias dado que permite una buena aproximación del proceso y funciona para un rango de temperaturas amplio. Adicionalmente, se hace la selección teniendo en cuenta que para obtener el valor de la energía de activación para la cinética química de la reacción, el modelo de Langmuir-Hinshelwood se ajusta a valores bajos de temperatura, generalmente entre 725-825°C, en los cuales se espera una menor influencia de las limitaciones debido a fenómenos de transporte. Por lo cual se determina una mejor coincidencia de la información para las temperaturas ya mencionadas que para temperaturas de 900°C o superiores. [26]

Por otro lado, el modelo aleatorio de poros requiere de datos experimentales, tales como longitud de poro y densidad real, los cuales no se reportan con frecuencia en la literatura para los productos de la pirólisis de las biomásas seleccionadas. Es por esto que se selecciona el modelo de ley de potencias con la ecuación de cinética que se presenta a continuación.

$$r_c = kC_{H_2O}^n \quad (\text{Ecuación 9})$$

Los parámetros cinéticos reportados para diferentes biomásas según el modelo de ley de potencias se presentan en la tabla 37.

Tabla 37. Parámetros cinéticos para el modelo de ley de potencias.

Biomasa	n	Energía activación (KJ/mol)	Constante preexponencial (Ko)	Unidades de Ko	Fuente
Madera de álamo	1	156	3,29E+04	$\frac{\text{mol}}{\text{g} * \text{min} * \text{kpa}}$	M. Hawley et al. [124]
Aserrín	0,46	179	1773	$\frac{\text{Pa}^{-0,46}}{\text{s}}$	T. Kojima et al. [125]
Cascara de toronja	0,5-0,6	130-170	-	-	F. Marquez et al. [126]
Madera de abedul	0,57	237	2,62E+08	$\frac{1}{\text{bar}^{-0,57} * \text{s}}$	M. Barrio et al. [127]
Madera de haya	0,67	167	2,70E+04	$\frac{1}{\text{s}}$	S. Rincón [26]
Cascarilla de café	0,61	140	2,00E+03	$\frac{1}{\text{s}}$	S. Rincón [26]
Cuesco de palma	0,47	188	1,00E+07	$\frac{1}{\text{s}}$	S. Rincón [26]

Nota. La tabla presenta los parámetros cinéticos para el modelo de ley de potencias para diferentes biomásas residuales. Tomado de: M. C. Hawley, M. Boyd, C. Anderson, and A. DeVera, "Gasification of wood char and effects of intraparticle transport," *Fuel*, vol. 62, no. 2, pp. 213–216, 1983, doi: 10.1016/0016-2361(83)90201-6., T. Kojima, P. Assavadakorn, and T. Furusawa, "Measurement and evaluation of gasification kinetics of sawdust char with steam in an experimental fluidized bed," *Fuel Process. Technol.*, vol. 36, no. 1–3, pp. 201–207, 1993, doi: 10.1016/0378-3820(93)90028-3., F. Marquez-Montesinos, T. Cordero, J. Rodríguez-Mirasol, and J. J. Rodríguez, "CO2 and steam gasification of a grapefruit skin char," *Fuel*, vol. 81, no. 4, pp. 423–429, 2002, doi: 10.1016/S0016-2361(01)00174-0., M. Barrio, B. Gøbel, H. Rimes, U. Henriksen, J. E. Hustad, and L. H. Sørensen, "Steam Gasification of Wood Char and the Effect of Hydrogen Inhibition on the Chemical Kinetics," *Prog. Thermochem. Biomass Convers.*, pp. 32–46, 2008,

doi: 10.1002/9780470694954.ch2., S. Rincón, a. Gómez, and W. Klose, *Gasificación de biomasa residual de procesamiento agroindustrial*. 2011. [En Línea]. Disponible: <https://cutt.ly/EQnD2at>.

Se seleccionan los parámetros cinéticos de la madera de haya por tres razones. La primera es debido a que se trata de hacer converger las cinéticas de las reacciones a una materia prima en específico, teniendo en cuenta que en el modelo del alquitrán, el cual se explica más adelante, se hace uso de madera se busca trabajar con la misma materia prima. La segunda es teniendo en cuenta que al realizar los rangos presentados en el capítulo 2, se incluyen datos provenientes de la madera de haya y la tercera es debido a que la madera presenta uno de los órdenes de reacción más alto y según Rincón mayores ordenes de reacción representan una mayor influencia de la concentración del agente gasificante en el proceso [26]

3.2.2. Cinética química de la reacción de desplazamiento de gas de agua.

Se han realizado diversas investigaciones acerca de las cinéticas químicas de las reacciones que se dan en la fase gaseosa entre los compuestos no condensables obtenidos de la pirólisis y los que se forman en la gasificación, debido a que estas han adquirido gran interés a nivel industrial por su capacidad de producir hidrógeno y/o mezclas de hidrógeno con monóxido de carbono para su uso en la síntesis de amoníaco y varios procesos químicos y petroquímicos. [113]

La reacción de desplazamiento de gas de agua es de gran interés debido a que permite la obtención de hidrógeno disminuyendo la cantidad de monóxido de carbono presente en el proceso. Esta reacción es reversible, exotérmica y tiene lugar predominantemente en la superficie del carbonizado. “Adicionalmente, se puede llevar a cabo mediante diferentes catalizadores, los más comunes en la industria son los catalizadores a base de hierro y a base de cobre. Estos se encargan de disminuir la temperatura necesaria para llevar a cabo la reacción a rangos entre 180-250°C (453-523 K) [129]

Según varios estudios, esta reacción se da a temperaturas elevadas siguiendo el modelo de ley de potencias. Las correlaciones del modelo de ley de potencias cumplen con el mecanismo de Bradford, mediante el cual se puede entender el mecanismo de reacción sin catalizador. Bradford propuso un mecanismo simple de reacción en cadena en fase

gaseosa por medio del cual se obtiene la cinética química que se muestra a continuación: [130]

$$r = k[CO]^{0,5}[H_2O] \quad (\text{Ecuación 10})$$

De igual manera, el mecanismo de Bradford puede usarse para describir la cinética para la reacción reversible, la cual se presenta a continuación. [131]

$$r = k[H_2]^{0,5}[CO_2] \quad (\text{Ecuación 11})$$

Para ambas cinéticas k hace referencia a la ecuación de Arrhenius, y las constantes cinéticas se muestran en la tabla 38 y 39.

Tabla 38.

Parámetros para la reacción de desplazamiento agua – gas hacia adelante.

Energía activación (KJ/mol)	Constante preexponencial (Ko)	Unidades de Ko	Fuente
281,6	5,00E+09	$\frac{(cm^3)^{0,5}}{mol^{0,5} * s}$	W. Graven et al. [132]
288,3	7,40E+11	$\frac{(cm^3)^{0,5}}{mol^{0,5} * s}$	F. Bustamante et al. [130]
304,6	7,68E+13	$\frac{(cm^3)^{0,5}}{mol^{0,5} * s}$	F. Bustamante et al. [130]

Nota. La tabla presenta los parámetros cinéticos para el modelo de ley de potencias para la reacción de desplazamiento agua-gas hacia adelante. Tomado de: W. M. Graven and F. J. Long, "Kinetics and Mechanisms of the two Opposing Reactions of the Equilibrium $CO + H_2O = CO_2 + H_2$," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 76, no. 10, pp. 2602–2607, 1954, doi: 10.1021/ja01639a002., F. Bustamante *et al.*, "Uncatalyzed and wall-catalyzed forward water-gas shift reaction kinetics," *AIChE J.*, vol. 51, no. 5, pp. 1440–1454, 2005, doi: 10.1002/aic.10396.

Tabla 39.

Parámetros para la reacción de desplazamiento agua- gas hacia atrás.

Energía activación (KJ/mol)	Constante preexponencial (K ₀)	Unidades de K ₀	Fuente
238,5	9,50E+07	$\frac{(m^3)^{0,5}}{mol^{0,5} * s}$	W. Graven et al. [132]
164	7,60E+01	$\frac{(m^3)^{0,3}}{mol^{0,3} * s}$	G. Tingey [133]
326,4	1,20E+10	$\frac{(m^3)^{0,5}}{mol^{0,5} * s}$	G. Tingey [133]
222,2	1,09E+04	$\frac{(m^3)^{0,5}}{mol^{0,5} * s}$	F. Bustamante et al. [131]
334,7	5,10E+10	$\frac{(m^3)^{0,5}}{mol^{0,5} * s}$	R. Killmeyer et al. [134]

Nota. La tabla presenta los parámetros cinéticos para el modelo de ley de potencias para la reacción de desplazamiento agua-gas hacia atrás. Tomado de: W. M. Graven and F. J. Long, “Kinetics and Mechanisms of the two Opposing Reactions of the Equilibrium $CO + H_2O = CO_2 + H_2$,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 76, no. 10, pp. 2602–2607, 1954, doi: 10.1021/ja01639a002., G. L. Tingey, “Kinetics of the water-gas equilibrium reaction. I. The reaction of carbon dioxide with hydrogen,” *J. Phys. Chem.*, vol. 70, no. 5, pp. 1406–1412, 1966, doi: 10.1021/j100877a011., F. Bustamante *et al.*, “High-Temperature Kinetics of the Homogeneous Reverse Water-Gas Shift Reaction,” *AIChE J.*, vol. 50, no. 5, pp. 1028–1041, 2004, doi: 10.1002/aic.10099., R. Killmeyer *et al.*, “Water-Gas Shift Membrane Reactor Studies,” *Fuel*, no. 412, pp. 1–4, 2003, [En Línea]. Disponible: <https://cutt.ly/MQnFuJA>.

3.2.3. Cinética química de descomposición del alquitrán

Para el estudio del comportamiento de los alquitranes en el sistema se tienen en cuenta las reacciones de craqueo térmico en presencia de vapor de agua o también nombradas craqueo térmico por reformado de vapor. Estas reacciones tienen como propósito descomponer moléculas de hidrocarburos pesados en moléculas livianas en presencia de calor y vapor de agua, dado que este actúa como una especie de catalizador que facilita la ruptura de las moléculas formando compuestos gaseosos no condensables. Estas reacciones se realizan a temperaturas comprendidas entre 700-1250°C. [135]

Los alquitranes están constituidos en su mayoría por tolueno, naftaleno y benceno. Se considera que estos compuestos generan un combustible de menor calidad y

desempeño, razón por la cual se busca eliminarlos mediante reacciones de craqueo que permitan la obtención de combustibles con alto poder calorífico. Las cinéticas que se establecen para estas reacciones siguen la ley de potencias y se desprecian las reacciones simultaneas o secundarias que se puedan generar por la presencia de otros compuestos.

Para este sistema se escogieron como compuestos reaccionantes el naftaleno y el tolueno dado que reaccionan bajo las condiciones de operación seleccionadas en este trabajo. La expresión cinética que se plantea para la reacción del tolueno y naftaleno se muestran a continuación. [136] [137] [138][139]

$$r_{C_7H_8} = k_{app} [C_{tar}]^m [C_{H_2O}]^n \quad (\text{Ecuación 13})$$

$$r_{C_{10}H_8} = k_{app} [C_{tar}]^m [C_{H_2O}]^n [C_{H_2}]^p \quad (\text{Ecuación 14})$$

Donde k_{app} hace referencia a la ecuación de Arrhenius presentada en la ecuación 15. El exponente n varía dependiendo de la biomasa utilizada.

$$k_{tar} = k_0 \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad (\text{Ecuación 15})$$

Para la ecuación de Arrhenius k_0 hace referencia al factor pre-exponencial, Ea a la energía de activación, R a la constante de los gases y T a la temperatura. Los parámetros cinéticos reportados para estas cinéticas se presentan en la tabla 40.

Tabla 40.*Parámetros cinéticos para la reacción de los alquitranes.*

Compuesto	Energía activación (KJ/mol)	Ko	Unidades de Ko	Orden de reacción			Fuente
				Hidrocarburo	Vapor de agua	H ₂	
Benceno	443	2,00E+16	$\frac{\text{mol}^{0,1}}{\text{m}^{0,3} * \text{s}}$	1,3	0,2	-0,4	C. Font [138] J. Andreas [139]
Tolueno	247	3,30E+14	$\frac{\text{m}^{1,5}}{\text{mol}^{0,5} * \text{s}}$	1	0	0	
Naftaleno	350	1,70E+15	$\frac{\text{m}^{0,3}}{\text{mol}^{0,1} * \text{s}}$	1,6	0	-0,5	
Tolueno	356	2,30E+15	$\frac{1}{\text{s}}$	1	0,5	0	G. Taralas et al. [137]

Nota. La tabla presenta los parámetros cinéticos para el modelo de ley de potencias para la reacción de los alquitranes Tolueno, Benceno, Naftaleno. Tomado de: G. Taralas, M. G. Kontominas, and X. Kakatsios, "Modeling the thermal destruction of toluene (C₇H₈) as tar-related species for fuel gas cleanup," *Energy and Fuels*, vol. 17, no. 2, pp. 329–337, 2003, doi: 10.1021/ef0201533., C. Font Palma, "Modelling of tar formation and evolution for biomass gasification: A review," *Appl. Energy*, vol. 111, pp. 129–141, 2013, doi: 10.1016/j.apenergy.2013.04.082., J. Andreas, "Mechanisms and kinetics of thermal reactions of aromatic hydrocarbons from pyrolysis of solid fuels," *Appl. Catal.*, vol. 29, no. 2, pp. 311–326, 1987, doi: 10.1016/S0166-9834(00)82901-2.

Es importante recalcar que la reacción del naftaleno se retarda por la acción del hidrógeno presente en el sistema, generando una disminución en los rendimientos de este compuesto. Dicho comportamiento se evidencia en la expresión cinética (Ec. 14) donde se considera al hidrógeno con un exponente negativo. [138]

3.3. Definición de condiciones de operación.

Para realizar la cuantificación del hidrógeno obtenido por el proceso de gasificación, además de definir las reacciones, cinéticas y parámetros cinéticos pertenecientes al sistema, es importante tener en cuenta que se realizan las siguientes consideraciones:

1. Proceso isotérmico. Este supuesto se da por razones de simplicidad en los cálculos realizados. Así como también para facilitar el análisis del efecto de la temperatura en las reacciones presentes en el proceso y en la formación del producto de

interés. Además, en los reactores de lecho fijo las reacciones de gasificación se presentan en la zona de alta temperatura y de manera constante.

2. Proceso isobárico. La presión de operación del proceso es igual a la presión atmosférica dado a que a estas condiciones los reactores de lecho fijo operan de manera adecuada y se espera buenos rendimientos de hidrógeno y monóxido de carbono [140]. Adicionalmente, Pindoria et al. reportan que a presiones altas el proceso es más lento y las conversiones del carbonizado y el alquitrán disminuyen. [141]

3. El modelamiento del proceso se realiza contemplando un reactor de lecho fijo unidimensional de flujo paralelo.

4. El proceso se realiza en unidades másicas y la base de cálculo es de 1000 kg de biomasa.

5. Se considera una concentración de 0,3 de vapor de agua para la reacción de carbonizado y alquitranes debido a que se ha demostrado que esta concentración favorece la concentración de hidrógeno [26].

6. El alquitrán se considera compuesto únicamente por tolueno y naftaleno.

7. No se considera el uso de catalizadores homogéneos o heterogéneos dentro del proceso.

8. Las reacciones, cinéticas y parámetros cinéticos seleccionados en este proyecto se presentan en la tabla 41.

Tabla 41.*Parámetros cinéticos seleccionados para cada una de las reacciones.*

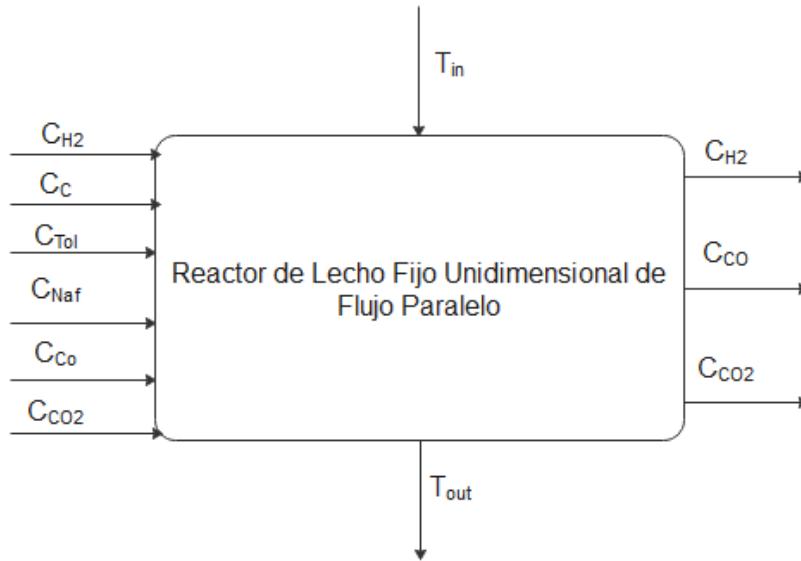
Reacción	Energía activación (kJ/mol)	Ko (1/s)	Cinética química
Gasificación con vapor $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	167	2,70E+04	$r_c = kC_{H_2O}^{0,67}$
D. agua-gas hacia adelante $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	288,3	4,91E+03	$r_{CO} = k[CO]^{0,5}[H_2O]$
D. agua-gas hacia atrás $CO + H_2O \leftarrow CO_2 + H_2$	222,2	2,29E+06	$r_{CO_2} = k[H_2]^{0,5}[CO_2]$
Naftaleno $C_{10}H_8 + 10H_2O \rightarrow 10CO + 14H_2$	350	1,13E+15	$r_{C_{10}H_8} = k[C_{C_{10}H_8}]^{1,6}[C_{H_2}]^{-0,5}$
Tolueno $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	356	2,30E+15	$r_{C_7H_8} = k[C_{C_7H_8}][C_{H_2O}]^{0,5}$

Nota. En la tabla se muestra, el factor pre-exponencial, la energía de activación y las cinéticas seleccionadas para cada una de las reacciones pertenecientes al proceso de gasificación.

9. El volumen de control se presenta en la figura 18. Para este se tuvo en cuenta las corrientes de entrada al sistema: concentraciones iniciales de H₂, CO, CO₂, naftaleno, tolueno y carbón, obtenidas del proceso de pirólisis y en unidades másicas. Adicionalmente se considera un sistema isotérmico, es decir que la temperatura de entrada será igual a la de salida (T_{in}=T_{out}). Finalmente se consideran las corrientes de salida, las cuales son la concentración de los productos obtenidos del proceso de gasificación (H₂, CO, CO₂). Estas composiciones se obtienen por medio de los balances para cada uno de los productos como se explica en la sección 3.5.

Figura 18.

Volumen de Control



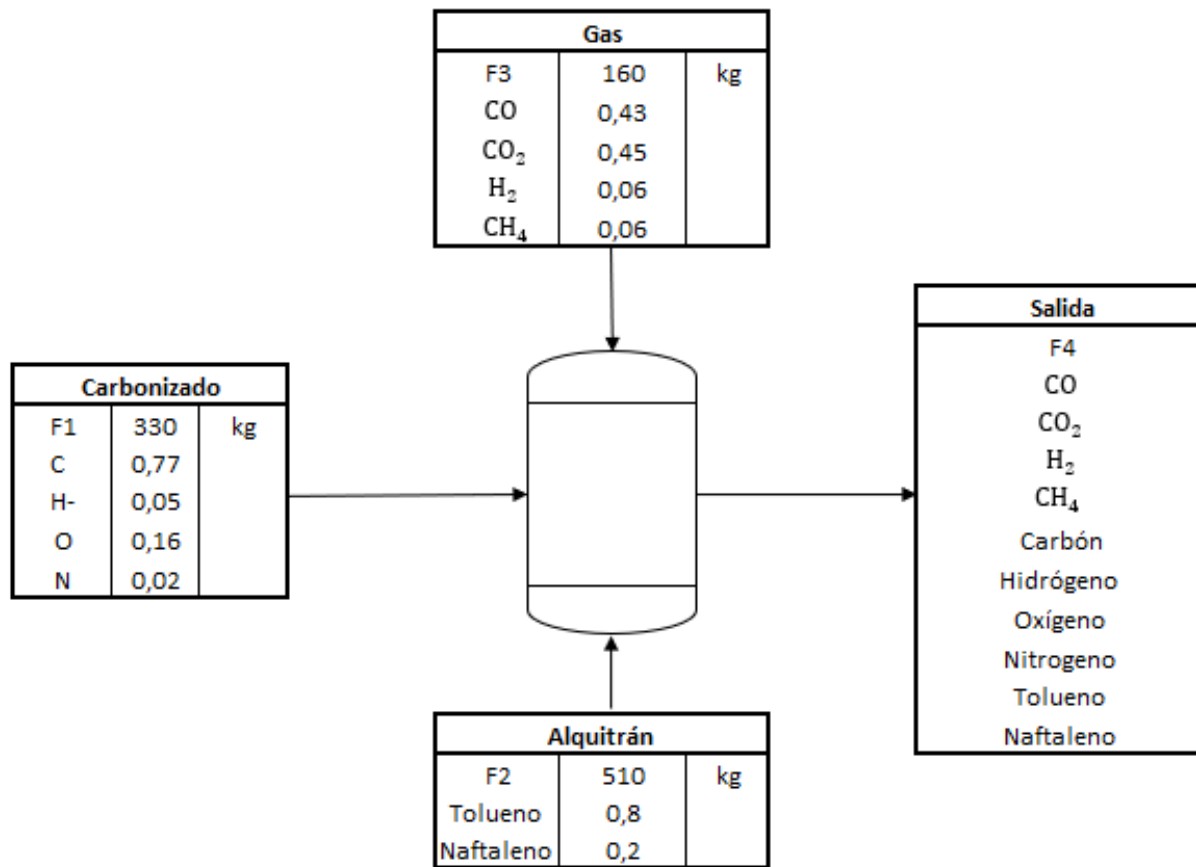
Nota. En la figura se muestra, el volumen de control del sistema con sus corrientes de entrada y salida.

3.4. Balances de masa

Teniendo en cuenta que los rangos planteados en la tabla 35 considera los productos de la pirólisis de manera separada y que en el proceso de gasificación se consideran todos como una mezcla, se debe realizar los respectivos balances de masa para determinar las condiciones iniciales de la mezcla. Este balance de masa se realiza en base a 1000 kg de biomasa seca y los valores para cada fracción corresponde a la fracción obtenida en el proceso de pirólisis. El sistema se presenta en la figura 19, donde se diferencia el hidrógeno presente en estado gaseoso y el hidrógeno contenido dentro del carbonizado por medio de un asterisco (*), por lo tanto H* representa el hidrógeno presente dentro del carbonizado.

Figura 19.

Sistema cerrado para el balance de masa en el proceso de gasificación.



Nota. La figura presenta las variables que se entran y salen del proceso de gasificación para su respectivo balance de masa.

Para resolver el sistema se planteó el análisis de grados de libertad (tabla 42), donde se obtuvo un valor de cero. Por lo cual se procedió a resolver por medio de las ecuaciones de balance de masa para cada compuesto. La realización de estos balances de masa es de gran importancia ya que permite conocer los valores iniciales de la mezcla al realizar la respectiva variación de las condiciones de composiciones y distribuciones másicas presentadas en la tabla 43.

Tabla 42.*Análisis de grados de libertad.*

Grados de libertad	
Variables totales	24
Variables conocidas	13
Variables desconocidas	11
Ec. Balance de masa	10
Restricciones de composición	1
Datos adicionales	0
Total Ecuaciones	11
Grados de libertad	0

Nota. La figura presenta el análisis de grados de libertad del sistema donde se establece un valor total de 0.

Tabla 43.*Ecuaciones de balance por componente.*

Compuesto	F1	F2	F3	F4
CO			120,4	$X_{co} \cdot F4$
CO ₂			131,6	$X_{co2} \cdot F4$
H ₂			11,2	$X_{h2} \cdot F4$
CH ₄			16,8	$X_{ch4} \cdot F4$
Carbón	161,7			$X_c \cdot F4$
Hidrógeno -	10,5			$X_h \cdot F4$
Oxígeno	33,6			$X_o \cdot F4$
Nitrogeno	4,2			$X_n \cdot F4$
Tolueno		255		$X_{tol} \cdot F4$
Naftaleno		255		$X_{naf} \cdot F4$
TOTAL	210	510	280	F4

Nota. La figura presenta el balance de masa por componente en el sistema.

3.5. Ecuaciones

Las ecuaciones planteadas para la solución del sistema se presentan en esta sección. Para dar solución a la modelación matemática se plantea la ecuación neta para cada producto. Esto se realiza haciendo la sumatoria de las cinéticas de las reacciones donde

esté presente el compuesto a cuantificar junto con la relación estequiométrica másica correspondiente y el signo positivo cuando se hace referencia a una cinética de formación y negativo cuando se hace referencia a una de desaparición.

En la tabla 44 se presentan las reacciones junto con la relación estequiométrica másica.

Tabla 44.

Reacciones con relación estequiométrica másica

#R	Reacción	Cinética
1	Reacción agua-gas $C + \frac{3}{2}H_2O \rightarrow \frac{7}{3}CO + \frac{1}{6}H_2$	$r_1 = kC_{H_2O}^{0,67}$
2	Reacción de desplazamiento agua-gas hacia adelante $CO + \frac{9}{14}H_2O \rightarrow \frac{11}{7}CO_2 + \frac{1}{14}H_2$	$r_2 = k[CO]^{0,5}[H_2O]$
3	Reacción de desplazamiento agua-gas hacia atrás $CO_2 + \frac{1}{22}H_2 \rightarrow \frac{7}{11}CO + \frac{9}{22}H_2O$	$r_3 = k[H_2]^{0,5}[CO_2]$
4	Reacción de tolueno $C_7H_8 + \frac{63}{46}H_2O \rightarrow \frac{49}{23}CO + \frac{11}{46}H_2$	$r_4 = k[C_{C_{10}H_8}]^{1,6}[C_{H_2}]^{-0,5}$
5	Reacción naftaleno $C_{10}H_8 + \frac{45}{32}H_2O \rightarrow \frac{35}{16}CO + \frac{7}{32}H_2$	$r_5 = k[C_{C_7H_8}][C_{H_2O}]^{0,5}$

Nota. La tabla muestra las reacciones junto con la relación estequiométrica correspondiente, así como también las cinéticas de cada reacción.

Teniendo en cuenta la información mostrada en la tabla 43, las ecuaciones netas para cada producto se presentan a continuación:

- Para el hidrógeno:

$$r_{H_2} = \frac{1}{6}r_1 + \frac{1}{14}r_2 - \frac{1}{22}r_3 + \frac{11}{46}r_4 + \frac{7}{32}r_5$$

$$\frac{dC_{H_2}}{dt} = \left(\frac{1}{6}\right)k_1C_{H_2O}^{0,67} + \left(\frac{1}{14}\right)k_2C_{CO}^{0,5}C_{H_2O} - \left(\frac{1}{22}\right)k_3C_{H_2}^{0,5}C_{CO_2} + \left(\frac{11}{46}\right)k_4C_{H_2O}^{0,5}C_{C_7H_8} + \left(\frac{7}{32}\right)k_5C_{H_2}^{-0,5}C_{C_{10}H_8}^{1,6}$$

- Para el monóxido de carbono:

$$r_{CO} = \frac{7}{3}r_1 + r_2 - \frac{7}{11}r_3 + \frac{49}{23}r_4 + \frac{35}{16}r_5$$

$$\frac{dC_{CO}}{dt} = \left(\frac{7}{3}\right)k_1C_{H_2O}^{0,67} + k_2C_{CO}^{0,5}C_{H_2O} - \left(\frac{7}{11}\right)k_3C_{H_2}^{0,5}C_{CO_2} + \left(\frac{49}{23}\right)k_4C_{H_2O}^{0,5}C_{C_7H_8} + \left(\frac{35}{16}\right)k_5C_{H_2}^{-0,5}C_{C_{10}H_8}^{1,6}$$

- Para el dióxido de carbono:

$$r_{CO_2} = \frac{11}{7}r_2 - r_3$$

$$\frac{dC_{CO_2}}{dt} = \frac{7}{11}k_2C_{CO}^{0,5}C_{H_2O} - k_3C_{H_2}^{0,5}C_{CO_2}$$

Al analizar las ecuaciones planteadas anteriormente se evidencia que la ecuación diferencial del hidrógeno contempla dos términos de concentración de hidrógeno (C_{H_2}) haciendo que esta no pueda ser desarrollada de manera directa. Sucede lo mismo para la ecuación diferencial del monóxido de carbono. Es por esto que se debe buscar un método numérico que permita dar solución a la modelación matemática.

Según la bibliografía consultada, el método más usado para desarrollar problemas de gasificación de biomasa es por medio de diferencias finitas, sin embargo este método se utiliza cuando el modelo es bidimensional. Teniendo en cuenta que en este trabajo se considera temperatura y presión constantes, se maneja un modelo unidimensional, por lo cual se determinó que el modelo más apropiado para resolver la modelación matemática es por medio de Runge Kutta de cuarto orden.

3.6. Método numérico: Runge Kutta de cuarto orden.

Para el desarrollo del método numérico se implementó el de Runge Kutta de cuarto orden, este método permite determinar la solución de ecuaciones diferenciales ordinarias, además “logra la exactitud del procedimiento de la serie de Taylor sin necesitar el cálculo de derivadas de orden superior” [142]. El método consiste en la resolución de un sistema de ecuaciones de forma explícita, es decir, que obtiene el valor de la variable desconocida para un tiempo determinado mediante las variables conocidas en el tiempo anterior [143].

Se selecciono Runge Kutta de cuarto orden debido a que este es uno de los métodos más utilizados para resolver ecuaciones diferenciales ordinarias y presenta un error de truncamiento global de $O(h^4)$ [144] [142] que es menor con respecto a los de primer orden $O(h)$, segundo orden $O(h^2)$ y tercer orden $O(h^3)$, de igual manera este método tiene un error menor que el método de Euler y Euler-Gauss[145]. La solución de este método se realiza mediante las ecuaciones presentadas a continuación[142]:

$$y_{i+1} = y_i + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4)h \quad (\text{Ecuación 16})$$

Donde y_i hace referencia a la condición inicial del compuesto que se esté analizando, es decir hace referencia a los valores seleccionados en el proceso de pirólisis ya que ese es el proceso que antecede la gasificación. Por otro lado, las variables k_1, k_2, k_3 y k_4 representan el orden del método numérico y se calculan evaluando la ecuación diferencial en las coordenadas (x,y) según lo indicado para cada una de estas. Las ecuaciones para cada una de las variables k se muestra a continuación.

$$k_1 = f(x_i, y_i) \quad (\text{Ecuación 17})$$

$$k_2 = f\left(x_i + \frac{1}{2}h, y_i + \frac{1}{2}k_1h\right) \quad (\text{Ecuación 18})$$

$$k_3 = f\left(x_i + \frac{1}{2}h, y_i + \frac{1}{2}k_2h\right) \quad (\text{Ecuación 19})$$

$$k_4 = f(x_i + h, y_i + k_3h) \quad (\text{Ecuación 20})$$

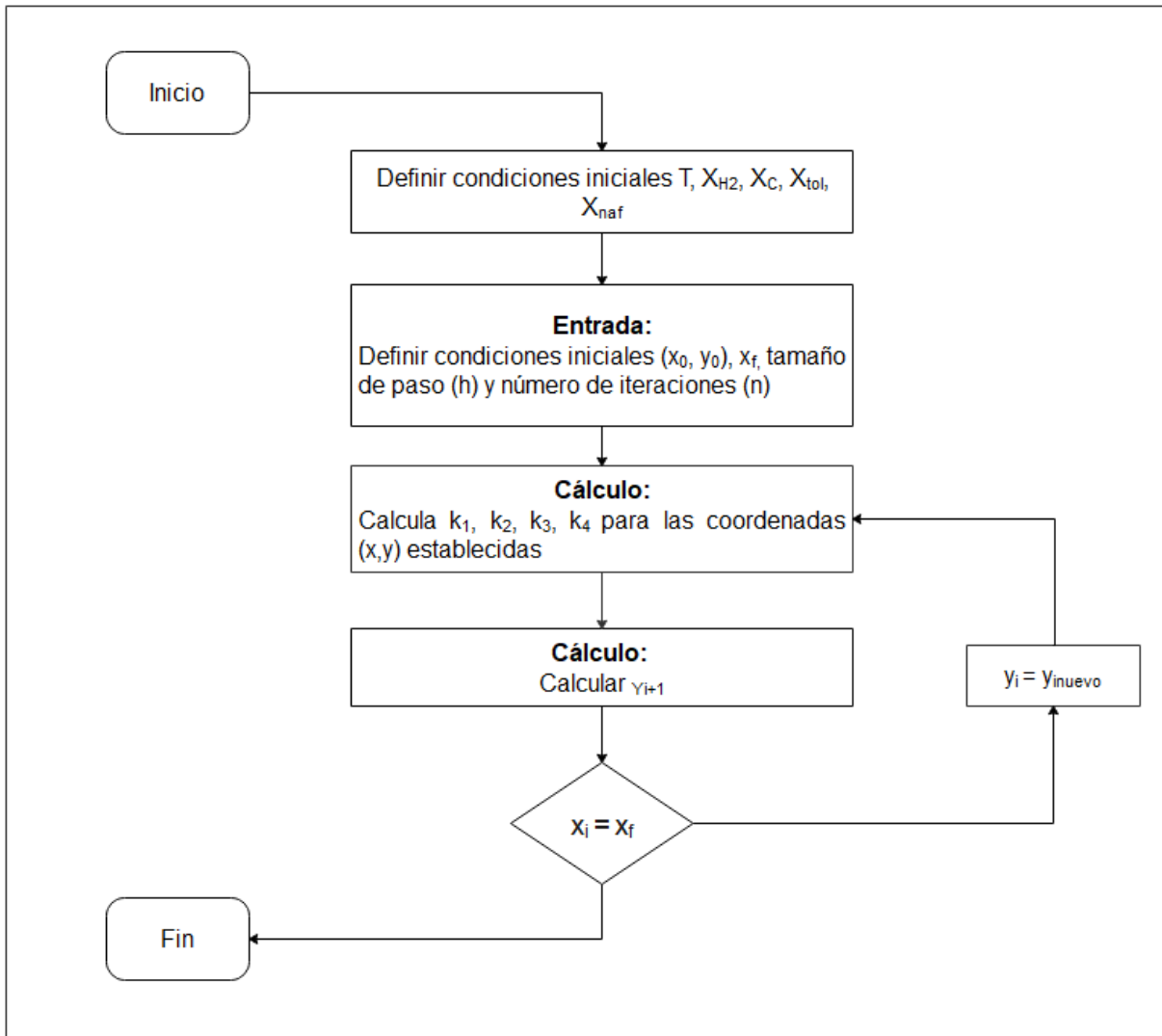
En este método se selecciona un tamaño de paso (h) y un número máximo de iteraciones (n). Teniendo en cuenta que en este proceso las reacciones de los alquitranes son muy rápidas y duran segundos, se decide tomar un tamaño de paso de 0,2 para controlar y observar su efecto dentro del proceso de gasificación, de esta manera se obtienen 48.652 iteraciones para completar el tiempo de residencia propuesto de 9000 segundos.

3.7. Diagrama de flujo del proceso de cálculo.

El método numérico de Runge Kutta puede ser explicado de una mejor manera mediante el diagrama de flujo del proceso de cálculo el cual se presenta en la figura 20.

Figura 20.

Diagrama de flujo del proceso de cálculo de Runge Kutta de cuarto orden



Nota. La figura muestra el diagrama de flujo del proceso de cálculo del método numérico de Runge Kutta de cuarto orden.

4. ANÁLISIS DE LAS CINÉTICAS DE REACCIÓN

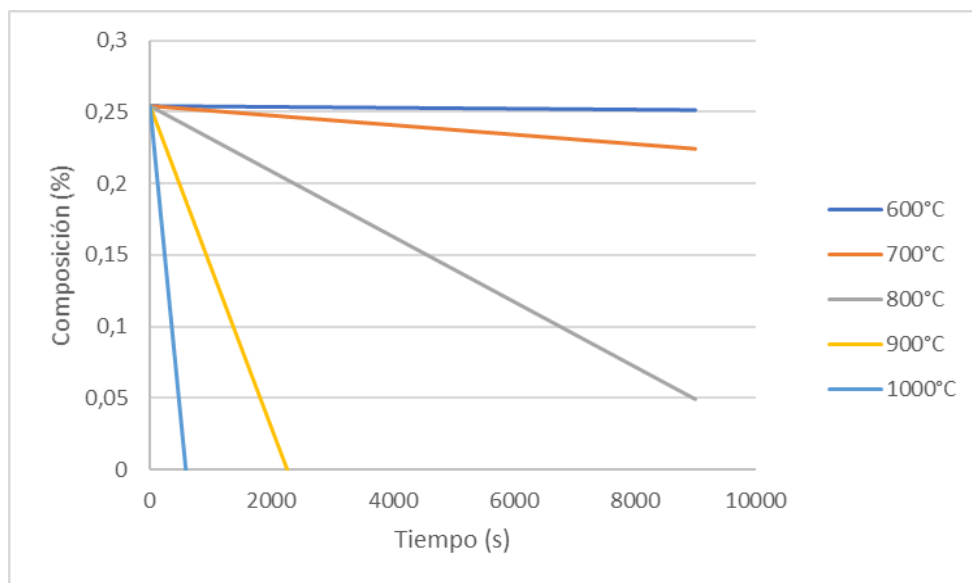
Luego de la cuantificación del hidrógeno se procede a realizar la variación de los parámetros de temperatura, distribución másica y composición. De esta manera se evalúa que factor tiene mayor impacto en el proceso y bajo qué condiciones se obtiene una cantidad mayor de hidrógeno.

4.1. Variación de los reactivos con respecto a la temperatura.

Se inicia con la variación de la temperatura y se observa su efecto sobre el consumo del carbonizado y de los alquitranes, así como también la influencia de esta variable sobre el tiempo de reacción. Los resultados para el carbonizado se presentan en la figura 21, los del tolueno en la figura 22 y 23 y los del naftaleno en la figura 24 y 25.

Figura 21.

Efecto de la variación de la temperatura en el consumo de carbonizado

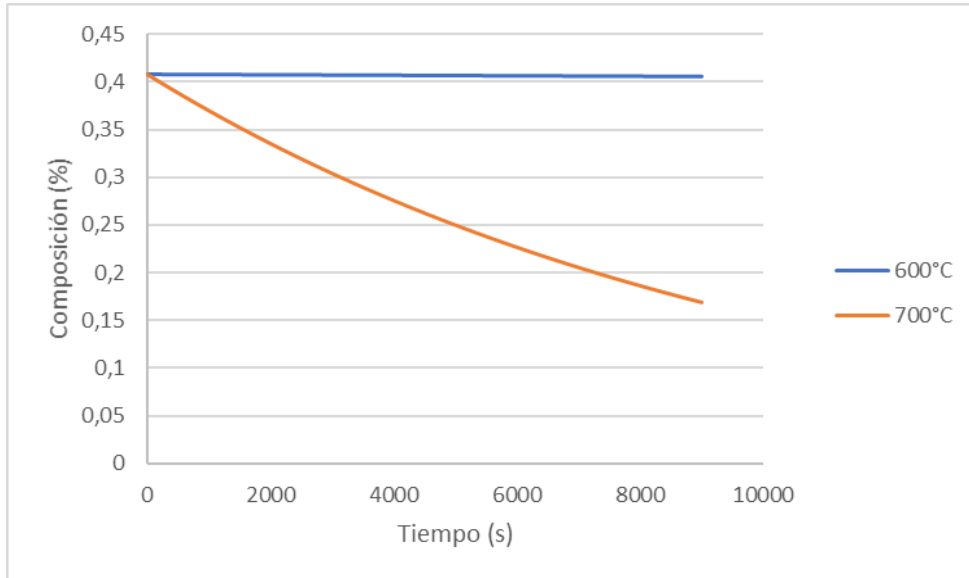


Nota. En la figura se muestra la variación de la composición del carbonizado a diferentes temperaturas.

Teniendo en cuenta que las reacciones homogéneas del tolueno y naftaleno son muy rápidas a altas temperaturas, se presentan figuras separadas a 600-700°C y 800-1000°C para apreciar de una mejor forma el comportamiento del consumo de estos reactivos a altas temperaturas.

Figura 22.

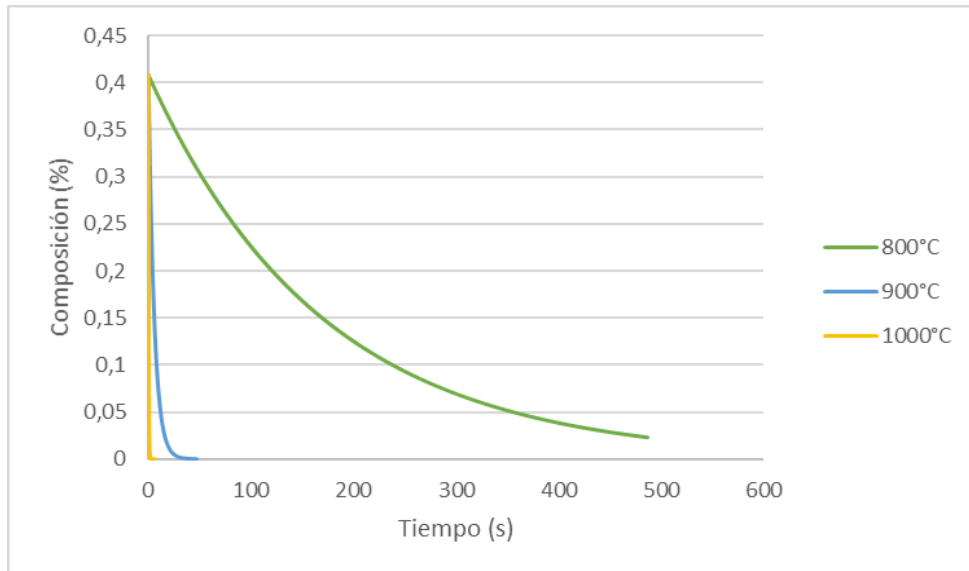
Efecto de la variación de temperatura entre 600°C y 700°C en el consumo del tolueno



Nota. En la figura se muestra la variación de la composición del tolueno a 600 y 700°C.

Figura 23.

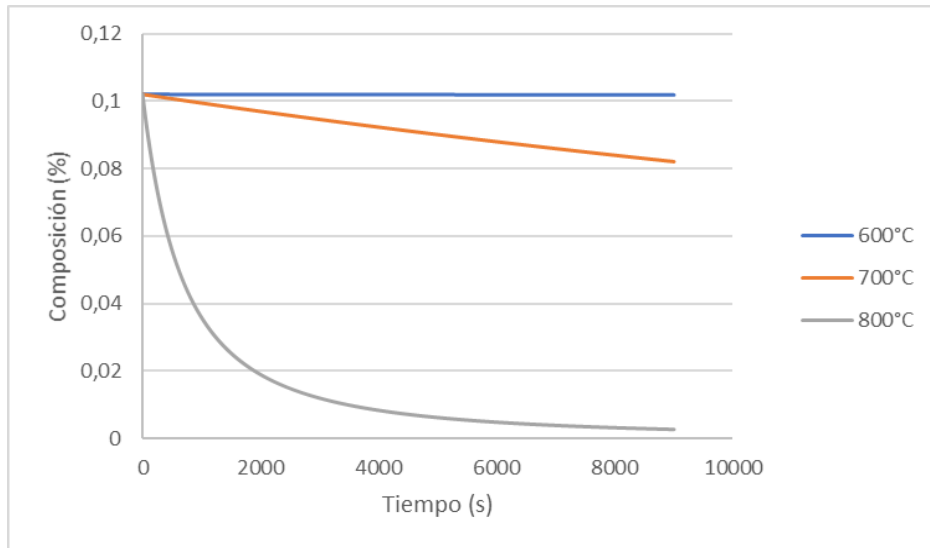
Efecto de la variación de temperatura entre 800°C, 900°C y 1000°C en el consumo del tolueno.



Nota. En la figura se muestra la variación de la composición del tolueno a 800°C, 900°C y 1000°C.

Figura 24.

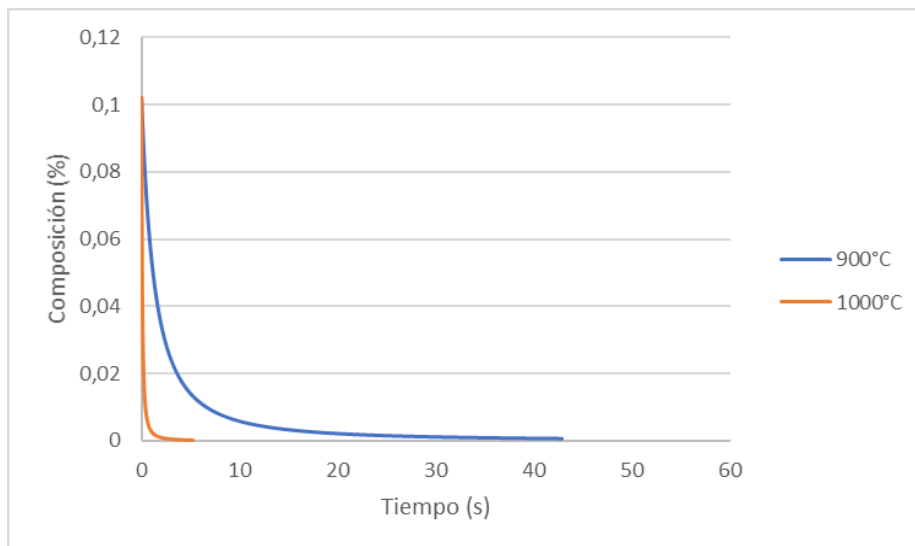
Efecto de la variación de temperatura entre 600°C, 700°C y 800°C en el consumo de naftaleno.



Nota. En la figura se muestra la variación de la composición del naftaleno en la gasificación a 600°C, 700°C y 800°C.

Figura 25.

Efecto de la variación de temperatura entre 900°C y 1000°C en el consumo de naftaleno.



Nota. En la figura se muestra la variación de la composición del naftaleno en la gasificación a 900 y 1000°C.

Se evidencia que para el caso de la gasificación del carbonizado, a temperaturas de 600°C no ocurre la reacción de gasificación con vapor y la fracción de carbonizados permanece constante en el rango de tiempo evaluado. A 700°C se presenta la reducción de la masa de carbonizado en un 11,78% del total de la masa inicial. Para 800°C se presenta una reducción del 80,61% con respecto a la masa inicial y el tiempo de residencia evaluado. Mientras que para 900°C y 1000°C se presenta la reacción de la totalidad de la masa de carbonizado con tiempos de reacción de 2264 y 589 segundos, respectivamente. Estos resultados son coherentes con los resultados experimentales obtenidos por S. Rincón [26]

De igual manera, se evidencia que para las reacciones de los alquitranes a 600°C no se presentan las reacciones de degradación de alquitrán, es por esto que las fracciones de tolueno y naftaleno permanecen constantes a lo largo del tiempo. A 700°C y 800°C se presenta la descomposición del tolueno de un 58,58% y 98,36% respectivamente, mientras que para el naftaleno es de un 19,56% y 97,36% respectivamente. Por otra parte, a 900°C y 1000°C las reacciones aumentan la velocidad de reacción de manera significativa con tiempos de reacción para el tolueno de 5 y 1 segundos respectivamente, y para el naftaleno con tiempos de 26 y 3 segundos respectivamente. Estos resultados coinciden con los resultados obtenidos por J. Andreas [138], R. Zwart et al. [135] y G. Taralas et al. [136]

Estos resultados deben su comportamiento a que la temperatura es el factor más influyente dentro del proceso de gasificación [146] [147] dado que se encarga de propiciar la ruptura de moléculas pesadas a moléculas de bajo peso molecular. Por ende, temperaturas más altas implican un rompimiento más rápido de estas moléculas. No obstante, la tasa de gasificación no implica necesariamente un aumento o disminución en la conversión de la reacción. [148] Por lo cual se hace necesario analizar el efecto de la temperatura en los productos obtenidos.

4.2. Variación del hidrógeno con respecto a la temperatura, distribución másica y composición

Para realizar el análisis del efecto de la temperatura, distribución másica y composición se eligieron datos específicos, estos se presentan en la tabla 45 y se encuentran dentro

del rango seleccionado en la tabla 35. De esta manera, se iniciará con el primer dato de temperatura (700°C), el primer dato de distribución másica (21% de carbonizado, 51% de alquitrán y 28% de gas) y se mostrará la variación de las seis composiciones seleccionadas bajo estas dos condiciones iniciales. Se realizará de la misma manera para cada uno de los datos presentados.

Tabla 45.

Datos seleccionados para la variación de temperatura, distribución másica y composición.

	1	2	3			
Temperatura (°C)	700	800	900			
Distribución másica (%)						
	1	2	3			
Carbonizado	21	33	33			
Alquitrán	51	39	51			
Gas	28	28	16			
Composiciones (%)						
	1	2	3	4	5	6
CO	43	50	43	43	43	43
CO₂	47	40	45	45	45	45
H₂	4	4	6	6	6	6
CH₄	6	6	6	6	6	6
Tolueno	50	50	50	80	20	50
Naftaleno	50	50	50	20	80	50
Carbón	77	77	77	77	77	66

Nota. La tabla presenta los parámetros seleccionados para la variación de temperatura, distribución másica y composiciones. Elaboración propia.

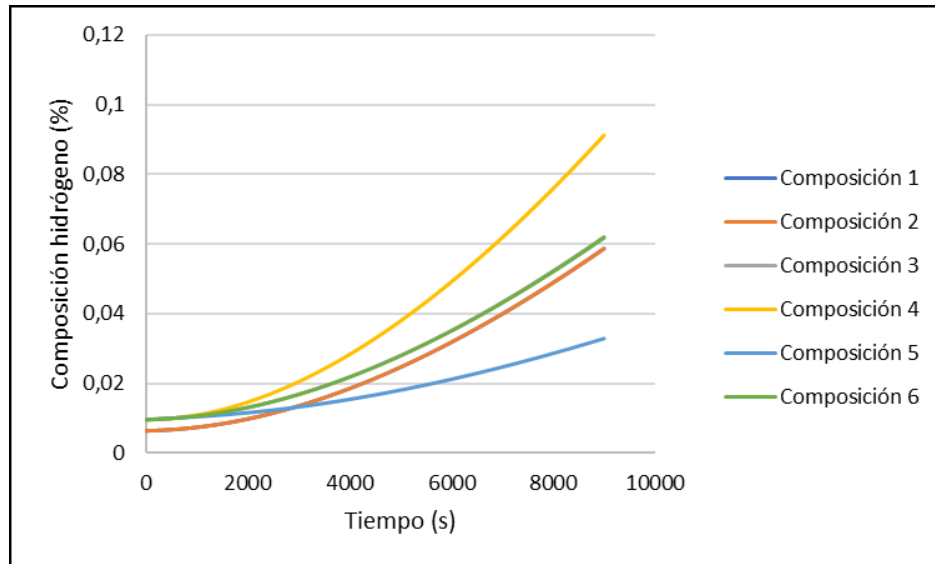
A continuación se presentan tres gráficas donde se evidencia el cambio de la concentración de hidrógeno con respecto al tiempo de residencia. A su vez se realiza la variación de las condiciones de operación de la siguiente manera:

- Temperatura: 700°C
- 21% de carbonizado, 51% de alquitrán y 28% de gas en la figura 26.
- 33% de carbonizado, 39% de alquitrán y 28% de gas en la figura 27.
- 33% de carbonizado, 51% de alquitrán y 16% de gas en la figura 28.

- Composición 1 para todas las gráficas según lo obtenido en el proceso de pirólisis: 43% de CO, 47% de CO₂, 4% de H₂ y 6% de CH₄ en la fracción gaseosa, 50% de tolueno y naftaleno en la fracción del alquitrán y 77% de carbón en el carbonizado.
- Composición 2 para todas las gráficas según lo obtenido en el proceso de pirólisis: 50% de CO, 40% de CO₂, 4% de H₂ y 6% de CH₄ en la fracción gaseosa, 50% de tolueno y naftaleno en la fracción del alquitrán y 77% de carbón en el carbonizado.
- Composición 3 para todas las gráficas según lo obtenido en el proceso de pirólisis: 43% de CO, 45% de CO₂, 6% de H₂ y 6% de CH₄ en la fracción gaseosa, 50% de tolueno y naftaleno en la fracción del alquitrán y 77% de carbón en el carbonizado.
- Composición 4 para todas las gráficas según lo obtenido en el proceso de pirólisis: 43% de CO, 45% de CO₂, 6% de H₂ y 6% de CH₄ en la fracción gaseosa, 80% de tolueno y 20% naftaleno en la fracción del alquitrán y 77% de carbón en el carbonizado.
- Composición 5 para todas las gráficas según lo obtenido en el proceso de pirólisis: 43% de CO, 45% de CO₂, 6% de H₂ y 6% de CH₄ en la fracción gaseosa, 20% de tolueno y 80% naftaleno en la fracción del alquitrán y 77% de carbón en el carbonizado.
- Composición 6 para todas las gráficas según lo obtenido en el proceso de pirólisis: 43% de CO, 45% de CO₂, 6% de H₂ y 6% de CH₄ en la fracción gaseosa, 50% de tolueno y naftaleno en la fracción del alquitrán y 66% de carbón en el carbonizado.

Figura 26.

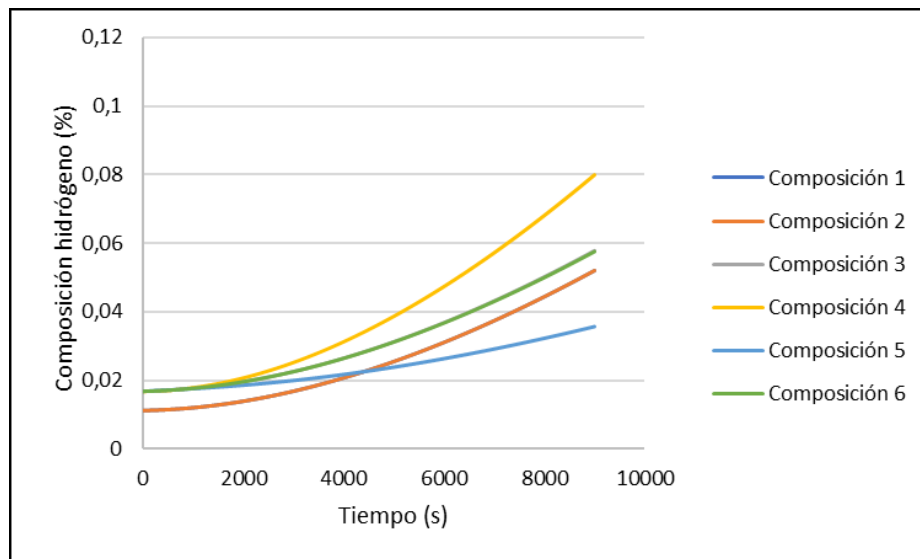
Variación de la composición del hidrógeno con distribución másica 1



Nota. En la figura se muestra la variación de la composición del hidrógeno a 700°C, con la distribución másica 1 y la variación de composiciones presentadas en la tabla 43.

Figura 27.

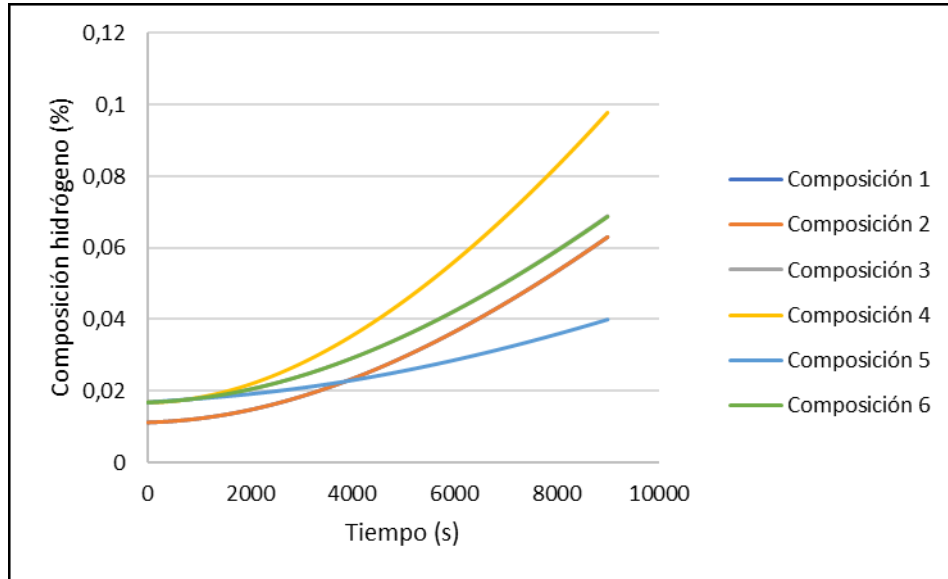
Variación de la composición del hidrógeno con distribución másica 2



Nota. En la figura se muestra la variación de la composición del hidrógeno a 700°C, con la distribución másica 2 y la variación de composiciones presentadas en la tabla 43.

Figura 28.

Variación de la composición del hidrógeno con distribución másica 3.



Nota. En la figura se muestra la variación de la composición del hidrógeno a 700°C, con la distribución másica 3 y la variación de composiciones presentadas en la tabla 43.

Lo primero a evaluar de las figuras 26, 27 y 28 es el comportamiento exponencial de las curvas obtenidas. Este se debe principalmente a la reacción del tolueno que inicia a 700°C, sin embargo a esta temperatura la reacción tiende a ser muy lenta por lo cual su conversión al finalizar los 9000 segundos es baja [136]. Sucede igual para la reacción del carbonizado, donde a 700°C empieza la reacción de manera lenta. Por otra parte, la reacción de desplazamiento agua – gas hacia atrás y hacia adelante no ocurre a esta temperatura. [130] [115]

La distribución másica influye directamente en la cantidad de hidrógeno obtenido. Esto se evidencia al observar las figuras 26 y 28 donde se presenta el porcentaje más alto de alquitrán (51%) y con ello las concentraciones más altas de hidrógeno (0,0912 y 0,0978 respectivamente). En la figura 27 el alquitrán disminuye a 39% mientras que el carbonizado aumenta de 21% a 33%, causando una disminución en la concentración de hidrógeno de 0,07991 dado que, como se mencionó anteriormente, a esta temperatura la reacción de carbonizado es lenta y tiene una baja conversión para un tiempo de residencia de 9000 segundos [26]. Esto quiere decir que a 700°C el alquitrán influye

significativamente en la cantidad de hidrógeno obtenido en el proceso de gasificación con vapor de agua.

De igual manera, las concentraciones iniciales de los compuestos pertenecientes al proceso resultan un factor determinante para la obtención de hidrógeno. El tolueno reacciona con agua a partir de los 700°C, por lo cual altas concentraciones de este favorecen la formación de hidrógeno, mientras que el naftaleno influye de manera insignificante dado que su temperatura de reacción se da a 950°C. [138]

Por otro lado, la variación de las concentraciones iniciales de los compuestos gaseosos tales como CO₂, CO, H₂ y CH₄, no tienen un efecto significativo en la cantidad de hidrógeno obtenido dado que la reacción de desplazamiento de agua-gas no ocurre a estas temperaturas, por lo cual no se presenta una reacción que consuma monóxido o dióxido de carbono. La variación del hidrógeno inicial genera una obtención más alta de este en la misma proporción de la cantidad adicionada, no obstante, las concentraciones iniciales de hidrógeno son muy bajas por lo cual la variación es mínima.

Adicionalmente, no se evidencia una variación significativa al variar la concentración inicial del carbón ya que al ser tan lenta la reacción del carbonizado a esta temperatura, no se ve afectada por las concentraciones iniciales de este.

En la tabla 46 se presentan las concentraciones más altas de hidrógeno en cada una de las figuras presentadas. Además, se evidencia que en la figura 28 se presentan las condiciones de operación que permiten obtener el valor más alto de hidrógeno para la gasificación a 700°C.

Tabla 46.

Composición más alta de hidrógeno para cada distribución másica a 700°C.

Figura	H₂ entrada	H₂ salida
Figura 24	0,0168	0,0912
Figura 25	0,0168	0,07991
Figura 26	0,0096	0,09781

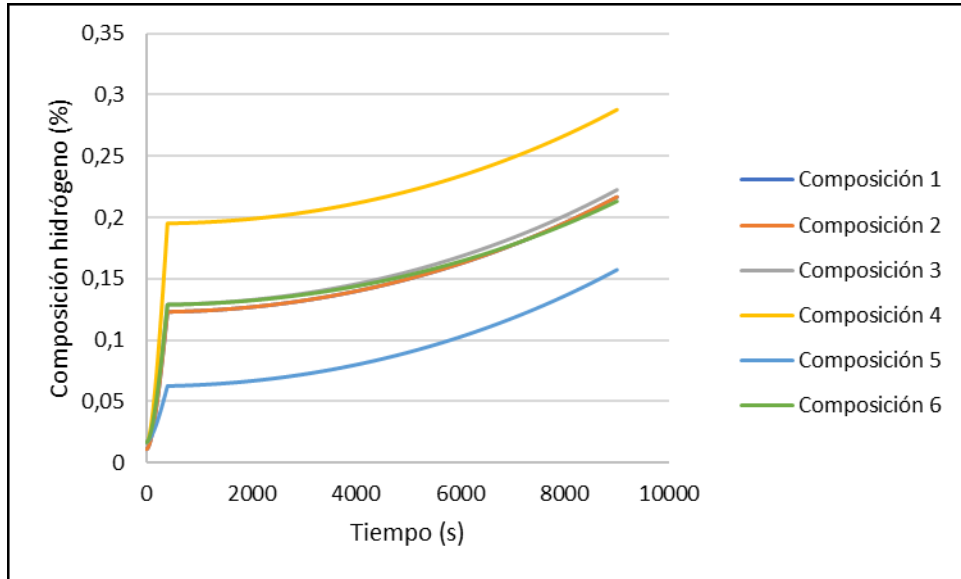
Nota. En la tabla se presenta el valor de hidrógeno más alto para cada una de las variaciones de distribución másica realizadas.

A continuación se presentan tres gráficas donde se evidencia el cambio de la concentración de hidrógeno con respecto al tiempo de residencia. A su vez se realiza la variación de las condiciones de operación de la siguiente manera:

- Temperatura: 800°C
- 21% de carbonizado, 51% de alquitrán y 28% de gas en la figura 29.
- 33% de carbonizado, 39% de alquitrán y 28% de gas en la figura 30.
- 33% de carbonizado, 51% de alquitrán y 16% de gas en la figura 31.
- Composición 1 para todas las gráficas según lo obtenido en el proceso de pirólisis: 43% de CO, 47% de CO₂, 4% de H₂ y 6% de CH₄ en la fracción gaseosa, 50% de tolueno y naftaleno en la fracción del alquitrán y 77% de carbón en el carbonizado.
- Composición 2 para todas las gráficas según lo obtenido en el proceso de pirólisis: 50% de CO, 40% de CO₂, 4% de H₂ y 6% de CH₄ en la fracción gaseosa, 50% de tolueno y naftaleno en la fracción del alquitrán y 77% de carbón en el carbonizado.
- Composición 3 para todas las gráficas según lo obtenido en el proceso de pirólisis: 43% de CO, 45% de CO₂, 6% de H₂ y 6% de CH₄ en la fracción gaseosa, 50% de tolueno y naftaleno en la fracción del alquitrán y 77% de carbón en el carbonizado.
- Composición 4 para todas las gráficas según lo obtenido en el proceso de pirólisis: 43% de CO, 45% de CO₂, 6% de H₂ y 6% de CH₄ en la fracción gaseosa, 80% de tolueno y 20% naftaleno en la fracción del alquitrán y 77% de carbón en el carbonizado.
- Composición 5 para todas las gráficas según lo obtenido en el proceso de pirólisis: 43% de CO, 45% de CO₂, 6% de H₂ y 6% de CH₄ en la fracción gaseosa, 20% de tolueno y 80% naftaleno en la fracción del alquitrán y 77% de carbón en el carbonizado.
- Composición 6 para todas las gráficas según lo obtenido en el proceso de pirólisis: 43% de CO, 45% de CO₂, 6% de H₂ y 6% de CH₄ en la fracción gaseosa, 50% de tolueno y naftaleno en la fracción del alquitrán y 66% de carbón en el carbonizado.

Figura 29.

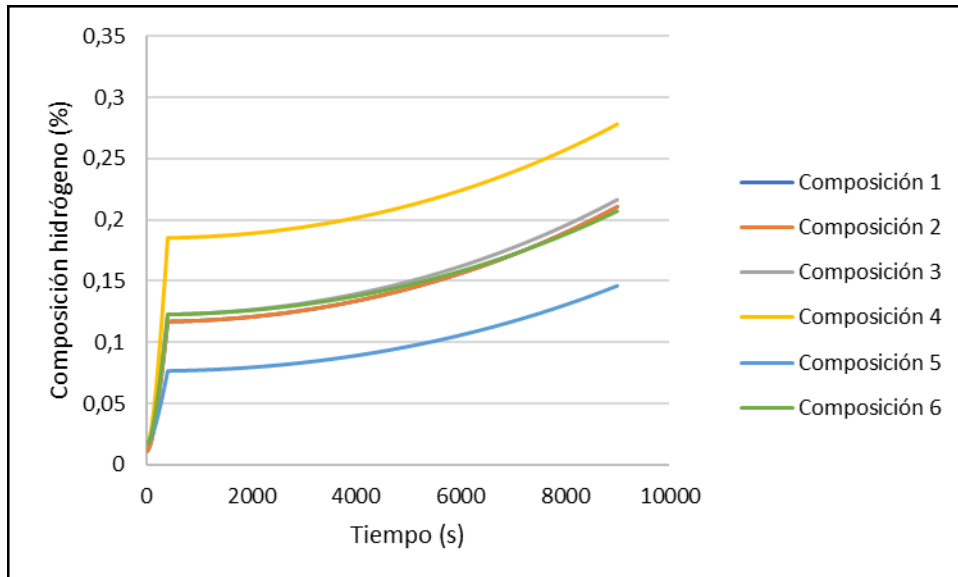
Variación de la composición del hidrógeno con distribución másica 1



Nota. En la figura se muestra la variación de la composición del hidrógeno a 800°C, con la distribución másica 1 y la variación de composiciones presentadas en la tabla 43.

Figura 30.

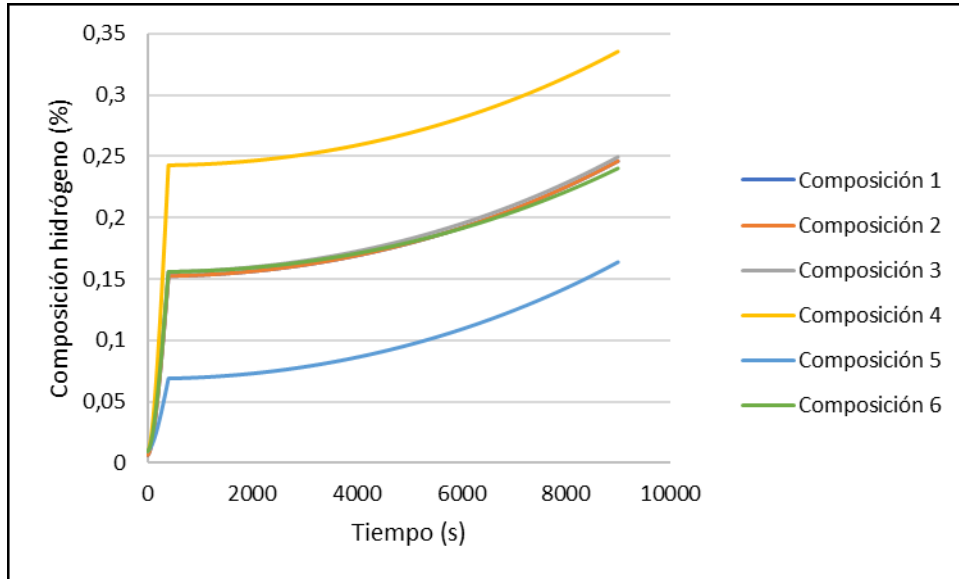
Variación de la composición del hidrógeno con distribución másica 2



Nota. En la figura se muestra la variación de la composición del hidrógeno a 800°C, con la distribución másica 2 y la variación de composiciones presentadas en la tabla 43.

Figura 31.

Variación de la composición del hidrógeno con la distribución másica 3



Nota. En la figura se muestra la variación de la composición del hidrógeno a 800°C, con la distribución másica 3 y la variación de composiciones presentadas en la tabla 43.

El comportamiento de las curvas obtenidas en las gráficas 29, 30 y 31 varía en gran medida con respecto a las gráficas obtenidas a 700°C. Esto se debe principalmente a que a esta temperatura las reacciones se ven involucradas de manera significativa en el proceso. Se evidencia que en un comienzo la gráfica tiene un comportamiento exponencial con una pendiente bastante elevada, esto se debe a que la reacción del tolueno se ve favorecida a temperaturas entre 800-1000°C [138] y que las reacciones de los alquitranes se caracterizan por ser bastante rápidas, en el caso del tolueno la reacción se tarda entre 400-500 segundos aproximadamente.

La gráfica disminuye su pendiente una vez el tolueno deja de reaccionar y su comportamiento se rige principalmente por la reacción del carbonizado teniendo en cuenta que “la gasificación no catalítica con vapor de agua es una reacción altamente endotérmica, que requiere de temperaturas iguales o superiores a 800°C para obtener conversiones mayores a 50%” [127]. Por otro lado, la reacción de desplazamiento de agua - gas hacia adelante es poco significativa en el proceso de gasificación debido a que en ausencia de catalizadores y a temperatura de 800°C presenta bajas

conversiones. [130] [115] No obstante, se podría mejorar la conversión a temperaturas extremas donde se desarrollaría rápidamente o mediante el uso de catalizadores heterogéneos. [115]

La distribución másica influye de la misma manera a 800°C que como lo hace a 700°C. Se evidencia que altas concentraciones de alquitrán favorecen la producción de hidrógeno debido a que la adición de calor genera reacciones de craqueo térmico donde se genera la ruptura de los hidrocarburos en gases no condensables. [135] De igual manera el carbonizado afecta de manera considerable la cantidad de hidrógeno obtenido, es por esto que se obtiene un valor más alto (0,3353) cuando se favorece la concentración de alquitrán y carbonizado que cuando se favorece únicamente la concentración de alquitrán (0,2879).

En cuanto a las composiciones iniciales de los compuestos obtenidos de la pirólisis, se evidencia que el aumento en la concentración del tolueno favorece directamente la cantidad de hidrógeno y adicional “la presencia de este compuesto incrementa su velocidad de reacción” [138]. Por otro lado, al aumentar la composición del naftaleno y disminuir la del tolueno se presenta una disminución considerable en el hidrógeno dado que la reacción de naftaleno se favorece a temperaturas entre 950-1250°C por lo cual a 800°C la conversión es baja.

La variación de la composición del carbón presente en el carbonizado, analizada mediante la composición 3 y 6 presentadas en las gráficas 29, 30 y 31, permite evidenciar que una menor concentración de carbón disminuye la cantidad de hidrógeno dado que la reacción de carbonizado tendría una cantidad de menor de materia prima con la que reaccionar. Por otra parte, los compuestos gaseosos no condensables presentan una variación insignificante en el proceso dado que como se mencionó anteriormente, la reacción de desplazamiento agua-gas presenta conversiones muy bajas a estas condiciones de operación.

En la tabla 47 se presentan las concentraciones más altas de hidrógeno en cada una de las figuras presentadas. Además, se evidencia que en la figura 28 se presentan las condiciones de operación que permiten obtener el valor más alto de hidrógeno para la gasificación a 800°C.

Tabla 47.

Composición más alta de hidrógeno para cada distribución másica a 800°C.

Figura	H₂ entrada	H₂ salida
Figura 29	0,0168	0,2879
Figura 30	0,0168	0,2781
Figura 31	0,0096	0,3353

Nota. En la tabla se presenta el valor de hidrógeno más alto para cada una de las variaciones de distribución másica realizadas.

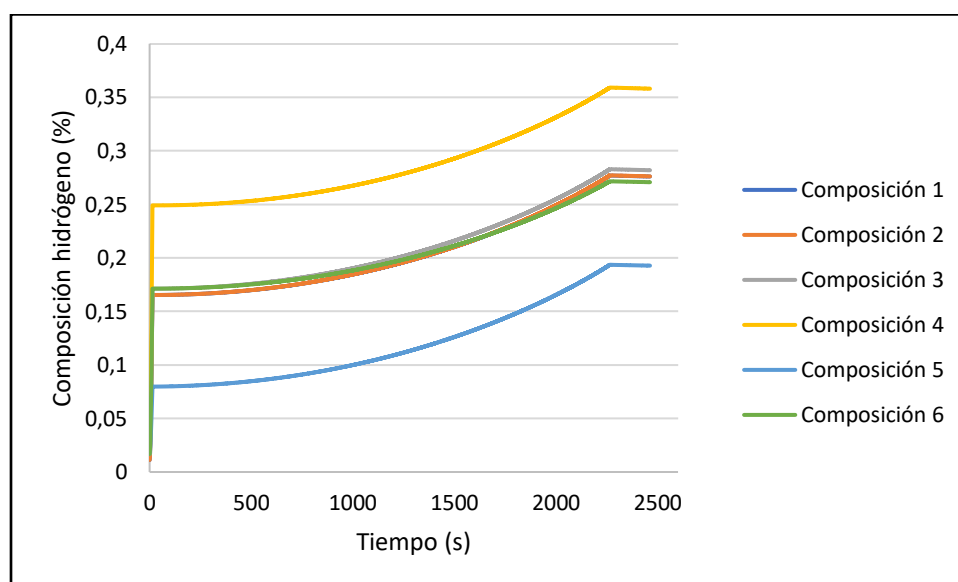
A continuación se presentan tres gráficas donde se evidencia el cambio de la concentración de hidrógeno con respecto al tiempo de residencia. A su vez se realiza la variación de las condiciones de operación de la siguiente manera:

- Temperatura: 900°C
- 21% de carbonizado, 51% de alquitrán y 28% de gas en la figura 32.
- 33% de carbonizado, 39% de alquitrán y 28% de gas en la figura 33.
- 33% de carbonizado, 51% de alquitrán y 16% de gas en la figura 34.
- Composición 1 para todas las gráficas según lo obtenido en el proceso de pirólisis: 43% de CO, 47% de CO₂, 4% de H₂ y 6% de CH₄ en la fracción gaseosa, 50% de tolueno y naftaleno en la fracción del alquitrán y 77% de carbón en el carbonizado.
- Composición 2 para todas las gráficas según lo obtenido en el proceso de pirólisis: 50% de CO, 40% de CO₂, 4% de H₂ y 6% de CH₄ en la fracción gaseosa, 50% de tolueno y naftaleno en la fracción del alquitrán y 77% de carbón en el carbonizado.
- Composición 3 para todas las gráficas según lo obtenido en el proceso de pirólisis: 43% de CO, 45% de CO₂, 6% de H₂ y 6% de CH₄ en la fracción gaseosa, 50% de tolueno y naftaleno en la fracción del alquitrán y 77% de carbón en el carbonizado.
- Composición 4 para todas las gráficas según lo obtenido en el proceso de pirólisis: 43% de CO, 45% de CO₂, 6% de H₂ y 6% de CH₄ en la fracción gaseosa, 80% de tolueno y 20% naftaleno en la fracción del alquitrán y 77% de carbón en el carbonizado.

- Composición 5 para todas las gráficas según lo obtenido en el proceso de pirólisis: 43% de CO, 45% de CO₂, 6% de H₂ y 6% de CH₄ en la fracción gaseosa, 20% de tolueno y 80% naftaleno en la fracción del alquitrán y 77% de carbón en el carbonizado.
- Composición 6 para todas las gráficas según lo obtenido en el proceso de pirólisis: 43% de CO, 45% de CO₂, 6% de H₂ y 6% de CH₄ en la fracción gaseosa, 50% de tolueno y naftaleno en la fracción del alquitrán y 66% de carbón en el carbonizado.

Figura 32.

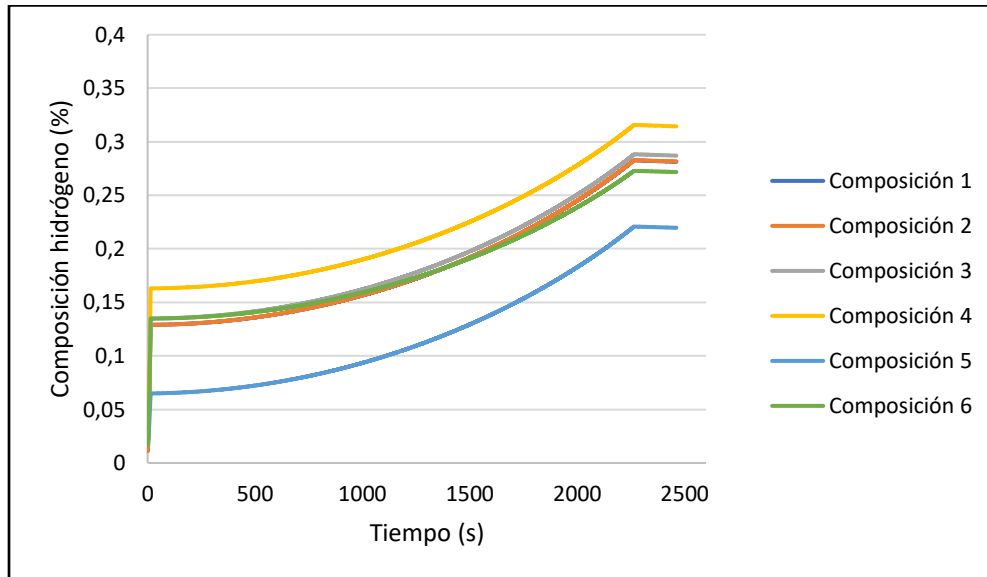
Variación de la composición del hidrógeno con distribución másica 1



Nota. En la figura se muestra la variación de la composición del hidrógeno a 900°C, con la distribución másica 1 y la variación de composiciones presentadas en la tabla 43.

Figura 33.

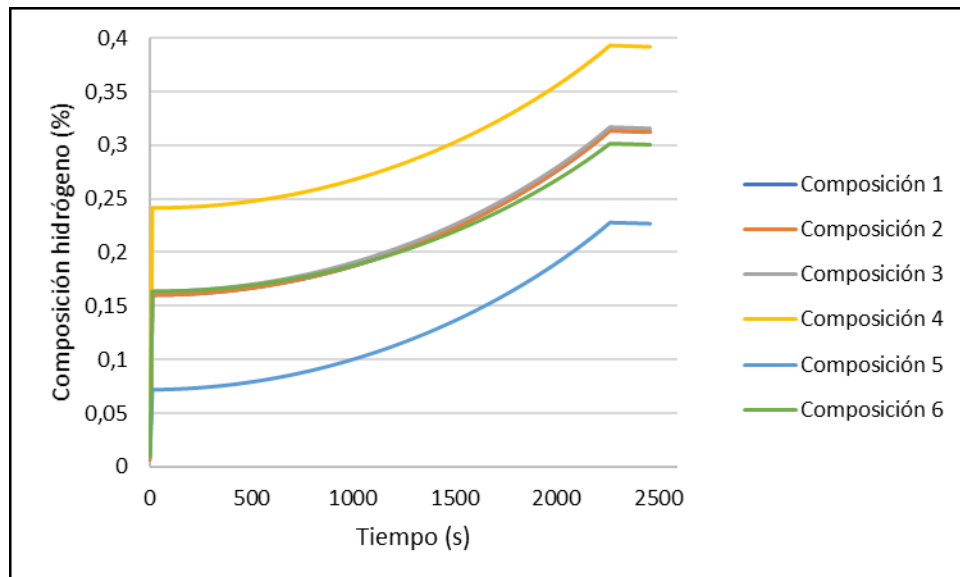
Variación de la composición del hidrógeno con distribución másica 2



Nota. En la figura se muestra la variación de la composición del hidrógeno a 900°C, con la distribución másica 2 y la variación de composiciones presentadas en la tabla 43.

Figura 34.

Variación de la composición del hidrógeno con la distribución másica 3



Nota. En la figura se muestra la variación de la composición del hidrógeno a 900°C, con la distribución másica 3 y la variación de composiciones presentadas en la tabla 43.

El comportamiento de las curvas obtenidas en las gráficas 32, 33 y 34 es similar a las gráficas obtenidas a 800°C, la principal diferencia radica en el tiempo de residencia de cada una de las reacciones pertenecientes al proceso debido a que esta temperatura se acelera la velocidad de reacción de los alquitranes y del carbonizado. [138] [26] Las reacciones de los alquitranes rondan los 10-30 segundos para el tolueno y 5-15 segundos para el naftaleno. De igual manera el carbonizado reduce el tiempo de reacción de 9000 segundos a 2200 segundos.

Se evidencia que las gráficas presentan tres comportamientos diferentes a lo largo del proceso. Se inicia de manera exponencial y con una pendiente bastante elevada en los primeros segundos de reacción debido a que en este tiempo ocurren las reacciones de los alquitranes, cuando estas terminan la pendiente disminuye hasta los 2264 segundos. Finalmente se presenta un comportamiento lineal debido a la reacción de desplazamiento de agua-gas la cual presenta un comportamiento insignificante debido a que a 875°C la reacción reversible empieza a actuar a bajas conversiones en el proceso. Sin embargo, esta reacción se contrarresta con la reacción hacia adelante. [115]

La distribución másica tiene el mismo efecto a 700, 800 y 900°C no obstante, se evidencia que a 900°C la cantidad de hidrógeno obtenido es superior en todos los escenarios en comparación con las otras temperaturas. Esto se debe a que el aumento de temperatura conduce a mayores rendimientos de gas con una reducción en las cantidades de carbón y alquitrán ya que se favorece el rompimiento de hidrocarburos y se mejora la reacción del carbonizado con vapor de agua [146]. De igual manera varias investigaciones apuntan a que la temperatura variable más importante del proceso de gasificación y su punto óptimo se encuentra entre 800-900°C [146] [147]

Por otro lado, las composiciones de los compuestos obtenidos de la pirólisis muestran una variación significativa en la producción de hidrógeno. Al igual que a 800°C, el aumento en la concentración de tolueno y carbón favorecen el hidrógeno mientras que al incrementar la concentración de naftaleno se disminuye en gran proporción el producto de interés. Adicionalmente, aunque las concentraciones de los compuestos gaseosos no influyen de manera significativa en la cantidad de hidrógeno obtenido se evidencia

variaciones en los tiempos de residencias, esto puede deberse a la reacción de desplazamiento de agua-gas.

En la tabla 48 se presentan las concentraciones más altas de hidrógeno en cada una de las figuras presentadas. Además, se evidencia que en la figura 28 se presentan las condiciones de operación que permiten obtener el valor más alto de hidrógeno para la gasificación a 900°C.

Tabla 48.

Composición más alta de hidrógeno para cada distribución másica a 900°C.

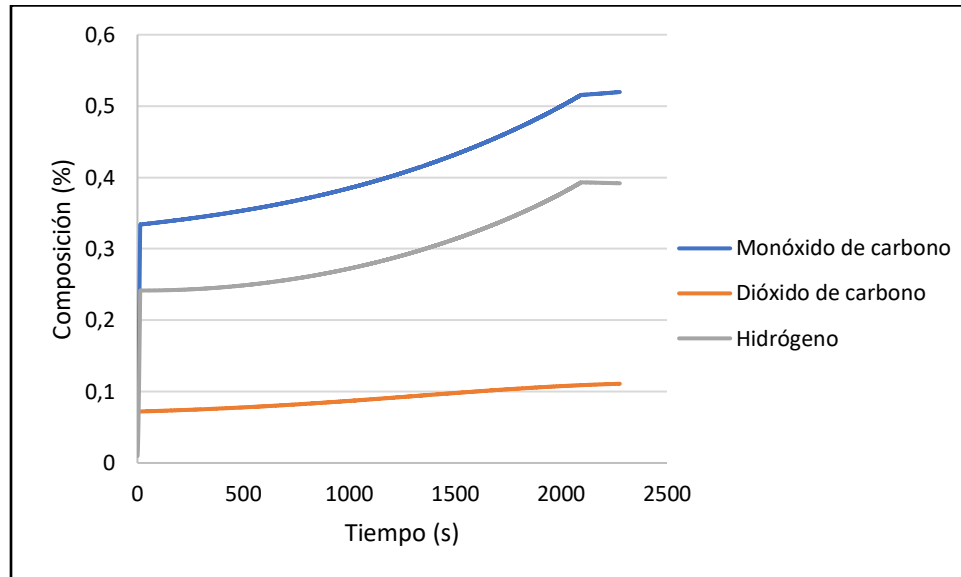
Figura	H₂ entrada	H₂ salida
Figura 32	0,0168	0,358
Figura 33	0,0168	0,3144
Figura 34	0,0096	0,3919

Nota. En la tabla se presenta el valor de hidrógeno más alto para cada una de las variaciones de distribución másica realizadas.

Finalmente, luego de analizar las variaciones para cada uno de los parámetros definidos se identificaron las condiciones a las cuales se obtiene una mayor cantidad de hidrógeno. Estas condiciones son: 900°C, 51% de alquitrán, 33% de carbonizado, 16% de gas y composiciones de 40.8% de tolueno, 10,2% de naftaleno, 25,41% de carbón, 6,88% CO, 7.2% de CO₂ y 0,96% H₂. De esta manera se obtiene una concentración de hidrógeno del 39,19% en 2462 segundos.

Figura 35.

Productos obtenidos del proceso de gasificación a 900°C



Nota. En la figura se muestra la variación de la composición de los productos obtenidos a 900°C.

En la figura 35 se presenta la concentración de los productos obtenidos del proceso de gasificación con vapor de agua a 900°C. Se evidencia una mayor producción de monóxido de carbono debido a que por relación estequiométrica este compuesto se ve favorecido en las reacciones de carbonizado y de los alquitranes, además su consumo por la reacción de desplazamiento de agua-gas es muy bajo. Este comportamiento concuerda con la investigación realizada por Mendoza, quien reporta que a bajas presiones (1 bar) el incremento de temperatura de 600°C a 950°C genera un aumento en la fracción molar del monóxido de carbono, obteniendo el valor más alto a 950°C [149].

Adicionalmente la concentración de dióxido de carbono presentó cambios insignificantes a lo largo del proceso de gasificación, esto se debe a que la reacción de desplazamiento de agua-gas presenta rendimientos bajos a las condiciones de operación del proceso. Estos resultados son similares a los presentados en las investigaciones de Franco et al. [146], Wang [120] y Kriengsak [150] donde se reportan los mismos comportamientos para los productos obtenidos.

5. CONCLUSIONES

A continuación se presentan las conclusiones del trabajo desarrollado

Identificar las características fisicoquímicas tales como distribución másica, composición, área superficial y densidad de los productos obtenidos de la pirólisis de diferentes biomásas y a diferentes temperaturas permite analizar la manera en que estas condiciones de operación afectan los productos obtenidos. Se estableció que el factor más determinante en la gasificación es la temperatura debido a que esta influye directamente en la cinética de reacción y delimita la conversión de reactivos a productos. Seguido de este, el segundo factor más influyente es la distribución másica porque condiciona la cantidad de reactivo presente en el proceso. Siendo así, mayores cantidades de alquitrán y carbonizado favorecen la producción de hidrógeno.

Se realizó la búsqueda bibliográfica de las características fisicoquímicas para las biomásas seleccionadas y se identificaron comportamientos similares en la fracción sólida, líquida y gaseosa, por lo cual se logró hacer la selección de rangos de operación que abarcan el 60-100% de los resultados recolectados y que adicionalmente se utilizaron como datos iniciales en el proceso de gasificación propuesto en este trabajo. Adicionalmente se determinó que la biomasa más favorable para el proceso de gasificación según sus características fisicoquímicas es la madera, ya que presenta un bajo porcentaje de humedad y de cenizas y el porcentaje más alto de material volátil.

El proceso de gasificación se caracteriza por presentar múltiples reacciones, sin embargo teniendo en cuenta que este trabajo no contempla el uso de catalizadores, considera presión atmosférica y un rango de temperatura entre 700-900°C se seleccionaron las reacciones de gasificación con vapor, desplazamiento de agua-gas y craqueo térmico de tolueno y naftaleno debido a que se ajustan a las condiciones establecidas. Adicionalmente las cinéticas de reacción establecidas para el proceso siguen el modelo de ley de potencias dado que según la literatura permiten una buena aproximación, funciona para un rango de temperaturas amplio y no requieren de datos experimentales tales como longitud de poro y densidad real. Los parámetros cinéticos se seleccionan teniendo en cuenta el modelo de cinética establecido.

Al analizar los resultados obtenidos se evidencia que la mejor condición para la producción de hidrógeno se da a una temperatura de 900°C con 33% de carbonizado, 51% de alquitrán y 16% de gas. Con concentraciones de 43% de CO, 45% de CO₂, 6% de H₂, 6% de CH₄, 80% de tolueno, 20% de naftaleno y 77% de carbón presente en el carbonizado. De esta manera se obtiene una mezcla de gases con una composición de hidrógeno de 39,19% en 2462 segundos.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] International Energy Agency, “The Future of Hydrogen,” 2019. [En Línea]. Disponible: <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>. [Acceso: Feb. 11, 2021]
- [2] M. D. L. Ángeles, C. U. Patagónico, C. Rivadavia, and P. G. Lladser, “Crisis Energética Mundial,” *Col. Univ. Patagónico*, pp. 1–5, 2005, [En Línea]. Disponible: <http://www2.ib.edu.ar/becaib/bib2006/trabajos/isgro.pdf>. [Acceso: Feb. 11, 2021]
- [3] J. R. Morante, T. Andreu, G. García, J. Guilera, A. Tarancón, and M. Torrell, *Hidrogeno vector energético de una economía descarbonizada*. 2020. [En Línea]. Disponible: https://www.naturgy.com/el_hidrogeno_renovable_puede_ser_competitivo_a_partir_de_2030_si_se_impulsan_politicas_ade cuadas_para_incentivar_la_inversion. [Acceso: Feb. 11, 2021]
- [4] S. Flowers, “Future energy – green hydrogen,” *Woo*, 2020. [En Línea]. Disponible: <https://www.woodmac.com/news/the-edge/future-energy-green-hydrogen/>. [Acceso: Feb. 11, 2021]
- [5] L. Torres Pérez, C., & Quintero Lopez, “Análisis de residuos sólidos de palma africana, como alternativa de aprovechamiento de energías renovables en el departamento del Cesar,” *Ing. USBMed*, vol. 10, no. 1, pp. 8–18, 2019, doi: <https://doi.org/10.21500/20275846.3662>. [Acceso: Feb. 12, 2021]
- [6] Ministerio de Minas y Energía, *Potencial energético departamental de la biomasa residual*. 2007. [En Línea]. Disponible: https://www1.upme.gov.co/siame/Documents/Atlas-Biomasa/Anexo_E_Potencial_energetico_departamental.pdf. [Acceso: Feb. 12, 2021]
- [7] Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico (MITERD), *Hoja de ruta del hidrogeno: una apuesta por el hidrógeno renovable*. Madrid, 2020. [En Línea]. Disponible: https://energia.gob.es/es-es/Novedades/Documents/hoja_de_ruta_del_hidrogeno.pdf. [Acceso: Feb. 12, 2021]
- [8] National Geographic, “Ventajas e inconvenientes del hidrógeno como combustible alternativo,” España, Dec. 2019. [En Línea]. Disponible: https://www.nationalgeographic.com.es/ciencia/ventajas-e-inconvenientes-hidrogeno-como-combustible-alternativo_14897. [Acceso: Feb. 12, 2021]
- [9] M. Ortiz, “Reducción de las emisiones de CO2 en vehículos de transporte: combustibles alternativos,” *Energía Minas Rev. Prof. Técnica y Cult. los Ing. Técnicos Minas*, no. 8, pp. 28–33, 2010, [En línea]. Disponible: <http://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=3395287>. [Acceso: Feb. 12, 2021]
- [10] M. Fábrega Ramos, *Hidrógeno: Aplicación en motores de combustión interna*, tesis pre. Facultad de Náutica de Barcelona, Universitat Politècnica de Catalunya,

- Barcelona, España, 2009.
- [11] D. J. Copa Ortega, *Economía del hidrógeno hasta 2030*, tesis pre. Facultad de Ingeniería, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, España, 2020.
- [12] Linde Engineering, "Industrial Hydrogen Production & Technology," 2007. [En línea]. Disponible: https://www.hzg.de/imperia/md/content/gkss/institut_fuer_werkstoffforschung/wtn/h2-speicher/funchy/funchy-2007/5_linde_wawrzinek_funchy-2007.pdf. [Acceso: Feb. 13, 2021]
- [13] Monge Romero I. C, "Hidrógeno: Combustible del futuro," Univ. Mil. Nueva Granada, pp. 1–48, 2020, <https://doi.org/10.18359/fwp.5075>
- [14] F. L. Jiménez Sáez, *Evaluación técnica y económica del uso de hidrógeno verde en aplicaciones para la industria y desplazamiento de combustible fósil*, tesis pre. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Santiago de Chile, Chile, 2020.
- [15] J. I. Linares and B. Moratilla, *Hidrogeno y la energia - el*. Madrid, 2007. [En Línea]. Disponible: <http://web.upcomillas.es/catedras/crm/descargas/2006-2007/LibroH2-WEB.pdf>. [Acceso: Feb. 13, 2021]
- [16] M. Klug, "Pirólisis, un proceso para derretir la biomasa," vol. 26, pp. 1–4, 2012, [En línea]. Disponible: <http://revistas.pucp.edu.pe/index.php/quimica/article/view/5547/5543>. [Acceso: Feb. 13, 2021]
- [17] C. A. Angarita, *Estimación del Modelo Cinético de la Pirolysis de Cascarilla de Café a partir de un Análisis Termogravimétrico*, tesis pre. Facultad de Ingeniería, Universidad de Los Andes. Bogotá, Colombia. 2016
- [18] M. del P. González Vázquez, *Gasificación de biomasa para la producción de gas de síntesis: efecto de las variables de operación y modelización del proceso*, tesis doc. Facultad de Ingenierías, Universidad de Oviedo. Oviedo, España. 2018.
- [19] X. Q. Zhen Fang, Richard L. Smith, Jr., *Production of Hydrogen from Renewable Resources*, vol. 5. 2015. [En línea]. Disponible: http://link.springer.com/10.1007/978-94-017-7330-0_4 <http://link.springer.com/10.1007/978-94-017-7330-0>. [Acceso: Feb. 14, 2021]
- [20] P. Sotelo, "Producción de bioH₂ por fermentación oscura a partir de pañales desechables usados," p. 194, 2017, [En línea]. Disponible: http://zaloamati.azc.uam.mx/bitstream/handle/11191/5719/Produccion_BioH2_por_fermentacion_2017_Sotelo_DCIA.pdf?sequence=1. [Acceso: Feb. 15, 2021]
- [21] C. Augusto Estrada and A. Zapata Meneses, "Gasificación De Biomasa Para Producción De Combustibles De Bajo Poder Calorífico Y Su Utilización En Generación De Potencia Y Calor.," *Scientia et Technica*, vol. 2, no. 25, pp. 155–159, 2004, doi: 10.22517/23447214.7229. [Acceso: Feb. 15, 2021]

- [22] A. Gallardo, *Diseño del proceso de gasificación para los combustibles sólidos recuperados procedentes de una planta de tratamiento mecánico biológico*, tesis mas. Facultad de Eficiencia Energética y Sostenibilidad, Escuela superior de tecnología y ciencias experimentales Universidad Jaime I. Castellón de la Plana, España. 2019.
- [23] L. Carrasco, *Diseño y construcción de un gasificador de lecho fijo para la producción de gas de síntesis*, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Callao. Bellavista Callao, Perú. 2015.
- [24] L. E. Mendoza G., *Pirólisis de biosólidos en horno rotatorio*, tesis doc. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia. 2016.
- [25] L. E. G. Fernandez, *Obtención de gas combustible a partir de la gasificación de biomasa en un reactor de lecho fijo*, tesis mag. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia. 2011.
- [26] S. Rincón, a. Gómez, and W. Klose, *Gasificación de biomasa residual de procesamiento agroindustrial*. 2011. [En Línea]. Disponible: <http://www.unikassel.de/upress/online/frei/978-3-89958-950-4.volltext.frei.pdf>
- [27] C. Martínez De León and A. Gómez Barea, *Estudio tecno-económico de una planta de gasificación de residuos sólidos urbanos para aplicaciones de caldera y motor*, tesis pre. Facultad de Ingenierías, Universidad de Sevilla. Sevilla, España. 2016.
- [28] P. N. B. Alvarado and V. V. Durán, *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*, Facultad de Ingeniería, Fundación Universidad de America. Bogotá, Colombia. 2018.
- [29] M. L. N. Lobos, *Pirólisis catalítica de materiales celulósicos para la obtención de compuestos de alto valor agregado*, tesis doc. Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur. Buenos Aires, Argentina. 2015.
- [30] Y. A. Lenis, *Generación de gas de síntesis de alto contenido de hidrógeno mediante gasificación de biomasa acoplada a energía solar térmica por concentración*, tesis doc. Facultad de Ingenierías, Universidad del Norte. Barranquilla, Colombia. 2018.
- [31] L. R. Arteaga-Pérez, L. E., Casas-Ledón, Y., Cabrera- Hernández, J., & Machín, "Gasificación de biomasa para la producción sostenible de energía. Revisión de las tecnologías y barreras para su aplicación.," Universidad de Pamplona, 2015. [En Línea]. Disponible: http://revistas.unipamplona.edu.co/ojs_viceinves/index.php/RCTA/article/view/3923. [Acceso: Feb. 15, 2021]
- [32] F. M. Montesino, *Diseño de un reactor de gasificación de corriente ascendente, a escala de laboratorio*, tesis mas. Facultad geología-mecánica, Universidad de Pinar del Rio. Pinar del Rio, Cuba. 2010.
- [33] A. Relaño Pastor and J. Hidalgo García, *Simulación de gasificación de biomasa en*

- lecho fluidizado burbujeante*, tesis pre. Facultad de Ingeniería térmica y de fluidos, Universidad carlos III de Madrid. Madrid, España.2013.
- [34] Jesus Gomez Hernandez, *Modelo no isotérmico de gasificadores de lecho fluidizado*, tesis pre. Facultad de Ingeniería térmica y de fluidos, Universidad carlos III de Madrid. Madrid, España. 2010.
- [35] F. J. Nava-García and X. R. Doldán-García, “Energy crops,” *Agricultura, sociedad y desarrollo*, vol. 11, no. 1. 2014, [En línea]. Disponible: http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1870-54722014000100002. [Acceso: Feb. 20, 2021]
- [36] Y. A. Vargas Corredor and L. I. Pérez Pérez, “Aprovechamiento de residuos agroindustriales en el mejoramiento de la calidad del ambiente,” *Rev. Fac. Ciencias Básicas*, vol. V, no. 1, pp. 59–72, 2018,. doi: 10.18359/rfcb.3108.
- [37] E. A. Reyes Aguilera, “Producción de biogas a partir de Biomasa,” *Rev. Científica FAREM-Estelí*, no. 17, pp. 11–22, 2016, doi: 10.5377/farem.v0i17.2610.
- [38] L. A. Q. López, *Evaluación de potencial energético de los residuos sólidos agroindustriales del proceso de extracción de aceite de palma africana como alternativa energética para el reemplazo de la leña en la zona norte del departamento del Cesar*, tesis mag. Facultad de Ciencias Contables Económicas y Administrativas Universidad de Manizales. Manizales, Colombia. 2017.
- [39] D. M. Mosquera Mosquera, “Análisis termogravimétrico de la cascarilla de arroz para la estimación del modelo cinético del proceso de gasificación y pirólisis,” tesis pre. Facultad de Ingenierías, Universidad de Los Andes. Bogotá, Colombia. 2016.
- [40] R. J. M. Gómez, J. M. J. Beltrán, R. de J. B. Pájaro, J. L. Cabrera, and D. A. R. Madera, “Congreso Internacional De Energías Renovables CIERG - III Versión,” *Congreso Internacional De Energías Renovables CIERG*, p. 378, 2017. [En línea]. Disponible: <https://repositorio.sena.edu.co/handle/11404/4850>. [Acceso: Feb. 21, 2021]
- [41] W. F. Quirino, A. T. Do Vale, A. P. A. De Andrade, V. L. S. Abreu, and A. C. D. S. Azevedo, “Poder Calorífico Da Madeira E De Materiais Ligno-Celulósicos,” *Rev. da Madeira*, vol. 89, pp. 100–106, 2005, [En línea]. Disponible: <https://www.lippel.com.br/dados/download/05-05-2014-10-46poder-calorifico-da-madeira-e-de-materiais-ligno-celulosicos.pdf>. [Acceso: Feb. 21, 2021]
- [42] A. Gómez, W. Klose, and S. Rincón, *Pirólisis de Biomasa: Cuesco de palma de aceite*. Kassel, 2008. [En línea]. Disponible: <http://www.uni-kassel.de/upress/online/frei/978-3-89958-457-8.volltext.frei.pdf>. [Acceso: Feb. 21, 2021]
- [43] FEDAPAL, “Usos industriales de los aceites de palma y coco.,” *Rev. Palmas*, vol. 8, no. 4, pp. 13–21, 1987, [En línea]. Disponible: <https://publicaciones.fedepalma.org/index.php/palmas/article/view/174>. [Acceso: Feb. 22, 2021]

- [44] J. F. Pérez, R. Barrera, G. Ramírez, J. Pérez, R. & Barrera, and G. Ramírez, "INTEGRACIÓN DE PLANTACIONES FORESTALES COMERCIALES COLOMBIANAS EN CONCEPTOS DE BIORREFINERÍA TERMOQUÍMICA: UNA REVISIÓN," *Forestal*, vol. 18, no. 182, pp. 273–294, 2015, doi: 10.14483/udistrital.jour.colomb.for.2015.2.a07.
- [45] J. Waluyo, I. G. B. N. Makertihartha, and H. Susanto, "Pyrolysis with intermediate heating rate of palm kernel shells: Effect temperature and catalyst on product distribution," *AIP Conf. Proc.*, vol. 1977, no. June, 2018, doi: 10.1063/1.5042882.
- [46] S. J. Kim, S. H. Jung, and J. S. Kim, "Fast pyrolysis of palm kernel shells: Influence of operation parameters on the bio-oil yield and the yield of phenol and phenolic compounds," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 23, pp. 9294–9300, 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2010.06.110.
- [47] R. Millán, L. María, C. Domínguez, M. Alejandra, S. Vargas, and F. Emiro, "Effect of temperature on energy potential of pyrolysis products from oil palm shells," *Tecnura*, vol. 20, no. 48, pp. 89–99, 2016, doi: 10.14483/udistrital.jour.tecnura.2016.2.a06.
- [48] A. A. Rahman, F. Sulaiman, and N. Abdullah, "Influence of washing medium pre-treatment on pyrolysis yields and product characteristics of palm kernel shell," *J. Phys. Sci.*, vol. 27, no. 1, pp. 53–75, 2016.
- [49] M. Asadullah, N. S. Ab Rasid, S. A. S. A. Kadir, and A. Azdarpour, "Production and detailed characterization of bio-oil from fast pyrolysis of palm kernel shell," *Biomass and Bioenergy*, vol. 59, pp. 316–324, 2013, doi: 10.1016/j.biombioe.2013.08.037.
- [50] D. F. Flórez Ramos, J. Barco Burgos, and S. L. Rincón Prat, "Análisis comparativo de la carbonización de cuesco de palma de aceite en reactores de lecho fijo," *Rev. Tecnura*, vol. 20, no. 49, p. 45, 2016, doi: 10.14483/udistrital.jour.tecnura.2016.3.a03.
- [51] G. Chang *et al.*, "The lignin pyrolysis composition and pyrolysis products of palm kernel shell, wheat straw, and pine sawdust," *Energy Convers. Manag.*, vol. 124, pp. 587–597, 2016, doi: 10.1016/j.enconman.2016.07.038.
- [52] J. O. Ogunkanmi, D. M. Kulla, N. O. Omisanya, M. Sumaila, D. O. Obada, and D. Dodoo-Arhin, "Extraction of bio-oil during pyrolysis of locally sourced palm kernel shells: Effect of process parameters," *Case Stud. Therm. Eng.*, vol. 12, no. July, pp. 711–716, 2018, doi: 10.1016/j.csite.2018.09.003.
- [53] P. Wang, J. Zhang, Q. Shao, and G. Wang, "Physicochemical properties evolution of chars from palm kernel shell pyrolysis," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 133, no. 3, pp. 1271–1280, 2018, doi: 10.1007/s10973-018-7185-z.
- [54] Z. Ma *et al.*, "Evolution of the chemical composition, functional group, pore structure and crystallographic structure of bio-char from palm kernel shell pyrolysis under different temperatures," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 127, pp. 350–359, 2017, doi: 10.1016/j.jaap.2017.07.015.

- [55] H. Wang, G. Chang, P. Qi, X. Li, and Q. Guo, "Preparation of Aromatic Hydrocarbons from Catalytic Pyrolysis of Microalgae/Palm Kernel Shell Using PKS Biochar-Based Catalysts," *Energy and Fuels*, vol. 33, no. 1, pp. 379–388, 2019, doi: 10.1021/acs.energyfuels.8b03590.
- [56] G. Marrugo, C. F. Valdés, and F. Chejne, "Biochar Gasification: An Experimental Study on Colombian Agroindustrial Biomass Residues in a Fluidized Bed," *Energy and Fuels*, vol. 31, no. 9, pp. 9408–9421, 2017, doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b00665.
- [57] G. D. Clavijo Ortiz, *Formulación del modelo teórico del proceso de gasificación de biomasa de un reactor de lecho fijo*, tesis pre. Facultad de Ingenierías, Universidad Francisco de Paula Santander Ocaña. Ocaña, Colombia. 2012.
- [58] S. Ortiz Ruiz, *Estimation of biofuels produced by pyrolysis of coffee husk*, tesis pre. Facultad de Ingenierías, Universidad de los Andes. Bogotá, Colombia. 2018.
- [59] Federación Nacional de Cafeteros de Colombia, "Estadísticas cafeteras," 2020. [En línea]. Disponible: <https://federaciondecafeteros.org/wp/estadisticas-cafeteras/>. [Acceso: Feb. 22, 2021]
- [60] C. Setter, F. T. M. Silva, M. R. Assis, C. H. Ataíde, P. F. Trugilho, and T. J. P. Oliveira, "Slow pyrolysis of coffee husk briquettes: Characterization of the solid and liquid fractions," *Fuel*, vol. 261, no. September 2019, 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2019.116420.
- [61] J. A. Menéndez, A. Domínguez, Y. Fernández, and J. J. Pis, "Evidence of self-gasification during the microwave-induced pyrolysis of coffee hulls," *Energy and Fuels*, vol. 21, no. 1, pp. 373–378, 2007, doi: 10.1021/ef060331i.
- [62] C. Setter, F. A. Borges, C. R. Cardoso, R. F. Mendes, and T. J. P. Oliveira, "Energy quality of pellets produced from coffee residue: Characterization of the products obtained via slow pyrolysis," *Ind. Crops Prod.*, vol. 154, no. June, p. 112731, 2020, doi: 10.1016/j.indcrop.2020.112731.
- [63] A. Sánchez, *Diseño de una planta de gasificación con cogeneración para el aprovechamiento energético de la cascarilla de arroz en un proceso industrial*, tesis pre. Facultad de Ingeniería, Universidad Politécnica de Madrid. Madrid, España. 2017.
- [64] C. A. P. López, *Estimación de gases combustibles producidos por gasificación adiabática y pirolisis de la cascarilla de arroz caracterizada*, tesis pre. Facultad de Ingeniería, Universidad de Los Andes. Bogotá, Colombia. 2012.
- [65] Fedearroz, "Producción de arroz," 2019. [En línea]. Disponible: <http://www.fedearroz.com.co/new/index.php#>. [Acceso: Mar. 15, 2021]
- [66] A. Prada - Matiz and C. Cortés Castillo, "La descomposición térmica de la cascarilla de arroz: Una alternativa de aprovechamiento integral," *Orinoquía*, vol. 14, no. 2, pp. 155–170, 2010. <http://www.scielo.org.co/pdf/rori/v14s1/v14s1a13.pdf>
- [67] B. Biswas, N. Pandey, Y. Bisht, R. Singh, J. Kumar, and T. Bhaskar, "Pyrolysis of

- agricultural biomass residues: Comparative study of corn cob, wheat straw, rice straw and rice husk,” *Bioresour. Technol.*, vol. 237, pp. 57–63, 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2017.02.046.
- [68] M. Fang, L. Yang, G. Chen, Z. Shi, Z. Luo, and K. Cen, “Experimental study on rice husk combustion in a circulating fluidized bed,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 85, no. 11, pp. 1273–1282, 2004, doi: 10.1016/j.fuproc.2003.08.002.
- [69] M. S. Abu Bakar and J. O. Titiloye, “Catalytic pyrolysis of rice husk for bio-oil production,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 103, pp. 362–368, 2013, doi: 10.1016/j.jaap.2012.09.005.
- [70] H. S. Heo *et al.*, “Fast pyrolysis of rice husk under different reaction conditions,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 16, no. 1, pp. 27–31, 2010, doi: 10.1016/j.jiec.2010.01.026.
- [71] J. Alvarez, G. Lopez, M. Amutio, J. Bilbao, and M. Olazar, “Bio-oil production from rice husk fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor,” *Fuel*, vol. 128, pp. 162–169, 2014, doi: 10.1016/j.fuel.2014.02.074.
- [72] P. T. Williams and N. Nugranad, “Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks,” *Energy*, vol. 25, no. 6, pp. 493–513, 2000, doi: 10.1016/S0360-5442(00)00009-8.
- [73] D. Mohan, C. U. Pittman, and S. Philip, “Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review Dinesh,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 62, no. 4, pp. 848–889, 2017.
- [74] D. O’Connor *et al.*, “Sulfur-modified rice husk biochar: A green method for the remediation of mercury contaminated soil,” *Sci. Total Environ.*, vol. 621, pp. 819–826, 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.11.213.
- [75] F. F. Severo *et al.*, “Chemical and physical characterization of rice husk biochar and ashes and their iron adsorption capacity,” *SN Appl. Sci.*, vol. 2, no. 7, pp. 1–9, 2020, doi: 10.1007/s42452-020-3088-2.
- [76] J. Alvarez, G. Lopez, M. Amutio, J. Bilbao, and M. Olazar, “Physical Activation of Rice Husk Pyrolysis Char for the Production of High Surface Area Activated Carbons,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 54, no. 29, pp. 7241–7250, 2015, doi: 10.1021/acs.iecr.5b01589.
- [77] S. Castro, *Estimación De Los Gases Combustibles Producto De La Gasificación Del Bagazo De Caña De Azúcar Y De La Cascarella De Café Usando Oxígeno Y Oxígeno Vapor Como Agente Oxidante*, tesis pre. Facultad de Ingeniería, Universidad de los Andes. Bogotá, Colombia. 2011.
- [78] A. K. Varma and P. Mondal, “Pyrolysis of sugarcane bagasse in semi batch reactor: Effects of process parameters on product yields and characterization of products,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 95, pp. 704–717, 2017, doi: 10.1016/j.indcrop.2016.11.039.
- [79] P. R. Bonelli, E. L. Buonomo, and A. L. Cukierman, “Pyrolysis of sugarcane bagasse and co-pyrolysis with an Argentinean subbituminous coal,” *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.*, vol. 29, no. 8, pp. 731–740, 2007, doi:

10.1080/00908310500281247.

- [80] M. Asadullah *et al.*, "Production of bio-oil from fixed bed pyrolysis of bagasse," *Fuel*, vol. 86, no. 16, pp. 2514–2520, 2007, doi: 10.1016/j.fuel.2007.02.007.
- [81] A. Dewangan, D. Pradhan, and R. K. Singh, "Co-pyrolysis of sugarcane bagasse and low-density polyethylene: Influence of plastic on pyrolysis product yield," *Fuel*, vol. 185, pp. 508–516, 2016, doi: 10.1016/j.fuel.2016.08.011.
- [82] M. Garca-Pèrez, A. Chaala, and C. Roy, "Vacuum pyrolysis of sugarcane bagasse," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 65, no. 2, pp. 111–136, 2002, doi: 10.1016/S0165-2370(01)00184-X.
- [83] W. T. Tsai, M. K. Lee, and Y. M. Chang, "Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 76, no. 1–2, pp. 230–237, 2006, doi: 10.1016/j.jaap.2005.11.007.
- [84] Q. Sohaib, A. Muhammad, and M. Younas, "Fast pyrolysis of sugarcane bagasse: Effect of pyrolysis conditions on final product distribution and properties," *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.*, vol. 39, no. 2, pp. 184–190, 2017, doi: 10.1080/15567036.2016.1212292.
- [85] C. Erlich, E. Björnbom, D. Bolado, M. Giner, and T. H. Fransson, "Pyrolysis and gasification of pellets from sugar cane bagasse and wood," *Fuel*, vol. 85, no. 10–11, pp. 1535–1540, 2006, doi: 10.1016/j.fuel.2005.12.005.
- [86] Y. Lee *et al.*, "Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500°C," *Bioresour. Technol.*, vol. 148, pp. 196–201, 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2013.08.135.
- [87] M. Carrier, T. Hugo, J. Gorgens, and H. Knoetze, "Comparison of slow and vacuum pyrolysis of sugar cane bagasse," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 90, no. 1, pp. 18–26, 2011, doi: 10.1016/j.jaap.2010.10.001.
- [88] L. C. B. Fajardo and Y. A. O. Melo, *Análisis cinético de la pirólisis de biomasa*, tesis pre. Facultad de Ingenierías, Universidad de América. Bogotá, Colombia. 2018.
- [89] C. Polanco, "Comercialización de Madera en Colombia y sus Oportunidades," *Refocosta*, vol. 1, p. 67, 2007. <https://studylib.es/doc/5109338/comercialización-de-madera-en-colombia-y-sus-oportunidades>
- [90] A. Demirbas, "Pyrolysis of ground beech wood in irregular heating rate conditions," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 73, no. 1, pp. 39–43, 2005, doi: 10.1016/j.jaap.2004.04.002.
- [91] K. Zeng, D. Gauthier, R. Li, and G. Flamant, "Solar pyrolysis of beech wood: Effects of pyrolysis parameters on the product distribution and gas product composition," *Energy*, vol. 93, pp. 1648–1657, 2015, doi: 10.1016/j.energy.2015.10.008.
- [92] G. Haarlemmer, C. Guizani, S. Anouti, M. Déniel, A. Roubaud, and S. Valin, "Analysis and comparison of bio-oils obtained by hydrothermal liquefaction and fast pyrolysis of beech wood," *Fuel*, vol. 174, no. February, pp. 180–188, 2016, doi:

10.1016/j.fuel.2016.01.082.

- [93] Z. Liu, F. S. Zhang, and J. Wu, "Characterization and application of chars produced from pinewood pyrolysis and hydrothermal treatment," *Fuel*, vol. 89, no. 2, pp. 510–514, 2010, doi: 10.1016/j.fuel.2009.08.042.
- [94] E. B. M. Hassan, P. H. Steele, and L. Ingram, "Characterization of fast pyrolysis bio-oils produced from pretreated pine wood," *Appl. Biochem. Biotechnol.*, vol. 154, no. 1–3, pp. 182–192, 2009, doi: 10.1007/s12010-008-8445-3.
- [95] G. Yildiz, F. Ronsse, R. Venderbosch, R. van Duren, S. R. A. Kersten, and W. Prins, "Effect of biomass ash in catalytic fast pyrolysis of pine wood," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 168–169, pp. 203–211, 2015, doi: 10.1016/j.apcatb.2014.12.044.
- [96] Z. Wang, F. Wang, J. Cao, and J. Wang, "Pyrolysis of pine wood in a slowly heating fixed-bed reactor: Potassium carbonate versus calcium hydroxide as a catalyst," *Fuel Process. Technol.*, vol. 91, no. 8, pp. 942–950, 2010, doi: 10.1016/j.fuproc.2009.09.015.
- [97] K. Zeng, D. Gauthier, D. P. Minh, E. Weiss-Hortala, A. Nzihou, and G. Flamant, "Characterization of solar fuels obtained from beech wood solar pyrolysis," *Fuel*, vol. 188, pp. 285–293, 2017, doi: 10.1016/j.fuel.2016.10.036.
- [98] K. Zeng, D. P. Minh, D. Gauthier, E. Weiss-Hortala, A. Nzihou, and G. Flamant, "The effect of temperature and heating rate on char properties obtained from solar pyrolysis of beech wood," *Bioresour. Technol.*, vol. 182, pp. 114–119, 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2015.01.112.
- [99] J. Yu, L. Sun, C. Berruoco, B. Fidalgo, N. Paterson, and M. Millan, "Influence of temperature and particle size on structural characteristics of chars from Beechwood pyrolysis," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 130, no. August 2017, pp. 249–255, 2018, doi: 10.1016/j.jaap.2018.01.018.
- [100] O. Moreno, *Evaluación de la pirólisis de madera Pinnus leiophylla y Pinus pseudostrobus*, tesis mag. Facultad de Ingeniería en tecnología de la madera, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. San Nicolás de Hidalgo, Mexico. 2015.
- [101] L. B. Santos, M. V. Striebeck, M. S. Crespi, J. M. V. Capela, C. A. Ribeiro, and M. De Julio, "Energy evaluation of biochar obtained from the pyrolysis of pine pellets," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 126, no. 3, pp. 1879–1887, 2016, doi: 10.1007/s10973-016-5683-4.
- [102] X. Zhang *et al.*, "Application of biomass pyrolytic polygeneration by a moving bed: Characteristics of products and energy efficiency analysis," *Bioresour. Technol.*, vol. 254, no. January, pp. 130–138, 2018, doi: 10.1016/j.biortech.2018.01.083.
- [103] A. S. Pollard, M. R. Rover, and R. C. Brown, "Characterization of bio-oil recovered as stage fractions with unique chemical and physical properties," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 93, pp. 129–138, 2012, doi: 10.1016/j.jaap.2011.10.007.
- [104] A. Klein, "Gasification : An Alternative Process for Energy Recovery and Disposal

of Municipal Solid Wastes by Submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of,” *New York*, no. May, 2002.

- [105] E. M. A. Edreis and H. Yao, “Kinetic thermal behaviour and evaluation of physical structure of sugar cane bagasse char during non-isothermal steam gasification,” *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 5, no. 4, pp. 317–326, 2016, doi: 10.1016/j.jmrt.2016.03.006.
- [106] T. Imam and S. Capareda, “Characterization of bio-oil, syn-gas and bio-char from switchgrass pyrolysis at various temperatures,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 93, pp. 170–177, 2012, doi: 10.1016/j.jaap.2011.11.010.
- [107] C. A. E. Martínez, *Modelado unidimensional y multipartícula del proceso de gasificación de biomasa lignocelulósica en una planta industrial*, tesis doc. Facultad de Ingenierías, Universidad de Valladolid. Valladolid, España.2015.
- [108] M. del P. González Vázquez, *Gasificación de biomasa para la producción de gas de síntesis: efecto de las variables de operación y modelización del proceso*, tesis doc. Facultad de Ingenierías, Universidad de Oviedo. Oviedo, España. 2018.
- [109] A. Pajares Rojas, *Estudio cinético de la gasificación del char de pirolisis del serrín de pino en un reactor de spouted bed conico*, tesis mas. Facultad de ciencia y tecnología, Universidad de cantabria y la Universidad del país vasco/euskal herriko unibertsitatea. Santander, España. 2016.
- [110] S. Dasappa, P. J. Paul, H. S. Mukunda, and U. Shrinivasa, “Wood-char gasification: Experiments and analysis on single particles and packed beds,” *Symp. Combust.*, vol. 27, no. 1, pp. 1335–1342, 1998, doi: 10.1016/S0082-0784(98)80538-9.
- [111] and K. W. S. y k es J. Gadsby , C. N. Hinshelwood , F.R.S., “The kinetics of the reactions of the steam-carbon system,” *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.*, vol. 187, no. 1009, pp. 129–151, 1946, doi: 10.1098/rspa.1946.0071.
- [112] J. Yu and J. D. Smith, “Validation and application of a kinetic model for biomass gasification simulation and optimization in updraft gasifiers,” *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.*, vol. 125, pp. 214–226, 2018, doi: 10.1016/j.cep.2018.02.003.
- [113] J. Piña, *Simulación y Optimización de Reactores de Reformado de Metano con Vapor*, tesis doc. Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur. Bahia Blanca, Argentina. 2003.
- [114] A. K. Avetisov, J. R. Rostrup-Nielsen, V. L. Kuchaev, J. H. Bak Hansen, A. G. Zyskin, and E. N. Shapatina, “Steady-state kinetics and mechanism of methane reforming with steam and carbon dioxide over Ni catalyst,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 315, no. 2, pp. 155–162, 2010, doi: 10.1016/j.molcata.2009.06.013.
- [115] G. Garbarino, F. Pugliese, T. Cavattoni, G. Busca, and P. Costamagna, “A study on CO₂ methanation and steam methane reforming over commercial Ni/calcium aluminate catalysts,” *Energies*, vol. 13, no. 11, 2020, doi: 10.3390/en13112792.
- [116] S. Z. Abbas, V. Dupont, and T. Mahmud, “Kinetics study and modelling of steam methane reforming process over a NiO/Al₂O₃ catalyst in an adiabatic packed bed

- reactor,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 5, pp. 2889–2903, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.11.093.
- [117] A. Relaño Pastor and J. Hidalgo García, *Simulación de gasificación de biomasa en lecho fluidizado burbujeante*, tesis pre. Facultad de Ingeniería térmica y de fluidos, Universidad Carlos III de Madrid. Madrid, España.2013.
- [118] A. Gómez-Barea and P. Ollero, “An approximate method for solving gas-solid non-catalytic reactions,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 61, no. 11, pp. 3725–3735, 2006, doi: 10.1016/j.ces.2005.12.023.
- [119] M. Wolki, *Über die wahre Reaktionsgeschwindigkeit der Vergasung von Biomassepyrolysat mit Kohlendioxid und Wasserdampf*. Kassel, 2005.
- [120] Y. Wang and C. M. Kinoshita, “Kinetic model of biomass gasification,” *Sol. Energy*, vol. 51, no. 1, pp. 19–25, 1993, doi: 10.1016/0038-092X(93)90037-O.
- [121] C. D. Nilsson S, Gómez-Barea A, “Gasificación de char,” 2012, pp. 15–23. [En línea]. Disponible: <http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/20317/fichero/2.+GASIFICACIÓN+DE+CHAR.pdf>
- [122] M. Sakaguchi, A. P. Watkinson, and N. Ellis, “Steam gasification reactivity of char from rapid pyrolysis of bio-oil/char slurry,” *Fuel*, vol. 89, no. 10, pp. 3078–3084, 2010, doi: 10.1016/j.fuel.2010.05.007.
- [123] P. Basu, *Gasification Theory and Modeling of Gasifiers*, 2010. [En línea]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-374988-8.00005-2>
- [124] M. C. Hawley, M. Boyd, C. Anderson, and A. DeVera, “Gasification of wood char and effects of intraparticle transport,” *Fuel*, vol. 62, no. 2, pp. 213–216, 1983, doi: 10.1016/0016-2361(83)90201-6.
- [125] T. Kojima, P. Assavadakorn, and T. Furusawa, “Measurement and evaluation of gasification kinetics of sawdust char with steam in an experimental fluidized bed,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 36, no. 1–3, pp. 201–207, 1993, doi: 10.1016/0378-3820(93)90028-3.
- [126] F. Marquez-Montesinos, T. Cordero, J. Rodríguez-Mirasol, and J. J. Rodríguez, “CO₂ and steam gasification of a grapefruit skin char,” *Fuel*, vol. 81, no. 4, pp. 423–429, 2002, doi: 10.1016/S0016-2361(01)00174-0.
- [127] M. Barrio, B. Gøbel, H. Rimes, U. Henriksen, J. E. Hustad, and L. H. Sørensen, “Steam Gasification of Wood Char and the Effect of Hydrogen Inhibition on the Chemical Kinetics,” *Prog. Thermochem. Biomass Convers.*, pp. 32–46, 2008, doi: 10.1002/9780470694954.ch2.
- [128] S. Iwaszenko, N. Howaniec, and A. Smoliński, “Determination of random pore model parameters for underground coal gasification simulation,” *Energy*, vol. 166, pp. 972–978, 2019, doi: 10.1016/j.energy.2018.10.156.
- [129] N. E. Amadeo and M. A. Laborde, “Hydrogen production from the low-temperature

- water-gas shift reaction: Kinetics and simulation of the industrial reactor,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 20, no. 12, pp. 949–956, 1995, doi: 10.1016/0360-3199(94)00130-R.
- [130] F. Bustamante *et al.*, “Uncatalyzed and wall-catalyzed forward water-gas shift reaction kinetics,” *AIChE J.*, vol. 51, no. 5, pp. 1440–1454, 2005, doi: 10.1002/aic.10396.
- [131] F. Bustamante *et al.*, “High-Temperature Kinetics of the Homogeneous Reverse Water-Gas Shift Reaction,” *AIChE J.*, vol. 50, no. 5, pp. 1028–1041, 2004, doi: 10.1002/aic.10099.
- [132] W. M. Graven and F. J. Long, “Kinetics and Mechanisms of the two Opposing Reactions of the Equilibrium $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 76, no. 10, pp. 2602–2607, 1954, doi: 10.1021/ja01639a002.
- [133] G. L. Tingey, “Kinetics of the water-gas equilibrium reaction. I. The reaction of carbon dioxide with hydrogen,” *J. Phys. Chem.*, vol. 70, no. 5, pp. 1406–1412, 1966, doi: 10.1021/j100877a011.
- [134] R. Killmeyer *et al.*, “Water-Gas Shift Membrane Reactor Studies,” *Fuel*, no. 412, pp. 1–4, 2003, [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/229019292_Water-Gas_Shift_Membrane_Reactor_Studies.
- [135] J. Peña, P. Martínez, M. Cortés, N. Chirivi, and L. Mendoza Geney, “Uso energético de la biomasa a través del proceso de gasificación,” *Rev. Invest. (Guadalajara)*, vol. 10, no. 2, pp. 165–181, 2017, doi: 10.29097/2011-639x.89.
- [136] R. W. R. Zwart and B. J. Vreugdenhil, “Tar formation in pyrolysis and gasification,” no. June, p. 37, 2009, [En línea]. Disponible: https://www.researchgate.net/profile/Berend-Vreugdenhil/publication/264090579_Tar_formation_in_pyrolysis_and_gasification/links/00b7d53ce21cde1b7f000000/Tar-formation-in-pyrolysis-and-gasification.pdf.
- [137] G. Taralas, M. G. Kontominas, and X. Kakatsios, “Modeling the thermal destruction of toluene (C_7H_8) as tar-related species for fuel gas cleanup,” *Energy and Fuels*, vol. 17, no. 2, pp. 329–337, 2003, doi: 10.1021/ef0201533.
- [138] C. Font Palma, “Modelling of tar formation and evolution for biomass gasification: A review,” *Appl. Energy*, vol. 111, pp. 129–141, 2013, doi: 10.1016/j.apenergy.2013.04.082.
- [139] J. Andreas, “Mechanisms and kinetics of thermal reactions of aromatic hydrocarbons from pyrolysis of solid fuels,” *Appl. Catal.*, vol. 29, no. 2, pp. 311–326, 1987, doi: 10.1016/S0166-9834(00)82901-2.
- [140] A. Bula and G. Cujia, “Potencial obtención de gas de síntesis para la producción de metanol a partir de la gasificación de residuos de palma africana,” *Interciencia*, vol. 35, no. 2, pp. 106–112, 2010, [En línea]. Disponible: <https://www.redalyc.org/pdf/339/33913150005.pdf>.

- [141] R. V. Pindoria, I. N. Chatzakis, J. Y. Lim, A. A. Herod, D. R. Dugwell, and R. Kandiyoti, "Hydropyrolysis of sugar cane bagasse: Effect of sample configuration on bio-oil yields and structures from two bench-scale reactors," *Fuel*, vol. 78, no. 1, pp. 55–63, 1999, doi: 10.1016/S0016-2361(98)00102-1.
- [142] S. Chapra y R. Canale, *Métodos numéricos para ingenieros*, 5a. ed. México: mcgraw-Hill/Interamericana Editores, S.A.1369.
- [143] J. M. Benjumea Trigueros, *Modelos de simulación de una planta de oxidación supercrítica en régimen transitorio: aplicaciones al diseño de plantas*, tesis mag. Facultad de Ingenierías, Universidad de Sevilla, Sevilla, España. 2012.
- [144] Robert, "Fourth-Order Runge-Kutta Method," 2002. [En línea]. Disponible: <https://secure.math.ubc.ca/~israel/m215/runge/runge.html>.
- [145] J. O. Pérez, "Método de Runge-Kutta Cuarto Orden," *Univ. Politec. Cart.*, 2014, [En Línea]. Disponible: https://www.academia.edu/32133726/Método_de_Runge_Kutta_Cuarto_Orden.
- [146] C. Franco, F. Pinto, I. Gulyurtlu, and I. Cabrita, "The study of reactions influencing the biomass steam gasification process," *Fuel*, vol. 82, no. 7, pp. 835–842, 2003, doi: 10.1016/S0016-2361(02)00313-7.
- [147] P. Parthasarathy and K. S. Narayanan, "Hydrogen production from steam gasification of biomass: Influence of process parameters on hydrogen yield - A review," *Renew. Energy*, vol. 66, pp. 570–579, 2014, doi: 10.1016/j.renene.2013.12.025.
- [148] A. Molina and F. Mondragón, "Reactivity of coal gasification with steam and CO₂," *Fuel*, vol. 77, no. 15, pp. 1831–1839, 1998, doi: 10.1016/S0016-2361(98)00123-9.
- [149] J. M. Mendoza Fandiño, *Estudio y caracterización teórico-experimental del proceso de gasificación de biomasa residual con adición de vapor*, tesis doc. Facultad de Ingenierías, Universidad del Norte. Barranquilla, Colombia. 2015.
- [150] S. N. Kriengsak, R. Buczynski, J. Gmurczyk, and A. K. Gupta, "Hydrogen production by high-temperature steam gasification of biomass and coal," *Environ. Eng. Sci.*, vol. 26, no. 4, pp. 739–744, 2009, doi: 10.1089/ees.2008.0246.

ANEXO 1. RECOMENDACIONES

La cuantificación del hidrogeno brinda una aproximación del proceso experimental, para futuras investigaciones se recomienda plantear el proceso de forma práctica con el fin de comparar los resultados obtenidos de manera teórica en esta investigación.

Se recomienda el estudio de métodos de separación para la mezcla de gases obtenidos con el fin de obtener hidrógeno de alta pureza.

La reacción de desplazamiento de agua-gas brinda un aporte significativo en el proceso de gasificación es por esto que para obtener un mayor rendimiento de hidrógeno se recomienda considerar catalizadores que potencien esta reacción.

La gasificación depende de la temperatura a la que se lleve a cabo el proceso. Es por esta razón que se recomienda considerar un comportamiento no-isotérmico en futuras investigaciones, con el fin de evaluar el comportamiento de las reacciones endotérmicas y exotérmicas a lo largo de todo el proceso.