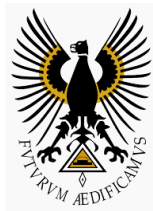


**MODELO CINETICO PARA EL PROCESO DE GASIFICACION DE
BRIQUETAS DE CARBON CON BIOMASA EN REACTOR DE LECHO FIJO**

MARCO ANTONIO ARDILA BARRAGAN



**UNIVERSIDAD PEDAGOGICA Y TECNOLOGICA DE COLOMBIA
FACULTAD DE INGENIERIA
DOCTORADO EN INGENIERIA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES
TUNJA
2019**

**MODELO CINETICO PARA EL PROCESO DE GASIFICACION DE
BRIQUETAS DE CARBON CON BIOMASA EN REACTOR DE LECHO FIJO**

MARCO ANTONIO ARDILA BARRAGAN

Tesis para optar al título de:

DOCTOR EN INGENIERIA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES

Director

ALFONSO LOPEZ DIAZ

Ingeniero Ph.D. en Metalurgia

Codirectora

SANDRA PATRICA PEREZ VELASQUEZ

Ingeniera Ph.D. en Ingeniería y Ciencia de los Materiales



**UNIVERSIDAD PEDAGOGICA Y TECNOLOGICA DE COLOMBIA
FACULTAD DE INGENIERIA
DOCTORADO EN INGENIERIA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES
TUNJA
2019**

Nota de aceptación:

Firma del presidente del jurado

Firma del jurado

Firma de jurado

Tunja, 30 de septiembre de 2019

*A mi Esposa María Amanda e hijos: Daniela Alexandra, Marco Antonio Jr., y
Vann Hallem.*

A mi nieta María José

A mis Padres, María del Carmen y José Noe (Q.E.P.D), y a mis hermanos.

A mis Estudiantes, futuro y esperanza de la humanidad.

*Motivos y razón de todo mi esfuerzo y superación,
con la bendición de Dios todo poderoso*

AGRADECIMIENTOS

El autor agradece el apoyo y colaboración de:

- **Doctor Alfonso López Díaz.** Director de esta investigación.
- **Doctor Carlos Francisco Valdés R.** Grupo de Investigación TAYEA, Facultad de Minas, Escuela de Procesos y Energía, Universidad Nacional de Colombia sede Medellín.
- **Doctor Brennan M. Pecha.** From National Renewable Energy Laboratory, operated by Alliance for Sustainable Energy, LLC, for the U.S. Department of Energy (DOE).
- **Doctor Jesús Emilio Camporredondo S.** Grupo de Investigación en Metalmecánica y Materiales Avanzados, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Coahuila en Monclova – México.
- **Doctora Marley Cecilia Vanegas Ch.** Grupo de Investigación en Fuentes No Convencionales de Energía y Gestión Eficiente de Energía – Facultad de Ingeniería, Universidad del Atlántico.
- **Doctor Jorge Eliecer Mariño M.** Grupo de Investigación Ingeniería Geológica. Escuela de Ingeniería Geológica, UPTC - Seccional Sogamoso.
- **Doctor Antonio Bula Silvera,** Departamento de Ingeniería Mecánica de la Universidad de Norte. Barranquilla.
- **Ph.D. Yaneth Pineda T.** Instituto para la Investigación e Innovación en Ciencia y Tecnología de Materiales – INCITEMA, UPTC.
- **M.Sc. María del Pilar Triviño R.** Grupo Interdisciplinario e Interinstitucional de Investigación en Carbones y Carboquímica de la UPTC.
- **M.Sc. Vann Hallem Ardila V.** Grupo de Investigación en Química y Tecnología de los Alimentos. Escuela de Ciencias Química – UPTC.
- **M.Sc. Eduardo Gil L.** Grupo Interdisciplinario e Interinstitucional de Investigación en Carbones y Carboquímica de la UPTC.

CONTENIDO GENERAL

	Pág.
INTRODUCCION	9
CAPITULO 1. MARCO TEORICO Y ESTADO DEL ARTE	10
CAPITULO 2. PROCEDIMIENTO METODOLOGICO Y EXPERIMENTAL	59
CAPITULO 3. RESULTADOS DE CARACTERIZACION Y GASIFICACIÓN	82
CAPITULO 4. RESULTADOS DEL MODELO CINETICO	127
CAPITULO 5. CONCLUSIONES	156

RESUMEN

El objetivo de la investigación consiste en estudiar y seleccionar de un modelo cinético del proceso de gasificación, en reactor de lecho fijo, de briquetas producidas a partir de mezclas de carbón de bajo rango con biomasa de plantas invasivas en cultivos agrícolas, y residuos vegetales postcosecha y postproceso. Para este fin se caracterizaron carbones de la provincia Centro de Boyacá, con el propósito de seleccionar el carbón que, de acuerdo con el estado del arte se ajuste más a las propiedades de los carbones usados en procesos de gasificación y cogasificación; como resultado se escogió un carbón subbituminoso tipo A. Las biomasas se seleccionaron bajo criterios de disponibilidad y procesos productivos predominantes en la región; en estos términos las muestras probadas fueron: *Chenopodium album* (cenizo), aserrín de eucalipto y semilla de guayaba.

Se fabricaron briquetas con tres tipos de mezcla carbón-biomasa vegetal: de plantas invasivas en cultivos agrícolas, de residuos postcosecha y de residuos postproceso, en proporción másica de 3:1, aglomeradas con parafina; se caracterizaron mediante análisis próximos, elementales y tecnológicos, para determinar las propiedades fisicoquímicas, necesarias para determinar los rendimientos del proceso de gasificación.

Las pruebas de gasificación se realizaron en dos fases; en la primera, con briquetas en un microgasificador de lecho fijo a nivel de laboratorio, inyectando aire al 50% como agente gasificador, para analizar la factibilidad del proceso e identificar variables y parámetros de referencia; se observaron características particulares del proceso de pirólisis a 523 °C, de combustión incompleta y de la posible producción de gases combustibles en el reactor. En la segunda fase, pruebas se realizaron con muestras de briquetas y diferentes agentes gasificadores (aire, CO₂ y vapor de agua), bajo condiciones de lecho fijo en un analizador termogravimétrico, con el fin de obtener información diferencial de tiempo, temperatura y gasto de masa registrada en el TGA, para hacer el análisis termodinámico y cinético del proceso. El balance de masa y energía se efectuó a partir de las eficiencias de: conversión de carbono (E_{cc}), producción de gas (Y_g), y Valor Calorífico Alto del gas (VCA_g) y eficiencia térmica (E_{th}). La composición del syngas obtenido experimentalmente, se analizó con respecto a las composiciones de equilibrio del sistema, obtenidas por simulación del proceso en HSC. se concluye también que, técnicamente es factible la obtención de gas de síntesis, a mayores escalas de producción, utilizando briquetas en gasificadores de lecho fijo para lograr alta homogeneidad en el flujo y la composición de la carga.

Finalmente, se determinaron los valores de los parámetros cinéticos de la ecuación de Arrhenius: Energía de activación (E_a), Factor pre-exponencial de Arrhenius (A) y la relación de conversión de

masa (α), para calcular la constante cinética (k) y la velocidad de reacción del proceso de gasificación. Se establece que, solamente los modelos de difusión unidimensional y tridimensional de simetría esférica, cumplen con las condiciones necesarias para calcular la velocidad de reacción del proceso; esto se asume teniendo en cuenta que la reacción gas-sólido tiene lugar en un lecho fijo, donde las partículas estáticas de un combustible sólido están expuestas al flujo unidireccional de un agente gasificador (gas), donde la difusión a través de la masa depende a la presión y concentración del gas, las cuales son variables no controladas para las condiciones de operación.

INTRODUCCION

Los combustibles, a excepción del hidrógeno, durante la combustión producen NO_x, SO_x y CO₂ entre otras especies contaminantes, dependiendo de su composición química y del ambiente de reacción; los cuales, por sus implicaciones sobre la sostenibilidad ambiental y la salud pública, representan un problema persistente a nivel mundial. Dentro de este contexto y, teniendo en cuenta que en Colombia existen grandes reservas de recursos carboníferos y diversidad de biomásas, se suma al compromiso global para enfrentar el cambio climático, reduciendo emisiones de CO₂, implementando estrategias para optimizar: eficiencia energética, transferencia tecnológica y sustitución de combustibles en los sectores industrial, residencial y comercial.

En tal sentido se ha desarrollado esta investigación, para aportar nuevo conocimiento en el campo de la sostenibilidad energética, a partir del uso racional y eficiente de los recursos, mediante el estudio y selección de un modelo cinético del proceso de gasificación en reactor de lecho fijo, de briquetas producidas a partir de mezclas de carbón de bajo rango con biomasa de plantas invasivas en cultivos agrícolas, y residuos vegetales postcosecha y postproceso. Con el fin de lograr este objetivo, se simuló las curvas de composición de equilibrio del proceso de gasificación y cogasificación, y se realizaron pruebas experimentales con muestras de muestras aglomeradas de carbón, biomasa y mezclas carbón-biomasa; los materiales probados fueron: carbón mineral subituminoso de tipo A, y biomásas vegetales de *Chenopodium album*, Aserrín de eucalipto y semilla de guayaba (caracterizados bajo normas ASTM), aglomerados con parafina.

Las pruebas de gasificación se llevaron a cabo en un analizador termogravimétrico, con el fin de obtener información diferencial para hacer los estudios y análisis termodinámicos y cinéticos del proceso. Se determinó la composición del syngas por cromatografía de gases, y los rendimientos del proceso con base en la producción de gas (Y_g), conversión de carbono (E_{cc}), Eficiencia térmica (E_{Th}) y Valor Calorífico Alto del gas (VCA_g). Los resultados de los balances de masa y energía indican que, a partir de los hallazgos de esta investigación, se aportan evidencias para el mejoramiento del proceso de gasificación en lecho fijo, de mezclas carbón-biomasa vegetal, mediante el uso de aglomerados que favorecen el control en el flujo de masa al reactor, junto con la estabilidad y homogeneidad en la composición de la carga durante el proceso.

Por su parte, en el estudio cinético se probaron nueve modelos de reacción, de los cuales un modelo de difusión lineal se ajustó a todas las pruebas realizadas. Este modelo se fundamenta en la relación del consumo de masa (α), que junto con la Energía de activación (E_a) y el factor pre-exponencial de Arrhenius (A), permiten calcular la velocidad de reacción del sistema de forma directamente proporcional a la temperatura.

CAPITULO 1.
MARCO TEORICO Y
ESTADO DEL ARTE

TABLA DE CONTENIDO

	pág.
1. MARCO TEORICO Y ESTADO DEL ARTE	15
1.1. CARBÓN MINERAL	15
1.1.1 Rango y características del carbón.	15
1.1.1.1 Turbas.	15
1.1.1.2 Lignitos.	15
1.1.1.3 Hullas.	16
1.1.1.4 Antracitas.	16
1.1.2 Clasificación internacional.	16
1.1.2.1 Clasificación del carbón Universidad de Illinois	16
1.1.2.2 Clasificación según método de Van Krevelen	16
1.1.2.3 Clasificación según norma ASTM D388	18
1.2. BIOMASA	18
1.2.1 Clasificación y propiedades de la biomasa como recurso combustible.	19
1.2.2 Herbáceos y biomasa agrícolas - subgrupo de otros residuos herbáceos.	20
1.3. MEZCLAS DE CARBÓN CON BIOMASA	21
1.3.1 Definición.	21
1.3.2 Objetivos.	22
1.3.3 Emisiones de CO ₂ .	22
1.3.4 Propiedades de las mezclas.	23
1.4. BRIQUETIZACIÓN	25
1.4.1 Aglomeración o densificación.	25
1.4.2 Mecanismo de compactación.	25
1.5. PROCESO DE GASIFICACIÓN	27

1.5.1	Objetivo de la gasificación de los materiales carbonosos.	27
1.5.2	Fases y reacciones químicas del proceso de gasificación del carbón.	27
1.5.3	Combustibles Sólidos gasificables.	30
1.5.4	Productos y Subproductos.	30
1.5.5	Agentes gasificadores.	31
1.5.6	Gasificadores.	32
1.5.6.1	Gasificadores de lecho fijo.	32
1.5.6.2	Gasificadores de lecho fluidizado.	35
1.5.6.3	Gasificadores de flujo arrastrado.	37
1.5.7	Características de los diferentes procesos de gasificación.	38
1.6.	FUNDAMENTOS TERMODINAMICOS DEL PROCESO	38
1.6.1	Criterios de espontaneidad de las reacciones químicas	39
1.6.2	Constante de equilibrio de las reacciones químicas	41
1.6.3	Composición de equilibrio.	42
1.6.4	Modelo matemático para la solución del sistema de ecuaciones químicas.	42
1.7.	CINETICA DE LAS REACCIONES QUIMICAS EN EL PROCESO DE GASIFICACIÓN DE MATERIALES CARBONOSOS	43
1.7.1	Cinética y clasificación de las reacciones químicas.	43
1.7.2	Velocidad de Reacción.	44
1.7.3	Etapas de reacción en partículas porosas.	45
1.7.4	Modelos para determinar la velocidad de reacción.	49
1.8.	CONCEPTOS FUNDAMENTALES DE ANÁLISIS TERMICO (AT).	50
	REFERENCIAS	53

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1.1. Clasificación de carbones por rango.	18
Tabla 1.2. Clasificación general de variedades de biomasa como recursos de combustibles sólidos con base en su diversidad biológica, fuente y origen.	19
Tabla 1.3. Principales ventajas y desventajas de las biomásas o combustibles de biomasa.	19
Tabla 1.4. Grupos de variedades de biomasa, algas y combustibles analizados por composición química.	21
Tabla 1.5. Aplicaciones del gas de síntesis.	31
Tabla 1.6. Características de diferentes procesos de gasificación	39
Tabla 1.7. Ventajas y desventajas de diferentes tipos de reactores.	40
Tabla 1.8. Reacciones químicas homogéneas y heterogéneas.	44
Tabla 1.9. Modelos cinéticos para reacciones químicas del proceso de gasificación.	51

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1.1. Demarcación de zonas del tipo de carbón, determinadas por el valor calorífico y la materia volátil.	17
Figura 1.2. Diagrama de Van Krevelen para definir composición de sedimentos ricos en material orgánico.	17
Figura 1.3. Ciclo global del carbono (flujo en billones de toneladas métricas).	22
Figura 1.4. Estructura Adler de lignina de madera blanda.	24
Figura 1.5. Estructura hipotética de un carbón bituminoso de alto volátil.	24
Figura 1.6. Mecanismos de unión entre partículas aglomeradas.	26
Figura 1.7. Esquema operación y perfil térmico producción de gas en gasificador de lecho fijo.	33
Figura 1.8. Esquema de operación y perfil térmico producción de gas en gasificador de lecho fluidizado.	35
Figura 1.9. Esquema operación y perfil térmico producción de gas en gasificador de lecho arrastrado.	37
Figura 1.10. Diagrama esquemático del proceso de reacción de una partícula sólida porosa.	46
Figura 1.11. Termograma típico. A) Curva primaria (TGA, termograma convencional); B) Curva derivada (DTG, termograma diferencial).	52

1. MARCO TEORICO Y ESTADO DEL ARTE

En este capítulo se definen los conceptos fundamentales y se explican los principios teóricos y científicos que sustentan la investigación, complementando con una revisión del estado del arte analizando características de materias primas y avances tecnológicos del proceso de gasificación de: carbón, biomasa y mezclas de carbón - biomasa, analizado como conocimiento base para el desarrollo de la investigación.

1.1. CARBÓN MINERAL

Roca sedimentaria - metamórfica de origen vegetal, formado en cuencas límnicas (intercontinentales) y parálicas (incursiones marinas); con composición heterogénea, principalmente materia orgánica de plantas y minerales, e inclusiones de otras materias orgánicas acumuladas durante el período de sedimentación. Las condiciones de presión y temperatura propias de la actividad geotectónica, dieron origen a fases de transformación bioquímica y geoquímica que definen las propiedades fisicoquímicas como: dureza, resistencia mecánica, anisotropía óptica, porosidad, humedad, materia mineral, materia volátil, carbono fijo, azufre, oxígeno e hidrógeno, entre otras [23]–[25].

1.1.1 Rango y características del carbón. El rango de un carbón indica el grado de metamorfismo [25] para la transformación de turbas a antracitas [26], [27].

1.1.1.1 Turbas. Producto de la primera etapa del proceso de descomposición de los restos vegetales por acción de bacterias aeróbicas, a nivel superficial y anaeróbicas (reductoras), en las profundidades. Se extrae en forma de lodos, se beneficia secándola, pero es altamente higroscópica. Propiedades: color pardo al negro, densidad 0.2 – 1.1 g/cm³, temperatura de inflamación 230°C, arde con llama larga y humeante, Cenizas 12 – 30%, poder calorífico 3400 a 4000 Kcal/kg. Aplicaciones: briqueteado, coquización de baja temperatura, (150 – 600°C) y gas de gasógeno.

1.1.1.2 Lignitos. Producto de la transformación de turberas. Se definen como carbones terrosos o xiloides, con contenidos de humedad hasta del 60% y poderes caloríficos apenas superiores a las turbas. Los más evolucionados (lignitos negros) pueden alcanzar color negro brillante. Tratado con sustancias alcalinas produce ácidos húmicos. Secos son muy oxidables y susceptibles de inflamarse espontáneamente, son auto-aglomerantes. Propiedades: color pardo a negro brillante, densidad 1.2 – 1.14 g/cm³, temperatura de inflamación entre 250 - 450°C, arde con llama larga y muy humeante, cenizas 10 – 25%, poder calorífico promedio 3700 Kcal/kg. Aplicaciones: Combustible doméstico, extracción de betunes (benzol), destilación a 500°C para obtener alquitrán, para fabricación de: briquetas, semicoques, carbón activado y pulverizado para combustión industrial.

1.1.1.3 Hullas. Producto de la evolución de los lignitos; es una masa amorfa, densa, de textura fibrosa, no es untuoso al tacto, presenta fractura vítrea y contiene bajos volátiles. Propiedades: color pardo al negro brillante o mate, densidad 1.2 – 1.3 g/cm³, temperatura de inflamación 300 - 350°C, arde con llama larga y poco humeante, cenizas entre 6 – 15%, poder calorífico promedio 3700 Kcal/kg. Aplicaciones: generación térmica, procesos de gasificación, calefacción de fraguas o forjas, coquización de alta temperatura, briqueteado y combustión doméstica.

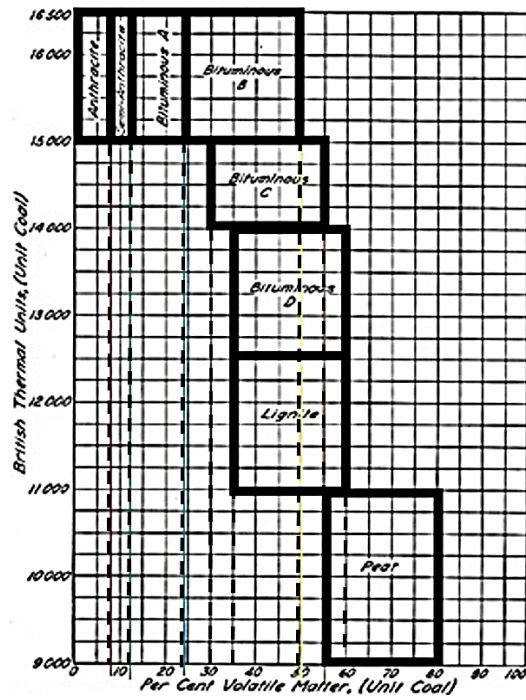
1.1.1.4 Antracitas. Producto final de la evolución del carbón mineral. Propiedades: color negro brillante, densidad mayor a 1.3 g/cm³, temperatura de inflamación 350°C, arde sin humo, cenizas menores al 4%, poder calorífico superior a 4000 Kcal/kg.

1.1.2 Clasificación internacional. A nivel internacional, el carbón se clasifica de las siguientes formas:

1.1.2.1 Clasificación del carbón Universidad de Illinois [28]. Usa el valor calorífico y el porcentaje de materia volátil como base de clasificación; la representación gráfica se muestra en la Figura 1.1.

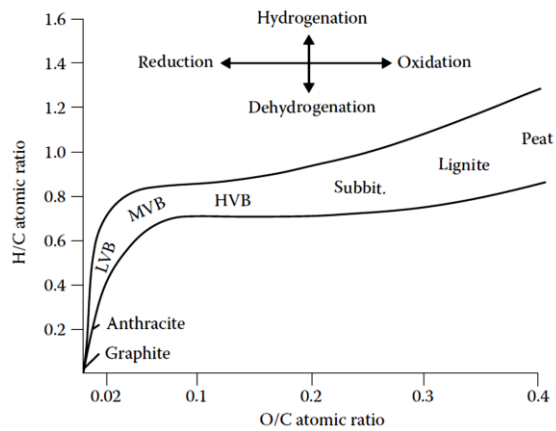
1.1.2.2 Clasificación según método de Van Krevelen [29]. Se representa gráficamente mediante el diagrama de Van Krevelen; se basa en las relaciones atómicas H/C y O/C, para materiales carbonosos que incluyen biomasa (madera y celulosa), turba, lignito, hulla y antracita. El diagrama de Van Krevelen (Figura 1.2) se utiliza para definir la composición de los sedimentos ricos en material orgánico [30].

Las propiedades del carbón que presentan mayor efecto en el proceso de gasificación son, el rango, el contenido de agua, las propiedades aglomerantes y las propiedades de las cenizas [31] analizadas y clasificadas química y mineralógicamente para determinar el efecto sobre la fusibilidad [32], [33]. Un análisis comparativo entre las propiedades de los carbones de alto y bajo rango, muestra que estos últimos presentan, altos contenidos de humedad, y materia volátil, pero bajo porcentaje de carbono fijo y poder calorífico. Los carbones de bajo rango tienden a ser más reactivos debido al bajo nivel de ordenamiento de su estructura y el alto contenido de heteroátomos (particularmente oxígeno). En el proceso de gasificación de combustibles sólidos se deben tener en cuenta las propiedades de las cenizas; cuando tienen bajo punto de fusión y el proceso se realiza a altas temperaturas producen escorias fluidas; mientras que durante la gasificación a bajas temperaturas se producen cenizas secas [34].



Fuente: [28].

Figura 1.1. Demarcación de zonas del tipo de carbón, determinadas por el valor calorífico y la materia volátil.



Fuente: [35].

Figura 1.2. Diagrama de Van Krevelen para definir composición de sedimentos ricos en material orgánico.

1.1.2.3 Clasificación según norma ASTM D388 [25]. Clasificación de carbones por rango (Tabla 1.1); aplica a carbones compuestos principalmente de vitrinita.

Tabla 1.1. Clasificación de carbones por rango.

Clase / Grupo	Límites de Carbono			Límites de Materia			Límites de Valor Calorífico Bruto						Carácter Aglomerante	
	Fijo (Base seca, libre de materia mineral), %			Volátil (Base seca, libre de materia mineral), %			(HumedadB, Base libre de materia mineral)							
	Igual o Mayor que	Menor que	...	Mayor que	Igual o Menor que	...	Btu/lb		Mj/kgC					
Antracíticos:														
Meta-antracita	98	2	} No aglomerante
Antracita	92	98	2	8		
SemiantracitaD	86	92	8	14		
.Bituminoso:														
Carbón bituminoso de volatilidad baja	78	86	14	22	} Comúnmente aglomerante
Carbón bituminoso de volatilidad media	69	78	22	31	
Carbón bituminoso de volatilidad Alta A	...	69	31	14000E	...	32.6	
Carbón bituminoso de volatilidad Alta B	13000E	14000	30.2	32.6	
Carbón bituminoso de volatilidad Alta C	11500	13000	26.7	30.2	
	10500	11500	24.4	26.7	
Subituminoso:														
Carbón subituminoso A	10500	11500	24.4	26.7	} No Aglomerante
Carbón subituminoso B	9500	10500	22.1	24.4	
Carbón subituminoso C	8300	9500	19.3	22.1	
Lignítico:														
Lignita A	6300G	8300	14.7	19.3	
Lignita B	6300	...	14.7	

Esta clasificación no aplica para ciertos carbones, como se discute en la Sección 1

B La humedad se refiere a la humedad natural inherente al carbón pero no incluye el agua visible en la superficie del carbón

C Megajulios por kilogramo. Para convertir BTU (Unidades Térmicas Británicas) por libra a megajulios por kilogramo, multiplicar por 0.002326

D Si es aglomerante, se clasifica en el grupo de baja volatilidad de la clase bituminosa

E Carbones que contienen 69% o más de carbono fijo en base seca libre de materia mineral, deberá ser clasificado de acuerdo al carbono fijo, sin importar el valor calorífico en bruto.

F Pueden haber variedades no aglomerantes en los grupos de la clase bituminosa, y que hay excepciones notables en el grupo bituminoso de alta volatilidadC

GCorregido por la editorial

Fuente: Traducido de [36]

1.2. BIOMASA

Todo tipo de plantas y animales junto con sus residuos y desechos, que se usan para la producción de energía [37]. Se define, igualmente, como todo material orgánico no fosilizado y biodegradable de origen vegetal, animal y microorganismos derivados de fuentes biológicas; incluye

productos, subproductos y residuos forestales, agrícolas y de industrias relacionadas; también, fracciones orgánicas biodegradables de industrias y desechos sólidos municipales. [38].

1.2.1 Clasificación y propiedades de la biomasa como recurso combustible. A partir de la composición química [39] clasifican la biomasa como recursos combustibles sólidos en seis grupos, con subgrupos de variedades y especies (Tabla 1.2); relacionan las mayores ventajas y desventajas de la biomasa (Tabla 1.3), describen la composición y origen de las fases en la biomasa, y muestran la composición química de 86 variedades en las que se incluyen algas y cuatro tipos de combustibles sólidos basados en análisis próximos y últimos; al igual que la composición química de las cenizas.

La biomasa con respecto al carbón tiene altos contenidos de materia volátil y oxígeno, pero menor porcentaje de carbono fijo y poder calorífico reducido. Las cenizas de biomasa contienen principalmente sales como KCl y NaCl, lo cual induce a bajos puntos de fusión [34].

Tabla 1.2. Clasificación general de variedades de biomasa como recursos de combustibles sólidos con base en su diversidad biológica, fuente y origen.

Grupos de Biomasa	Sub-grupos de biomasa, variedades y especies
1. Madera y biomasa leñosa	Diferentes especies de árboles coníferos y caduceos; angiospermas y gimnospermas; suaves o duros; tallos, ramas, follaje, cortezas, trozos, briquetas, aserrín, y otros.
2. Biomasa herbácea y agrícola	Plantas anuales o perennes y de campo o procesadas como: 2.1 Césped y flores (alfalfa, arundo, bambú, bana, brassica, caña, cynara, miscanthus, mezclas de césped. 2.2 Pajas (cebada, soya, lino, maíz, menta, avena, colza, arroz, centeno, ajonjolí, girasol, trigo, entre otros). 2.3 Otros residuos (frutas, cáscaras, cascotes, conchas, huesos, granos, semillas, fibras, tallos, mazorcas, bagazo, alimentos o desperdicios, pulpas, entre otros). Algas marinas o de agua fresca; macroalgas (azules, verdes, café o rojas) o microalgas; algas marinas, quelpo, algas de lago, Jacinto de agua, entre otras).
3. Biomasa acuática	Huesos, mezcla de carne y hueso, desperdicios de pollos, diferentes tipos de estiércol, entre otros.
4. Residuos de biomasa animal y humana	Desechos sólidos municipales, madera de demolición, combustibles derivados de desperdicios, desechos de aguas residuales, desechos hospitalarios, desechos de pulpa de papel, papeles de desecho, fibras, madera, paneles de madera y cajas, juntas de ferrocarril, residuos de curtiembre, entre otras.
5. Biomasa contaminada y desechos de biomasa industrial (semi-biomasa)	Mezclas de las variedades anteriormente mencionadas.
6. Mezclas de biomasa	

Fuente: Traducido de [39].

Las principales diferencias en las propiedades de la biomasa en comparación con el carbón y el coque son [17]:

- Mayor contenido de humedad, bajo poder calorífico y más alta materia volátil.
- Mayor reactividad de biomasa y sus carbonizados, debido a la holocelulosa y al contenido de lignina de la biomasa con enlaces más débiles.

Tabla 1.3. Principales ventajas y desventajas de las biomasa o combustibles de biomasa.

Ventajas	Desventajas
Fuente de energía renovable para biomasa natural	Recurso de energía renovable incompleto para combustible de biomasa con respecto al ciclo completo de vida
Conversión neutral de CO ₂ y beneficios para el cambio climático	Pérdida de la terminología aceptada, sistemas de clasificación y estándares mundiales
Comúnmente contiene bajos contenidos de ceniza, C, S, N y elementos traza Altas concentraciones de materia volátil, Ca, H, Mg, O y P	Conocimiento insuficiente y variabilidad de la composición, propiedades y calidad Elevados contenidos de humedad, Cl, K, Na, Mn y algunos elementos traza Baja densidad energética
Gran reactividad durante la conversión Mitigación de emisiones peligrosas (CH ₄ , CO ₂ , NO _x , SO _x , elementos traza) y separación de desechos Captura de algunos componentes peligrosos por cenizas durante la combustión Amplia disponibilidad y recursos relativamente económicos	Competencia potencial con la producción de alimentos Posible daño del suelo y pérdida de la biodiversidad
Diversificación del suministro de combustibles y seguridad energética Revitalización rural con creación de nuevos empleos	Olores, emisiones potenciales y lixiviación de componentes peligrosos durante su disposición Posibles emisiones peligrosas durante el tratamiento térmico
Uso potencial de océanos y suelos de baja calidad, y restauración de terrenos degradados Reducción de los desechos de biomasa contaminante	Potenciales problemas tecnológicos durante el tratamiento térmico Disponibilidad regional
Recursos económicos para producción de absorbentes, fertilizantes, abonos y agentes neutralizantes, materiales de construcción, y para algunos tipos de síntesis o recuperación de ciertos elementos y compuestos	Altos costos de recolección, transporte almacenamiento, y pretratamiento Utilización poco clara de los desechos producidos

Fuente: Traducido de [39].

- Baja ceniza.
- Un mayor contenido de álcali (especialmente del tipo herbáceo), que desempeña un papel clave en los procesos termoquímicos.
- Densidad aparente inferior con lo que los costos de transporte y de almacenamiento son superiores.
- Mayor contenido de oxígeno y de hidrógeno.
- Bajo contenido de azufre y de nitrógeno.

Los datos de composición química de la biomasa con las cenizas se registran de acuerdo con los grupos de la tabla 1.4.

1.2.2 Herbáceos y biomasa agrícolas - subgrupo de otros residuos herbáceos. Dentro de este nivel se clasifican las malezas en los cultivos agrícolas; son plantas de reproducción espontánea, que compiten con las plantas de cultivo en diferentes tipos de terrenos por: agua, luz solar, aire y nutrientes del suelo. Existen más de treinta tipos de malezas en los cultivos agrícolas [19].

Tabla 1.4. Grupos de variedades de biomasa, algas y combustibles analizados por composición química.

ITEM	GRUPO	SUBGRUPO	VARIETADES
1	Maderas y Leñosos		28
2	Herbáceos y biomasa agrícolas	Pastos	10
		Pajas	9
		Otros residuos herbáceos	25
3	Biomasa animal		2
4	Mezclas de biomasa		4
5	Biomasa contaminadas		8
6	Biomasa acuática	Microalgas marinas	1
7	Combustibles fósiles sólidos	Carbones	7

Fuente: Traducido de [19].

El cenizo (*Chenopodium Album*) es un tipo de maleza muy frecuente en los cultivos agrícolas en Colombia, y particularmente en el altiplano cundiboyacense, área de influencia de esta investigación. Se trata de una maleza común en unos 40 cultivos, en 47 países; siendo más frecuente en remolacha azucarera, patatas, maíz y cereales. Es una de las principales malas hierbas de Canadá y Europa, y en la India, México, Nueva Zelanda, Pakistán y Sudáfrica; figura entre las seis malas hierbas más abundantes. En regiones subtropicales es más común en trigo, garbanzo, cebada, hortalizas de invierno, maíz, girasol y soja. Además, es una importante hierba de té y arroz de montaña en Japón, huertos de cítricos y viñedos en España, algodón, soja y fresas en la antigua Unión Soviética, algodón, pastos y cacahuetes en Estados Unidos, arroz en México y tabaco en Canadá, [20].

El álbum se produce desde el nivel del mar hasta altitudes de 3.600 m, y desde las latitudes 70 ° N hasta más de 50 ° S. Es una hierba común de casi todos los cultivos, jardines, hortalizas y huertos. También se encuentra en tierras baldías, en pastos y tiras de tierra sin cultivar, y a lo largo de bordes de caminos y riberas. Es tolerante con una amplia gama de condiciones culturales, climas, fertilidad y pH; se considera como una de las cinco plantas más distribuidas del mundo [21], teniendo en cuenta que crece en suelos húmedos, ligeros (arenoso), medio (arcilloso) y pesado; tolera un pH en el rango de 4.5 a 8.3, ácido, neutro y básico (alcalino) [22].

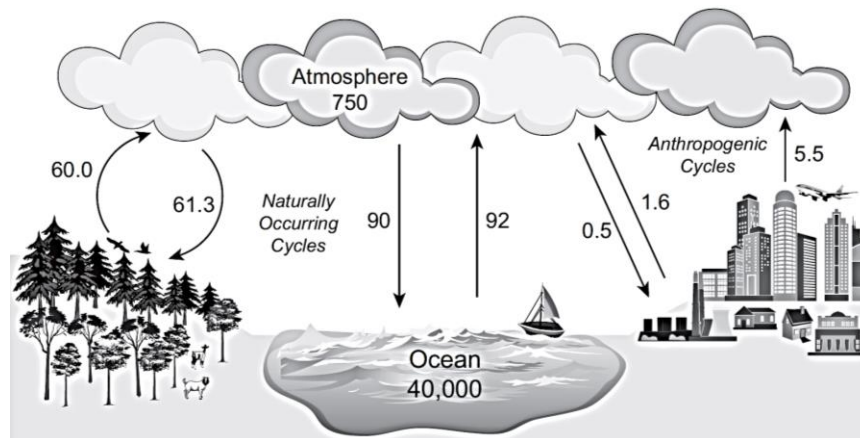
1.3. MEZCLAS DE CARBÓN CON BIOMASA

1.3.1 Definición. Una mezcla de carbón con biomasa es un combustible sólido en el que se combinan de forma física y homogénea estas dos sustancias, conservando las propiedades individuales hasta el momento de someterse a combustión. Estas mezclas pueden conformarse con carbones y combustibles de biomasa tales como: madera, desechos de madera, cultivos herbáceos, desechos de cosechas y residuos industriales del procesamiento de biomasa, entre otros [40].

1.3.2 Objetivos. Una mezcla de carbón con biomasa para combustión incluye aspectos económicos, ambientales y técnicos, a fin de contribuir con la producción de energía térmica a bajo costo, con emisiones de SO₂ y/o NO_x mínimas, y alta relación de la energía producida con respecto a las emisiones de CO₂ para reducir la huella de carbono. Bajo estos parámetros, la eficiencia energética de una mezcla es función directa del tipo de carbón(es) y biomasa(s) seleccionado(s) para su preparación, y de la relación entre las propiedades fisicoquímicas para el cálculo de las proporciones. El método de los promedios ponderados es importante y necesario para evaluar las mezclas, pero no proporciona una descripción completa del proceso de combustión [40].

1.3.3 Emisiones de CO₂. Al mezclar varias biomásas combustibles se incrementan los costos con relación a la cantidad de energía térmica obtenida; en consecuencia las mezclas de carbón con biomasa para cogeneración, se realizan para cumplir con la normatividad ambiental en la mayoría de los casos, considerando que la biomasa es un combustible con CO₂ neutro [41]. Durante la vida de la planta se producen procesos fotosintéticos que consumen CO₂ de la atmósfera y durante la combustión de la planta se libera la misma cantidad; en consecuencia, el balance es cero. Se concluye que en la combustión de mezclas de carbón con biomasa solo se produce CO₂ del combustible fósil, y se gana la energía térmica de la biomasa.

A partir del balance del ciclo global del carbono (Figura 1.3), se deduce que hay una sobre producción de 4.59% de CO₂ con respecto a la cantidad reciclada; en estos términos, el uso de biomasa para la producción de energía térmica ayudaría a disminuir o mantener los 1.6 billones de toneladas métricas de CO₂ emitidos a la atmósfera por procesos industriales.



Fuente: [40], suministrado por: The Federal Energy Technology Center.

Figura 1.3. Ciclo global del carbono (flujo en billones de toneladas métricas).

Las características de la combustión de una mezcla de carbón con biomasa pueden cambiar significativamente con respecto a las características esperadas de la mezcla promediada [42]; para analizar este comportamiento deben tener información completa de las propiedades de cada uno de los componentes de la mezcla con las cenizas y elementos traza correspondientes, obtenida a partir de análisis elementales, próximos y últimos. Adicionalmente, la reactividad del carbón y de la biomasa, la evolución volátil y el fraccionamiento químico, también pueden ayudar a comprender el comportamiento de la mezcla durante la combustión [42].

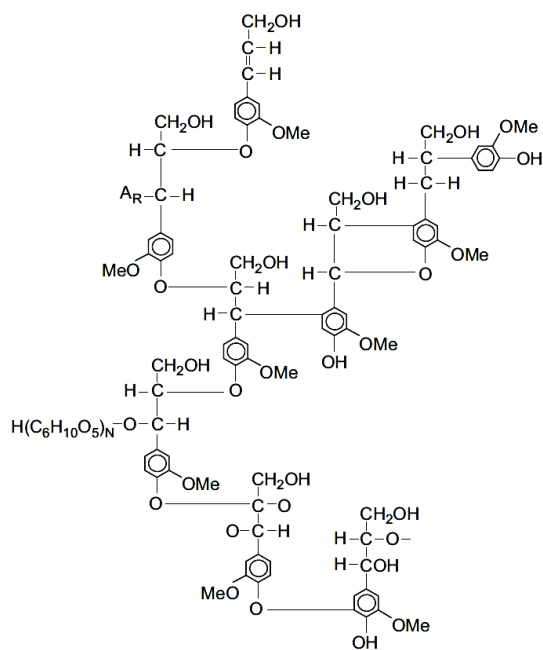
1.3.4 Propiedades de las mezclas. Incluyen composición física (densidad aparente, fracciones granulométricas, fracciones másicas, homogenización) y química (análisis elementales). La disparidad en la densidad aparente y el aumento de la concentración de humedad en los combustibles de biomasa generan uno de los problemas más desafiantes cuando se combina la biomasa con carbón [40].

La ceniza es el residuo sólido de la combustión completa de un combustible (o mezcla) sólido [25]. Los constituyentes de las cenizas son productos de los cambios químicos ocurridos en la materia mineral durante la combustión. En las biomásas la concentración total de cenizas puede variar significativamente; por ejemplo, en materiales leñosos limpios el contenido de ceniza es bajo, comparado con los herbáceos [40]. Algunos constituyentes de las cenizas de biomasa como hierro, calcio y otros, pueden causar problemas excesivos de escorificación, incrustaciones, corrosión y erosión; mientras que los componentes de la ceniza de carbón pueden ser de carácter ácido o básico, y formar cenizas altamente ácidas o básicas, normalmente con altas temperaturas de fusión. Algunos componentes básicos pueden modificar la temperatura de fusión y la viscosidad [43].

El material de biomasa leñosa está conformado principalmente por enlaces de carbono sencillos y dobles, unidos a su vez por enlaces de tipo éter (R-O-R), que conforman hidrocarburos alifáticos policíclicos en un 60 % a 75 %, e hidrocarburos aromáticos (lignina), en un 15 % a 24 % (La aromaticidad es determinante primario de la reactividad). Los enlaces tipo éter en general, son mucho más débiles que los hidrocarburos aromáticos policíclicos, que típicamente forman la estructura del carbón [44]; por esta razón, los materiales leñosos liberarán más volátiles que el carbón.

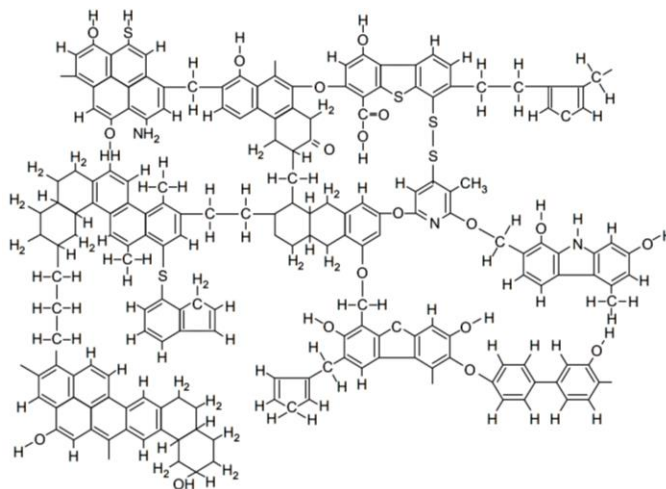
En el carbón, el oxígeno dentro de los grupos funcionales cambia a formas menos reactivas a medida que aumenta el rango; por ejemplo, el grupo funcional -OH presente en los carbones de menor rango, es más reactivo que el -O presente en los carbones de mayor rango. Las Figuras 1.4 y 1.5 son representaciones de la estructura de la lignina de coníferas y de carbón subituminoso,

respectivamente. La estructura de madera blanda está abierta, lo que permite un fácil acceso en comparación con la estructura de carbón [40].



Fuente: [45].

Figura 1.4. Estructura Adler de lignina de madera blanda.



Fuente: [45].

Figura 1.5. Estructura hipotética de un carbón bituminoso de alto volátil.

En los últimos años se ha investigado sobre mezclas de carbón, con residuos vegetales como: cáscara de almendra, bagazo de caña de azúcar, fibra, cáscara de coco, rama de algodón, cascarilla, tallo, tusa, residuos de molienda del café, rama del maíz, residuos del árbol de castaña, orujo de uva, aserrín de fruta descompuesta, cáscara de cacahuete, orujillo lixiviado, cáscara de mijo; semilla, pulpa, poda y residuos de oliva y de aceite de oliva, residuos de poda de pino, cáscara de semilla de palma, aserrín y corteza de pino, semilla de durazno, cascarilla y tallo de arroz, residuos de césped, rama de sorgo, rama de uva, tallo de trigo; pulpa árbol de coco, abedul, cedro, ciprés, celulosa, cynara, eucaliptus, cicuta, encina, palo de yute, paja de leguminosa, madera de pino, y residuos varios como: lodos secos de aguas residuales, residuos de máquinas, residuos peletizados [17].

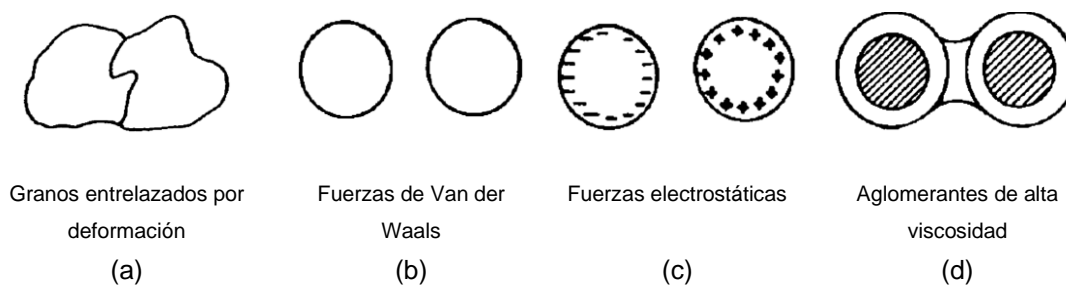
1.4. BRIQUETIZACIÓN

Es una forma de aglomeración o densificación de materiales de biomasa y mezclas, para mejorar técnica y económicamente el manejo, almacenamiento, transporte y poder calorífico volumétrico, en producción de energía y gasificación. Las briquetas según el nivel de compactación pueden ser de alta presión, media presión con calentamiento y baja presión con aglutinante; esta última corresponde al tipo de briquetas fabricadas para esta investigación.

1.4.1 Aglomeración o densificación. En materiales finos sometidos a compresión, las partículas se pueden aglomerar por deformación y entrelazamiento de granos (Figura 1.6(a)); los polvos pueden unirse por fuerzas de Van der Waals (Figura 1.6(b)), o por fuerzas electrostáticas (Figura 1.6(c)). En el caso de la biomasa de madera, componentes naturales como la lignina en condiciones de alta presión y temperatura, se convierte en aglomerante formando una capa de adsorción con la parte sólida, y los mecanismos de unión se pueden dividir en fuerzas de adhesión, cohesión, fuerzas atractivas entre partículas sólidas y enlaces entrelazados [46]. En la mayoría de los procesos de fabricación de briquetas, se usan sustancias aditivas con propiedades aglomerantes como alquitrán y otros líquidos orgánicos y/o minerales, que pueden formar enlaces muy similares a los puentes sólidos (Figura 1.6(d)) [47].

1.4.2 Mecanismo de compactación.

Extrusión. En una máquina extrusora la biomasa o mezcla entra por la zona de alimentación, luego es transportada por un tornillo sinfín hasta la zona de extrusión, donde se comprime hasta salir por una matriz. Durante el proceso se alcanza presión uniforme y el material pierde elasticidad, llena espacios vacíos, aumenta el área de contacto entre partículas y elimina vapor, para dar densidad uniforme a toda la briqueta.



Fuente: Traducido y adaptado de [47].

Figura 1.6. Mecanismos de unión entre partículas aglomeradas.

Las propiedades de los sólidos que son importantes para la densificación son:

- **Fluidez y cohesión.** Propiedades portadas por lubricantes y aglutinantes.
- **Tamaño y forma de partícula.** Tamaño entre 6-8 mm con un 10-20% de componente en polvo (< malla 4), mejoran la densificación y la cohesión, pero afectan el flujo; partículas de diferentes tamaños mejoran la dinámica de empaquetamiento y también contribuye a una alta resistencia estática [48].
- **Fuerzas superficiales.** Mejoran la capacidad y fuerza de aglomeración.
- **Viscosidad.** Proporción directa a la cohesión, pero inversa a la fluidez.
- **Dureza.** La dureza de las partículas dificulta la aglomeración.
- **Distribución del tamaño de partícula.** Composición granulométrica heterogénea aumenta el contacto y la cohesión entre partículas, mejorando la densidad de la briqueta.
- **Humedad.** La cantidad adecuada de humedad desarrolla propiedades autoadhesivas en sustancias lignocelulósicas [49], a temperaturas y presiones elevadas en las máquinas de fabricación. El contenido de humedad debe ser mayor a la de equilibrio para evitar la absorción de agua, que conlleva al hinchamiento y la desintegración de las briquetas durante los períodos de almacenamiento y transporte.

Prensa de tornillo y tecnologías de presión de pistón. En estas tecnologías la biomasa o la mezcla se comprime dentro de un cilindro, por un pistón alternativo a alta presión. Puede incorporarse un eje central en el cilindro para hacer un orificio central en las briquetas, el cual aumenta el área de superficie para optimizar procesos de combustión, pirólisis y/o gasificación.

Prensa de pistón hidráulico. Esta máquina es compacta y ligera; el cilindro de prensa es más lento en comparación con el de una máquina mecánica y en consecuencia el rendimiento es menor.

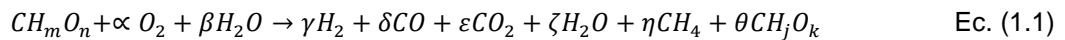
Las briquetas se fabrican con humedad de hasta un 15%, a presiones para producir entre 40-135 kg/h con densidad aparente menor a 1000 kg/m³.

1.5. PROCESO DE GASIFICACIÓN

Proceso termoquímico para convertir materiales carbonáceos (carbón y biomásas), en un combustible o gas sintético (syngas) a partir de la oxidación parcial a elevadas temperaturas [50]. El gas resultante contiene monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), hidrógeno (H₂), metano (CH₄), alquitrán, agua y pequeñas cantidades de otros hidrocarburos. Este gas posee un bajo poder calórico, del orden de 4 a 7 MJ/m³; en cambio, si se emplea como agente oxidante el O₂ se pueden alcanzar de 10 a 18 MJ/m³. La tecnología más empleada es, sin embargo, la que utiliza aire como agente oxidante, por razones económicas y tecnológicas [51].

1.5.1 Objetivo de la gasificación de los materiales carbonosos. Mediante el proceso de gasificación se busca extraer la máxima capacidad calorífica del combustible sólido fuente, convirtiendo todos los componentes orgánicos en gases combustibles, los cuales se pueden usar en generación térmica o como precursor para otras aplicaciones [52], [53].

1.5.2 Fases y reacciones químicas del proceso de gasificación del carbón. El análisis teórico se realiza a partir de la fórmula de composición para obtener una aproximación estequiométrica de la reacción [35]. La ecuación (1.1) representa la gasificación del carbón en presencia de oxígeno y vapor.

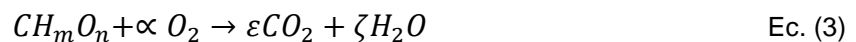


donde CH_mO_n , representa el carbón; C, el carbono; m, el número de átomos de hidrógeno en la relación H/C y n, el número de átomos de oxígeno en la relación O/C.

Asumiendo fórmulas químicas iguales del carbón, de los subproductos de carbón y del alquitrán, se hace equivalente CH_jO_k con CH_mO_n para la ecuación (1.2):

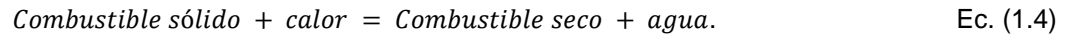


Siendo: $\beta = \gamma = \delta = \eta = \theta = 0$, de donde se obtiene la ecuación (1.3) que representa la reacción química general para los procesos de combustión y gasificación.

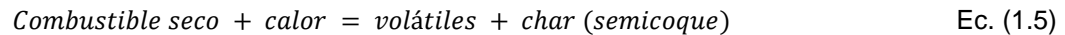


El proceso de gasificación de materiales carbonosos se lleva a cabo en cuatro fases: secado, pirólisis, oxidación y gasificación; las principales reacciones químicas en cada una de las fases del proceso son: [17], [34].

Fase de secado del combustible sólido. Se evapora el agua superficial y residual a temperaturas promedio de 105 °C, ecuación (1.4). [25] :

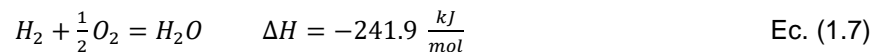
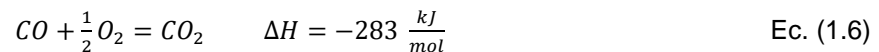


Fase de Pirólisis. Se produce semicoque o char, a temperaturas entre 300 y 400 °C, liberando la materia volátil del combustible sólido, con contenidos variables de H₂, CO, CO₂, H₂O, CH₄, C₂H₆, H₂S, NH₃, olefinas, aromáticos, alquitrán y algunas cantidades de hollín. El char contiene compuestos orgánicos (de carbono), e inorgánicos (cenizas), ecuación (1.5).

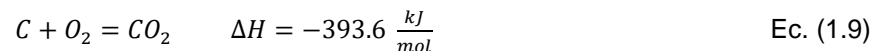
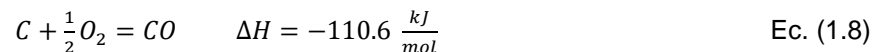


Fase de Oxidación. Se realiza inyectando aire (oxígeno) al gasificador, para oxidar los productos de la fase de pirólisis del combustible sólido, y mediante reacciones de combustión obtener la energía térmica requerida por las reacciones del proceso de gasificación. Las reacciones químicas que se llevan a cabo durante la combustión de los productos pirolizados, de acuerdo con las ecuaciones (1.6 a 1.9):

Volátiles



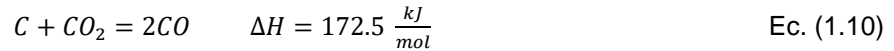
Semicoque



Fase de Gasificación. La producción de gas inicia en la fase de oxidación por combustión incompleta del char (Ec. (5)), y evoluciona en calidad, dependiendo del agente gasificador y de las condiciones de reacción. Cuando la temperatura sobrepasa los 600 °C, se puede usar vapor de agua y CO₂ como agentes gasificadores; a presiones altas también se puede gasificar con H₂. Las

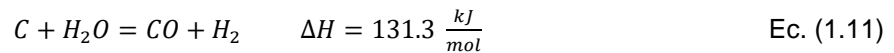
reacciones heterogéneas controlan la velocidad del proceso porque son mucho más lentas que las reacciones de pirólisis y oxidación. Las principales reacciones del proceso de gasificación se llevan a cabo según las ecuaciones (1.10 a 1.18).

Boudouard:

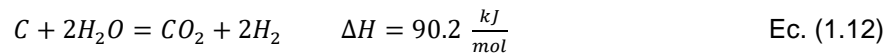


Gas de agua:

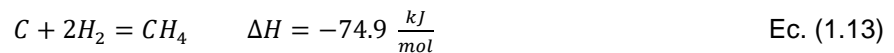
Reacción primaria:



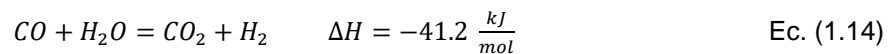
Reacción secundaria:



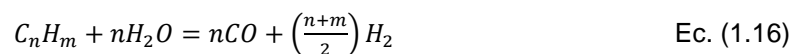
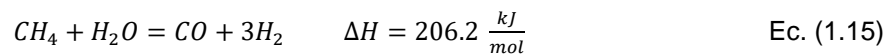
Metanación:



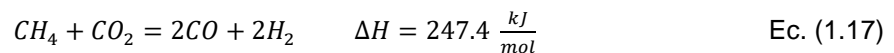
Intercambio agua - gas:



Reformado con vapor:



Reformado en seco:



A partir de la reacción de intercambio gas-agua, se puede controlar la relación H_2/CO . La reacción de metanización permite obtener CH_4 como producto principal del proceso. Estas dos reacciones son exotérmicas y pueden realizarse a baja temperatura, aunque de forma muy lenta, por lo cual es importante catalizar. De otra parte, a altas temperaturas, las reacciones pueden ser reversibles.

1.5.3 Combustibles Sólidos gasificables. A través de la historia, el combustible más usado en el proceso de gasificación, es el carbón [54]; sin embargo, el interés por el uso de recursos energéticos renovables como la biomasa, ha incrementado [55], promoviendo el desarrollo y uso de mezclas de dos o más combustibles sólidos como: carbones del mismo rango o rangos similares, carbones de diferentes rangos, carbones con biomasa de madera, desechos de madera, cultivos herbáceos, desechos de cosechas, materia fecal de animales, residuos industriales del procesamiento de biomasa y una gama de materiales industriales y residuos que incluyen: coque de petróleo, subproducto de ácido carboxílico aromático (BACA), combustibles sólidos municipales derivados de desechos como: papel usado, plásticos usados, llantas y desechos peligrosos seleccionados, entre otros [40].

En los carbones bituminosos la materia volátil presenta una fase condensada alrededor de la partícula, formando caracteres cenosféricos [56] a temperaturas entre los 350 y 550°C; lo cual no ocurre en los lignitos ni antracitas; esto explica el hinchamiento [25] en los carbones bituminosos. Este comportamiento se atribuye a la composición química de los volátiles que en el caso de los carbones bituminosos contienen hidrocarburos pesados productores de hollín, mientras que los volátiles de lignito contienen principalmente CO , CO_2 , H_2 , H_2O e hidrocarburos ligeros [56].

Con respecto a la reactividad, un estudio con carbones de diferente grado de evolución concluye que aun cuando no es una tendencia general, los carbones más jóvenes presentan mayor reactividad que los de alto rango [56]; de igual manera y teniendo en cuenta que en el carbón, el oxígeno dentro de los grupos funcionales cambia a formas menos reactivas a medida en que evoluciona, concluyeron que los grupos funcionales que contienen oxígeno actúan como sitios activos y de intercambio, que pueden contener cationes intercambiables tales como: sodio, calcio, potasio y hierro [53].

1.5.4 Productos y Subproductos. El producto final de la gasificación del carbón o de sus mezclas con biomasa es el gas de síntesis, utilizado de forma directa para generación térmica o de electricidad; también es materia prima para la producción de: OXO productos, amoníaco, etilenglicol, hidroquininas, metanol y gas acético entre otros. Mediante las reacciones químicas de intercambio gas-agua se puede obtener hidrógeno (ecuación (1.11)), por metanación se puede obtener SNG y

etanol, en el proceso Fisher Tropsch se pueden extraer olefinas y parafinas, y en metalurgia se puede usar como gas reductor [35]. En la tabla 1.5 se describen las aplicaciones del gas de síntesis.

Tabla 1.5. Aplicaciones del gas de síntesis.

Gasificación	Syngas	Componentes	Aplicación
		CO, H ₂	
Con aire y vapor	Gas combustible	Pequeñas cantidades CH ₄ N ₂	Gas para industria
		CO, H ₂	
Con aire y vapor bajo presión	Gas combustible	Pequeñas cantidades CH ₄ N ₂	Gas plantas eléctricas
			Síntesis de NH ₃
			Síntesis de CH ₃ OH
			Síntesis Fischer-Tropsch
			Síntesis Oxo
Combustibles Sólidos	Con oxígeno y vapor	Gas de síntesis	Producción de H ₂ Carbonilación Reducción de minerales Producción de CO
		*CO, H ₂ (N ₂)	
	Gas de Reducción	*(CO, H ₂)	
Con oxígeno y vapor bajo presión	Gas Natural	H ₂ , CH ₄ (N ₂ , H ₂ CO ₃)	Suministro doméstico (gas doméstico o de coquería)
	Sustitutos del Gas Natural	CH ₄ (N ₂ , H ₂ CO ₃)	Suministro doméstico (Sustituto de gas natural)

Fuente: Traducido y adaptado de [34].

1.5.5 Agentes gasificadores. A partir de las reacciones de gasificación, el gas de síntesis se puede obtener por reacción del carbono con oxígeno (O₂), vapor de agua (H₂O(v)), dióxido de carbono (CO₂), e hidrógeno (H₂). El oxígeno se puede suministrar con alto nivel de pureza, o en mezclas como el aire. La forma más económica y simple de suministrar oxígeno al proceso de gasificación, es inyectando aire comprimido; sin embargo, el aire libre de humedad contiene un 20.95% O₂, 78.08% N₂, 0.93% Ar, y aproximadamente 0.04% de otros gases. En esta composición, los gases diferentes al oxígeno son inertes, y en consecuencia diluyen el gas reactivo y arrastran calor del proceso [34].

El oxígeno reacciona con el carbón para producir monóxido de carbono o dióxido de carbono (ecuaciones (1.5) y (1.6)); adicionalmente puede reaccionar con otras especies en fase gaseosa como el CO, H₂ (ecuaciones (1.3), (1.4)) y con CH₄ para formar CO₂ y H₂O. Todas las reacciones son exotérmicas [52].

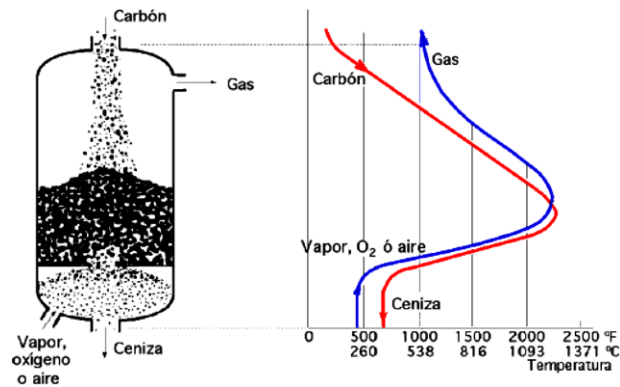
El agua entra al gasificador en tres condiciones, individuales o combinadas; como humedad del carbón, la cual dependiendo del tipo de proceso, puede ser eliminada como vapor durante la fase de secado a temperatura promedio de 105°C, sin producir ningún tipo de reacción; sin embargo, antes del proceso de gasificación, la vaporización del agua puede tener efectos significativos en la termodinámica del proceso, de forma directamente proporcional al volumen alimentado. En reactores de flujo arrastrado el carbón puede ser alimentado en suspensiones de agua, o en forma de lodos, para producir has de agua, de acuerdo con la reacción química representada en las ecuaciones (1.8) y (1.9). De igual manera, el agua puede ser inyectada en forma de vapor, como agente gasificador en el proceso para la obtención de gas de agua. El vapor de agua también puede reaccionar después del proceso de pirólisis, con el char, para formar CO más H₂ (ecuación. (1.8)).

El CO₂ reacciona con el carbono para producir dos moléculas de CO (ecuación (1.7)); sin embargo, la reacción es más baja que la reacción de gasificación con vapor de agua (ecuación (1.14)). [52].

La gasificación de materiales carbonos con hidrógeno (H₂), se lleva a cabo mediante la reacción de metanación para producir gas metano (CH₄).

1.5.6 Gasificadores. Para el presente estudio se analizan los principios de operación, el perfil térmico y factores que intervienen en el proceso en gasificadores de lecho fijo, lecho fluidizado y lecho arrastrado.

1.5.6.1 Gasificadores de lecho fijo. El nombre describe la permanencia de la carga de combustible sólido sobre una parrilla con movimiento, para inducir la evacuación de las cenizas por gravedad. La carga se alimenta por la parte superior del gasificador, con granulometrías entre 5 y 80 mm; desciende a través de las diferentes zonas y etapas del proceso, reaccionando con los gases de combustión, de pirólisis y con el agente gasificante que fluyen a contracorriente. El perfil térmico indica que el proceso de gasificación inicia antes de los 500°C, alcanzado una producción máxima a temperatura promedio de 1.250°C. El gas sale a temperaturas mayores a los 500°C, y las cenizas se evacúan del proceso a temperaturas promedio de 300°C [51], [57]. En la Figura 1.7 se presenta un esquema del flujo de masa en el reactor, durante el proceso de gasificación de un combustible sólido, y el perfil térmico para la producción de gas.



Fuente: [18], [57].

Figura 1.7. Esquema operación y perfil térmico producción de gas en gasificador de lecho fijo.

Efecto de las variables sobre la eficiencia de la gasificación en reactor de lecho fijo.

- Granulometría del carbón: Tamaños mayores a 80 mm inhiben la difusión del agente gasificador, generando carbón inquemado. Tamaños menores a 0.5 mm, concentran altos contenidos de cenizas del carbón, lo cual reduce el contenido de carbono fijo para la producción de gas. En conclusión, granulometrías por fuera del rango establecido afectan de forma negativa la eficiencia en la producción volumétrica de gas de síntesis [34].
- Rango del carbón: Carbones de bajo rango no aglomerantes, presentan altos contenidos de materia volátil, que favorecen la eficiencia en la producción del gas de síntesis. En carbones de bajo rango con propiedades aglomerantes, la materia volátil presenta una fase condensada alrededor de la partícula, formando caracteres cenosféricos [56], que afecta la eficiencia en la producción de gas. En general, los carbones de bajo rango producen alquitrán cuando el proceso se realiza a bajas temperaturas. Carbones de alto rango, gasifican con alta eficiencia, pero se debe operar a altas temperaturas lo cual produce cenizas fundidas (escorias).
- Sistema de alimentación del reactor: Sistemas estacionarios de alimentación de carbón al reactor, inducen a producción intermitente de gas, afectando la eficiencia del proceso. Sistemas de alimentación de carbón, con alta heterogeneidad granulométrica, induce un flujo de masa variable, afectando significativamente la producción de gas.
- Agente gasificador: A bajas temperaturas (promedio 750 °C) el proceso de gasificación se lleva a cabo por combustión incompleta del carbón; por lo tanto, el agente gasificador debe ser aire u oxígeno, suministrado en defecto. El suministro de aire u oxígeno estequiométrico afecta la eficiencia del proceso, minimizando la producción de CO y aumentando la

producción de CO₂. A altas temperaturas, es recomendable el uso de agentes gasificadores como, CO₂ para producir CO mediante la reacción de Boudouard (ecuación (1.10)), o vapor de agua para producir CO más H₂ a partir de la reacción química de intercambio gas – agua.

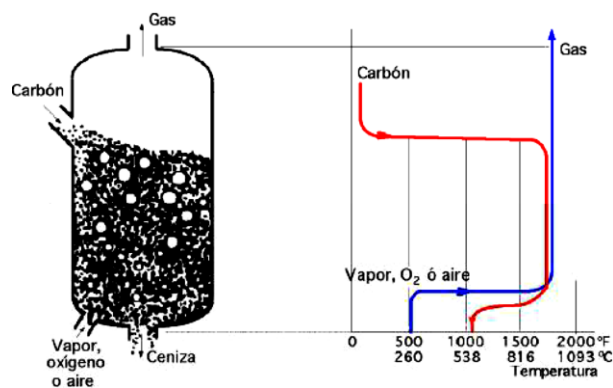
- Temperatura de gasificación: En gasificadores de lecho fijo, la producción de gas puede iniciar a temperaturas promedio de 350°C, alcanzando la más alta eficiencia en producción volumétrica a temperaturas de hasta 900°C; sin embargo, las velocidades de reacción son menores, comparadas con la cinética del proceso en reactores de lecho fluidizado y lecho de flujo arrastrado.
- Sistema de evacuación de cenizas: Existen diferentes tipos de parrilla móvil en los reactores de lecho fijo; pueden ser parrillas de tipo vibratorio, rotacional u oscilantes; el objetivo de estos mecanismos es separar y remover las cenizas del carbón reaccionado, para promover el máximo contacto entre el agente gasificador y la carga; sin embargo, en el lecho fijo la carga permanece acumulada y por lo tanto se reduce el área superficial en las partículas, para entrar en contacto con el agente gasificador; en consecuencia se reduce eficiencia del proceso.

Efecto de las variables sobre la velocidad de las reacciones en gasificador de lecho fijo.

- Granulometría del carbón: Carga estática, tamaño de grano grueso, bajas temperaturas y bajas presiones de inyección del agente gasificador limitan la difusión y reducen la velocidad de reacción. Tamaños finos y bajas presiones de inyección del agente gasificador, producen aglomeración, minimizando la difusión de los gases a través de la carga y reduciendo la velocidad de reacción en el proceso. Las parrillas móviles permiten la precipitación de los tamaños finos de la carga con las cenizas, generando inquemados.
- Rango del carbón: Carbones aglomerantes de bajo rango, presentan una fase de transición o meso fase plástica durante el calentamiento a temperaturas entre los 350 y 550 °C; esta etapa de reblandecimiento reduce la velocidad de reacción para el proceso de formación de char. Los carbones de bajo rango no aglomerantes contienen radicales libres de oxígeno, que favorecen la reactividad y en consecuencia mejoran la velocidad de reacción.
- Sistema de alimentación del reactor: La velocidad de alimentación de la carga al reactor debe estar bien regulada, la sobrealimentación genera aglomeración y reduce la difusión del agente gasificador y en consecuencia se reduce la velocidad de reacción.
- Agente gasificador: En procesos a alta temperatura, la producción de gas de síntesis con inyección de CO₂, resulta muy eficiente, pero por tratarse de una reacción endotérmica, se ve afectada la velocidad de reacción.
- Temperatura de gasificación: A mayor temperatura se incrementa la velocidad de reacción

- Sistema de evacuación de cenizas: El sistema debe garantizar la evacuación de las cenizas secas o fluidas (escorias), para mejorar la difusión del agente gasificador y optimizar la cinética de la reacción.

1.5.6.2 Gasificadores de lecho fluidizado. En este reactor la carga se mantiene en suspensión dentro de una corriente de agente gasificador que entra a presión por la parte lateral inferior. El combustible sólido a gasificar se carga por la parte lateral superior del reactor, con granulometría menor a 6 mm; durante el descenso las partículas de carbón reaccionan con: gases de combustión, de pirólisis y con el agente gasificador que ascienden en contracorriente y a alta velocidad. El perfil térmico del proceso indica que el carbón se calienta rápidamente al ingresar al reactor, comenzando la producción de gas a temperatura promedio de 250°C alcanzando la máxima producción a temperaturas superiores a los 900°C. En este reactor el gas sale a la máxima temperatura de gasificación y las cenizas en promedio a 600 °C. En la Figura 1.8 se presenta un esquema del flujo de masa en el reactor, durante el proceso de gasificación de un combustible sólido, y el perfil térmico para la producción de gas.



Fuente: [18], [57].

Figura 1.8. Esquema de operación y perfil térmico producción de gas en gasificador de lecho fluidizado.

Efecto de las variables sobre la eficiencia de la gasificación en reactor de lecho fluidizado.

- Granulometría del carbón: Tamaños menores a 6 mm se mantienen en suspensión dentro del agente gasificante (CO₂, Aire, Vapor de agua), favoreciendo el gasto de la materia y la reducción de tamaño, generados por las reacciones químicas del proceso de gasificación del carbón. Mientras se mantengan estas condiciones, la transformación de carbón es

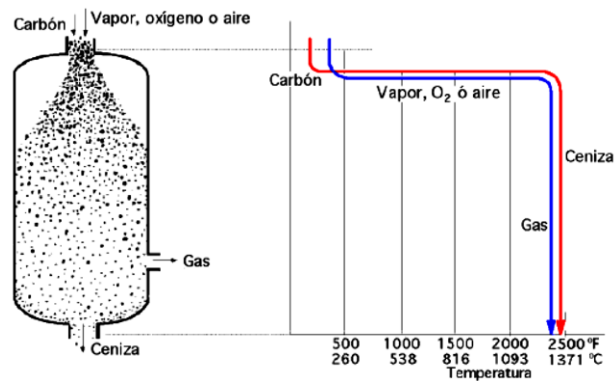
máxima y directamente proporcional a la producción de gas de síntesis; por tanto, la inyección de carbón con granulometrías finas mejora la eficiencia en la producción de gas.

- Rango del carbón: Carbones de bajo rango no aglomerantes, favorecen la eficiencia en la producción de gas; mientras que carbones aglomerantes de bajo rango y carbones de alto rango, requieren mayor energía de reacción.
- Sistema de alimentación del reactor: El control del sistema afecta la eficiencia del proceso, en función de la capacidad de inyección de carga, relación de carbón-fluido de transporte, distribución de la carga para evitar puntos de acumulación y tiempo de residencia en suspensión de la partícula.
- Agente gasificador: Es función directa de la temperatura y del fluido de transporte de la inyección del combustible. Debe ser inyectado con presión suficiente para mantener las partículas de carbón suspendidas, pero debe permitir la precipitación de cenizas secas o fluidas.
- Temperatura de gasificación: En gasificadores de lecho fluidizado el proceso se realiza a altas temperaturas; bajas temperaturas reducen la eficiencia de la producción de gas.
- Sistema de evacuación de cenizas: Dependiendo de la temperatura del proceso y las características de las cenizas del carbón, se pueden producir cenizas secas o fluidas (escorias); el sistema de evacuación de las cenizas, en este caso no presenta efecto significativo sobre la producción de gas; sin embargo, un control no eficiente de la presión del sistema puede mantener las cenizas en suspensión, afectando negativamente la producción de gas.

Efecto de las variables sobre la velocidad de las reacciones en gasificador de lecho fluidizado.

- Granulometría del carbón: Granulometrías finas generan mayor área superficial en una misma cantidad de masa; en consecuencia, favorece la cinética de la reacción.
- Rango del carbón: Carbones aglomerantes afectan negativamente la velocidad de reacción.
- Agente gasificador: A altas temperaturas la gasificación con CO_2 para producir CO , consume energía por ser una reacción endotérmica, por tanto, afecta la velocidad de la reacción.
- Temperatura de gasificación: Temperaturas altas mejoran la cinética de las reacciones de gasificación.
- Sistema de evacuación de cenizas: Una separación eficiente de las cenizas durante la conversión del carbón en el lecho fluidizado, minimiza pérdidas de energía y optimiza la cinética del proceso de gasificación.

1.5.6.3 Gasificadores de flujo arrastrado. El combustible sólido a gasificar se carga por la parte superior del reactor, molido por debajo de 0.1 mm y arrastrado por el flujo inyectado de agente gasificador de vapor de agua, hasta alcanzar las condiciones del proceso de gasificación. El perfil térmico del proceso indica que se trata de un reactor de alta eficiencia, donde se produce el gas desde el comienzo de la entrada del combustible sólido. Tanto gas como cenizas salen del reactor a una temperatura mayor a los 1.200 °C. En la Figura 1.9 se presenta un esquema del flujo de masa en el reactor, durante el proceso de gasificación de un combustible sólido, y el perfil térmico para la producción de gas.



Fuente: [18], [57].

Figura 1.9. Esquema operación y perfil térmico producción de gas en gasificador de lecho arrastrado.

Efecto de las variables sobre la eficiencia de la gasificación en reactor de lecho arrastrado.

- Granulometría del carbón: Granulometrías mayores a 0.1 mm, presentan menores tiempos de residencia en el lecho de reacción con el agente gasificador; por lo tanto, son partículas no reaccionadas totalmente que se precipitan en el lecho colector de cenizas, generando inquemados y reduciendo la eficiencia en la producción de gas.
- Rango del carbón: En sistema de flujo arrastrado la producción de gas se hace más eficiente con carbones de alto rango, teniendo en cuenta que el proceso se lleva a cabo a altas temperaturas.
- Sistema de alimentación del reactor: En este sistema el carbón pulverizado es arrastrado por un flujo de agente gasificador; en consecuencia, la eficiencia en la producción de gas depende del nivel de control y operación del sistema alimentado, en función de la relación carbón – agente gasificante.

- Agente gasificador: Es el fluido de transporte del carbón; define la producción y la composición del gas de síntesis, en función del tipo de reacción, como ejemplo se encuentra que la inyección de vapor favorece la producción de hidrógeno.
- Temperatura de gasificación: El proceso debe mantenerse a temperaturas superiores a los 1200 °C, para que la producción de gas sea máxima y constante.

Efecto de las variables sobre la velocidad de las reacciones en gasificador de lecho arrastrado.

- Granulometría del carbón: La granulometría de operación y el contacto directo del carbón con el agente gasificador, a altas temperaturas, maximizan la velocidad de reacción en el proceso de gasificación.
- Rango del carbón: Carbones de bajo rango a altas temperaturas no producen alquitrán ni aceites pesados; por tanto, las velocidades reacción son altas, tanto para los volátiles como para las partículas de carbón.
- Sistema de alimentación del reactor: El contacto permanente del carbón con el fluido de transporte a altas temperaturas optimiza las condiciones para que la velocidad de reacción sea máxima.
- Temperatura de gasificación: Altas temperaturas mejoran la velocidad de reacción.

1.5.7 Características de los diferentes procesos de gasificación. En la Tabla 1.6 se relacionan las principales características de los reactores de: lecho fijo, lecho fluidizado y lecho arrastrado con respecto a la clasificación, características del combustible y características de operación. En la Tabla 1.7 se muestran las ventajas y desventajas de diferentes reactores.

1.6. FUNDAMENTOS TERMODINAMICOS DEL PROCESO

Con base en los conceptos fundamentales y leyes de la termodinámica, el proceso de gasificación de materiales carbonosos se analiza a partir de la termoquímica, estudiando los efectos caloríficos de las reacciones químicas, los cambios de estado de la materia y la formación de productos; los cambios de calor indican que una reacción química es factible a temperatura y presión constantes; sin embargo, se requiere de un criterio para establecer el sentido y la espontaneidad. Los estudios termodinámicos permiten evaluar la viabilidad de nuevos procesos y mediante un análisis termodinámico se determinan las condiciones óptimas para el desarrollo del proceso [58].

Tabla 1.6. Características de diferentes procesos de gasificación

Tipo de Gasificador		Lecho Móvil		Lecho Fluidizado		Flujo Arrastrado	
CLASIFICACIÓN	Alimentación de Combustible	Seco	Seco	Seco	Seco	Seco	En suspensión líquida
	Condición de Ceniza	Ceniza seca	Escoria	Ceniza seca	Aglomerado	Escoria	Escoria
	Proceso Típico	Lurgi	BGL	Winkler, HTW, HRL, CFB, KBR	KRW, U-Gas	KT; Shell, Siemens, MHI, EAGLE, PWR	GEE, E-Gas, ICCT OMB
CARACTERÍSTICAS DE COMBUSTIBLE	Combustible Preferido	Lignito, carbón bituminoso reactivo, antracita, desechos	Carbón bituminoso, antracita, coque, desechos	Lignito, carbón bituminoso reactivo, antracita, desechos	Lignito, carbón bituminoso reactivo, antracita, coque, biomasa, desechos	Lignito, carbón bituminoso reactivo, antracita, coques	Lignito, carbón bituminoso reactivo, antracita, coques
	Límite de Tamaño de Combustible	5 – 80 mm	5 – 80 mm	< 6 mm	< 6 mm	< 0.1 mm	< 0.1 mm
	Aceptabilidad de Finos	Limitada	Mejor que la ceniza seca	Buena	Mejor	Ilimitado	Ilimitado
	Aceptabilidad de Aglomeración	Si (con agitación)	Si	Posiblemente	Posiblemente	Si	Si
	Límite de Contenido de Cenizas	Ilimitado	< 25% preferido	Ilimitado	Ilimitado	< 25% preferido	< 25% preferido
	Temperatura preferida de fusibilidad de cenizas	> 1200 °C	< 1300 °C	> 1100 °C	> 1100 °C	< 1300 °C	< 1300 °C
CARACTERÍSTICAS DE OPERACIÓN	Temperatura de Operación	~ 1000 °C	> 1000 °C	800 – 1100 °C	800 – 1100 °C	> 1200 °C	> 1200 °C
	Presión de Operación	> 20 bar	> 20 bar	1 – 35 bar	1 – 35 bar	1 – 85 bar	1 – 85 bar
	Demanda de Oxidante (Oxígeno y CO2)	Baja	Baja	Moderada	Moderada	Alta	Alta
	Demanda de Vapor	Alta	Baja	Moderada	Moderada	Baja	Baja
	Temperatura de Producción de Gas	450 – 650 °C	450 – 650 °C	900 – 1050 °C	900 – 1050 °C	1250 – 1600 °C	1250 – 1600 °C
	Pureza del Gas Producido	Baja: sub-productos son alquitrán, polvo, aceites y fenoles	Baja: sub-productos son alquitrán, polvo, aceites y fenoles	Moderada-alta: algunos alquitranes y partículas pueden arrastrarse en el gas producido, dependiendo de la temperatura y la velocidad del gas	Moderada-alta: algunos alquitranes y partículas pueden arrastrarse en el gas producido, dependiendo de la temperatura y la velocidad del gas	Alta: gas casi libre de alquitranes, pero con hollín	Alta: gas casi libre de alquitranes, pero con hollín
	Capacidad Unitaria	10 – 350 MW	10 – 350 MW	100 – 700 MW	20 – 150 MW	Superior a 700 MW	Superior a 700 MW
	Características Distintivas Clave	Alquitrán en el gas producido		Amplio reciclaje de carbón		Gran cantidad de calor sensible en el gas producido	
Problemas Técnicos Clave	Utilización de Finos y Alquitranes		Conversión de Carbón		Enfriamiento del gas crudo		

Fuente: Traducido y adaptado de [34].

El equilibrio termodinámico indica la máxima cantidad de un producto que es posible obtener a partir de unos reactivos bajo condiciones de temperatura y presión dadas; sin embargo, si la velocidad de reacción de dichos reactivos es baja, la reacción no procedería adecuadamente [59].

1.6.1 Criterios de espontaneidad de las reacciones químicas [60]. La espontaneidad se define como un cambio en la reacción que ocurre sin ser inducido por factores externos. En condiciones de energía constante este criterio es el cambio de entropía (ΔS), de acuerdo con la ecuación (1.19).

$$\Delta S = \frac{\delta q}{T} \text{ Ec. (1.19)}$$

Donde δq es el cambio infinitesimal de calor y T es la temperatura absoluta [61].

Tabla 1.7. Ventajas y desventajas de diferentes tipos de reactores.

Tipos de Reactor (WMR)	Análisis Termogravimétrico (TGA)	Reactor de Lecho Fijo (FxB)	Horno de Tubo de caída (DTF)	Lecho Fluidizado (FIB)	Reactor de malla de alambre
Ventajas	Análisis rápido, pero a bajas temperaturas (< 1000 °C)	Tecnologías tanto de contracorriente como de corriente paralela se encuentran disponibles	Facilita la transferencia de masa y la experimentación a altas temperaturas	Distribución de temperatura uniforme	Usado para pirolisis y gasificación en pequeña escala
	Económico y fácil de usar debido a que es común	Puede procesar carbón con contenidos relativamente altos de ceniza (hasta 35% en un gasificador Lurgi de ceniza seca)	Usado especialmente para la pirolisis del carbón para hacer char.	Temperatura estable	Es posible alcanzar una velocidad de calentamiento de 1000 K/s
	Se encuentra disponible tanto para PTGA como para TGA	La velocidad del gas es relativamente baja y ofrece resultados válidos (cerca de un comportamiento de flujo conectado)	Las partículas y los gases fluyen concurrentemente a alta velocidad	Una velocidad muy alta de calentamiento	Puede ser evacuado y aguantar presión desde 1.6 hasta 5 MPa
	Puede explorar varios parámetros (tamaño de partícula, peso de muestra, velocidad de calentamiento y gas de reacción)	Puede ser tanto escoria como ceniza seca	Puede estar disponible tanto para PDTF como para DTF	Facilidad de manejo de sólidos y de apagado	Alta resolución del tiempo para analizar cambios dependientes del tiempo / temperatura
	Dependencia en el cambio de peso como única respuesta	Sólo es recomendable para combustibles sólidos	Puede operar generalmente a altas temperaturas de 1200 – 1600 °C y presiones de 2 – 8 MPa	Capaz de obtener tasas de variación de tiempo continuo de la composición del gas y la reacción de gasificación	Permite forzar el gas de transporte a través de partículas monocapa de carbón / char evitando un flujo insuficiente de CO ₂ a la superficie del char
Desventajas	Difícil para separar los procesos de pirolisis y gasificación	Las mismas deficiencias que en el TGA	Distribución de la temperatura no uniforme	Pérdida de Carbón por drenaje del lecho y arrastre de partículas finas	
	Bajo rendimiento del gas		Incertidumbre respecto a la temperatura y tiempo de reacción (mayor tiempo de residencia)	Limitación en el rango de temperatura debido a la fusibilidad de la ceniza	

Fuente: Traducido y adaptado de [56].

Los criterios de espontaneidad basados en el cambio de entropía total indican que:

Si $\Delta S_{total} = 0$ La reacción química está en equilibrio.

Si $\Delta S_{total} > 0$ La reacción química tiende a ocurrir de forma espontánea del estado 1 al estado 2.

Si $\Delta S_{total} < 0$ La reacción tiende a ocurrir de forma espontánea del estado 2 al estado 1.

A presión y temperatura o volumen constantes, el criterio de espontaneidad se define con las funciones de Energía Libre de Gibbs (G) o de Helmholtz (A). Ecuaciones (1.20) y (1.21).

$$G = H - TS \quad \text{Ec. (1.20)}$$

$$A = U - TS \quad \text{Ec. (1.21)}$$

Donde H es la entalpía, S es la entropía y U es la energía interna.

La variación de la energía libre (ΔG) de una reacción, es la diferencia entre las energías libres de los productos y de los reactivos (ecuación (1.22)), a una temperatura T .

$$\Delta G = \sum G_{\text{productos}} - \sum G_{\text{reactivos}} \quad \text{Ec. (1.22)}$$

Expresada en términos de entalpía y entropía, la energía libre de Gibbs (ecuación (1.23)), y la energía libre de Helmholtz ΔA (ecuación (1.24)), están dados por:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Ec. (1.23)}$$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S \quad \text{Ec. (1.24)}$$

Los criterios de espontaneidad basados en la energía libre indican que:

Si $\Delta G = 0$	La reacción química está en equilibrio.
Si $\Delta A = 0$	
Si $\Delta G > 0$	Es NEGATIVO, la reacción química tiende a ocurrir de forma espontánea del estado 1 al estado 2.
Si $\Delta A > 0$	
Si $\Delta G < 0$	Es POSITIVO, la reacción tiende a ocurrir de forma espontánea del estado 2 al estado 1.
Si $\Delta A < 0$	

1.6.2 Constante de equilibrio de las reacciones químicas [60]. En condiciones estándar el cambio de la Energía Libre de Gibbs está dada por la ecuación (1.25):

$$\Delta G^o = \sum G^o_{\text{productos}} - \sum G^o_{\text{reactivos}} \quad \text{Ec. (1.25)}$$

El cambio de la Energía Libre de Gibbs en condiciones de presión y temperatura o volumen y temperatura constantes, pero no estándar y en términos de la concentración molar se determina por la ecuación (1.26):

$$\Delta G^o = -RT \ln \left(\frac{([R]^r [S]^s)_{\text{prod}}}{([A]^a [B]^b)_{\text{rtvs}}} \right) \quad \text{Ec. (1.26)}$$

Donde r , s , a y b son los coeficientes estequiométricos de los productos R y S , y de los reactivos A y B , respectivamente en una reacción de tipo ecuación (1.27).



De la Ec. (1.26), la constante de equilibrio se expresa mediante la ecuación (1.28):

$$K = \frac{([R]^r [S]^s)_{prod}}{([A]^a [B]^b)_{rtvs}} \quad \text{Ec. (1.28)}$$

1.6.3 Composición de equilibrio. Para reacciones conocidas la composición de equilibrio se puede determinar a partir de las constantes de equilibrio; sin embargo, para resolver sistemas de reacciones simultáneas [62], los estudios termodinámicos de gasificación aplican el algoritmo de minimización de energía libre de Gibbs (G) [10], [63]. Para hallar las moles que minimizan G se puede aplicar el método estequiométrico, seleccionando de forma arbitraria un grupo de reacciones independientes, a partir de un conjunto de posibles reacciones [64], mientras que la minimización directa de G determina la composición de equilibrio para un conjunto de especies [10]. La validez de los resultados de los modelos basados en equilibrios químicos, ha sido planteada en estudios experimentales de gasificación de carbón [65].

El modelo de programación no lineal para resolver las ecuaciones (1.29) y (1.31), normalmente aplica el método del multiplicador de Lagrange; sin embargo, se puede obtener solución directa por métodos de programación cuadrática secuencial (SQP), gradiente reducido generalizado (GRG) [62], ecuaciones de reacción química ajustadas a algoritmos resueltos en Matlab o lenguajes de programación como C ++ y Java; otra forma de solución directa es usando software de aplicación específica como Design II, Aspen Plus, etc [58]. El software HSC Chemistry aplica el algoritmo de minimización de energía libre de Gibbs para encontrar la composición del producto de equilibrio a partir de una mezcla de alimentación [66].

1.6.4 Modelo matemático para la solución del sistema de ecuaciones químicas. El equilibrio de un sistema de reacciones químicas a temperatura y presión constantes se puede expresar por la ecuación (1.29). [59], [67]:

$$G = \sum_{i=1}^{K_N} \mu_i n_i \quad \text{Ec. (1.29)}$$

Si n_i satisface el balance elemental de masa, se obtiene la ecuación (1.30):

$$\sum_{i=1}^{K_N} a_{li} n_i = b_l, \quad l = 1, \dots, M. \quad \text{Ec. (1.30)}$$

Entonces mediante la ecuación (1.31), se determina el valor mínimo de G.

$$G = \sum_{i=1}^{K_N} n_i \Delta G_i^0 + RT \sum_{i=1}^{K_N} n_i \ln y_i + RT \sum_{i=1}^{K_N} n_i \ln P \quad \text{Ec. (1.31)}$$

Nomenclatura

a_{li}	Número de átomos gramo del elemento l en una mole de la especie i
b_l	Número total de átomos gramo del elemento l en la mezcla de reacción
G	Energía libre de Gibbs
K_N	Número total de especies químicas en la mezcla de reacción
M	Número total de elementos atómicos
n_i	Número de moles de la especie i
N	Número total de moles de todas las especies en la mezcla de gas
P	Presión del sistema
R	Constante de los gases
T	Temperatura
y_i	Fracción molar de la especie i
ΔG_i^0	Energía libre de Gibbs estándar de formación de la especie i
μ_i	Potencial químico de la especie i

1.7. CINÉTICA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS EN EL PROCESO DE GASIFICACIÓN DE MATERIALES CARBONOSOS

1.7.1 Cinética y clasificación de las reacciones químicas. Estudia la velocidad y el mecanismo por el cual una especie química se transforma en otra; la velocidad determina el cambio en el número de moles de reactante o producto, por unidad de tiempo [68]. De acuerdo con el número y tipo de fases implicadas, las reacciones químicas se clasifican en: homogéneas si se lleva a cabo en una sola fase, y heterogéneas si requiere más de una fase para que transcurra, independientemente de que la reacción tenga lugar en una de las fases, en la interfase, o si reactantes y productos están distribuidos entre las diferentes fases o en una sola [69]. Ejemplo de reacciones químicas homogéneas y heterogéneas, se muestran en la tabla 1.8.

Tabla 1.8. Reacciones químicas homogéneas y heterogéneas.

	No catalizadas	Catalizadas
Homogéneas	La mayor parte de las reacciones en fase gaseosa	La mayor parte de las reacciones en fase líquida
	Reacciones rápidas tales como la combustión de una llama	Reacciones en sistemas coloidales Reacciones con enzimas microbiológicas
Heterogéneas	Combustión de carbón Tostación de minerales Ataque de sólidos por ácidos Absorción gás-líquido con reacción Reducción de minerales de hierro a hierro y acero.	Síntesis del amoníaco Oxidación del amoníaco para dar ácido nítrico Cracking del petróleo Oxidación del SO ₂ a SO ₃

Fuente: [69].

1.7.2 Velocidad de Reacción. Concepto cinético que describe el paso de componentes reactivos (estado 1) a productos (estado 2) [70], de acuerdo con la reacción ecuación (1.27). La rapidez con la que se produce una reacción es proporcional a la derivada de la concentración molar respecto al tiempo (t), y tiene como dimensión (t^{-1}); de esta manera, la velocidad de consumo de A , es proporcional a su coeficiente estequiométrico a , como lo indica la ecuación (1.32):

$$\frac{dn_A/dt}{dn_B/dt} = \frac{a}{b} \quad y \quad \frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{b} \frac{dn_B}{dt} \equiv J \quad \text{Ec. (1.32)}$$

donde t es el tiempo de reacción, n_A el número de moles de A (el número de moles de A en un volumen determinado se expresa como la concentración molar $[A]$), y J la velocidad de conversión de los productos. A partir de la relación de J con un volumen determinado (V) se obtiene la velocidad de reacción r , mediante la ecuación Ec. (1.33):

$$r \equiv \frac{J}{V} = \frac{1}{V} \left(-\frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} \right) = k[A] \quad \text{Ec. (1.33)}$$

La velocidad de reacción r está relacionada con la concentración de las especies en un tiempo t , de acuerdo con la ecuación Ec. (1.34).

$$r = k[A]^a[B]^b \dots [L]^l \quad \text{Ec. (1.34)}$$

Donde k es la constante cinética o coeficiente de velocidad, y a , b y l son los órdenes parciales de reacción como se muestra en la ecuación (1.35).

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^a, \quad \text{de donde } k_A \equiv ak \quad \text{Ec. (1.35)}$$

Despejando la ecuación (1.35), se tiene la Ec. (1.36):

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_A[A]^a \quad \text{Ec. (1.36)}$$

Siendo a igual a 1, para una reacción de primer orden se tiene las ecuaciones (1.37), (1.38), (1.39), y (1.40), para obtener una expresión que relaciona la velocidad de reacción y la concentración con respecto al tiempo, equivalente a una ecuación de tipo Arrhenius.

$$[A]^{-1}d[A] = -k_A dt \quad \text{Ec. (1.37)}$$

$$\int_1^2 [A]^{-1}d[A] = - \int_1^2 k_A dt$$

$$\ln \left(\frac{[A]_2}{[A]_1} \right) = -k_A(t_2 - t_1) \quad \text{Ec. (1.38)}$$

La ecuación (1.38) aplica para dos tiempos cualesquiera de la reacción, que inicia en el estado 1, donde $[A] = [A]_0$ y $t = 0$, de donde se obtiene la ecuación (1.39):

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_A t \quad \text{Ec. (1.39)}$$

Despejando, $[A]$ se obtiene la ecuación (1.40)

$$\frac{[A]}{[A]_0} = e^{-k_A t}$$

$$[A] = [A]_0 e^{-k_A t} \quad \text{Ec. (1.40)}$$

La velocidad de reacción r se obtiene reemplazando la ecuación (1.40) en (1.35), equivalente a expresión tipo Arrhenius en ecuación (1.41):

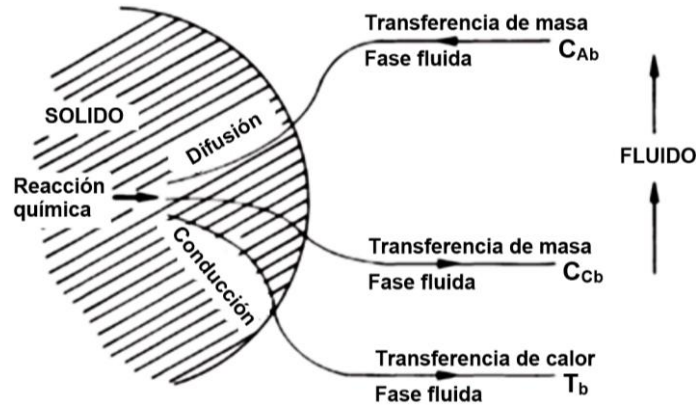
$$r = k[A]_0 e^{-k_A t} \quad \text{Ec. (1.41)}$$

1.7.3 Etapas de reacción en partículas porosas. El proceso de gasificación de materiales carbonosos en lecho fijo, corresponde a un sistema de reacciones químicas heterogéneas (fluido-sólido) (ecuación (1.3)), no catalíticas [69], [71]. La reacción de una partícula porosa y el control de la velocidad, pueden depender de las siguientes etapas (Figura 1.10) [72]:

Etapa 1. Transferencia de calor y masa de reactivos y productos, entre el agente gasificante y la superficie externa de la partícula de carbón.

Etapa 2. Difusión del agente gasificante y de los gases producidos dentro de los poros del carbón.

Etapa 3. Reacción química entre el agente gasificante y el carbón.



Fuente: Traducido y adaptado de [72].

Figura 1.10. Diagrama esquemático del proceso de reacción de una partícula sólida porosa.

Las reacciones del char se pueden estudiar como catalizadores sólidos heterogéneos, que son típicamente sólidos porosos que aceleran la reacción de los reactivos fluidos para obtener productos fluidos; sin embargo, debido a la estructura de poro en el char, la transferencia de masa y la velocidad de difusión son afectadas. La transición de la velocidad de reacción superficial, limitada a una reacción inhibida por la velocidad de difusión en los poros, se describe típicamente mediante el análisis de Thiele [52].

Durante la fase de pirólisis a baja temperatura (100 y 700 °C) [53], se libera materia volátil compuesta por gas de coque (CO , CH_4 , C_2H_6 , H_2S , CO_2 , N_2 y O_2) y alquitrán (aromáticos ligeros (benceno y sus derivados BTX), hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), naftaleno y fenoles) [73], que en presencia de oxígeno combustionan, aportando calor al proceso. La transferencia de calor se presenta por convección entre la superficie sólida y el agente gasificante, y por conducción dentro del sólido. La reacción química y el calor producen cambios en la estructura del sólido o en la estructura de los poros, promoviendo la difusión. Tanto el aporte y transferencia de calor, como la difusión mejoran la velocidad de reacción [72].

Transferencia de masa entre una superficie sólida de una partícula y un gas en movimiento. Para calcular el coeficiente de transferencia promedio de masa a partir de correlaciones empíricas, entre una corriente de gas y la superficie sólida de un material carbonoso, se plantea a partir de la Figura 1.10, que la especie A (carbono) se transfiere de la superficie sólida a la corriente de gas. La concentración de carbono cerca de la superficie sólida es C_{As} , y en la mayor parte del fluido la

concentración es C_{Ab} . Entonces, la velocidad de transferencia la masa por unidad de superficie del sólido se calcula a partir de la ecuación (1.42).

$$\eta_A = k_m(C_{Ab} - C_{As}) \quad \text{Ec. (1.42)}$$

Donde η_A es el flujo de carbono y k_m es el coeficiente de transferencia de masa.

La correlación para estimar k_m se expresa generalmente en términos del número de Sherwood, en función de otros grupos adimensionales como los números de Reynolds y Schmidt. Existen diferentes correlaciones de este tipo, dependiendo del modo de contacto fluido-sólido; ejemplos: partículas unitarias inmersas en un fluido, en lecho fijo o en lecho fluidizado. [72].

Difusión de un fluido a través de un sólido poroso. En un sólido poroso el área superficial (específica), es mucho mayor que el área de la superficie externa; el fluido entra en contacto con la superficie interna de los poros por difusión incrementando la posibilidad de reacción. La difusión disminuye cuando la tortuosidad en la distribución de poro aumenta y el tamaño se reduce; en estos casos existe la probabilidad de que las leyes de difusión molecular no se cumplan; sin embargo, el sistema se puede analizar por la difusión de Knudsen. En un proceso bajo condiciones específicas se puede establecer un gradiente positivo de presión para alcanzar la difusión del fluido en todos los poros, teniendo en cuenta la transferencia de masa debida al incremento de presión [72]. La difusión en medios porosos se describe por la ley de Fick de acuerdo con la ecuación (1.43):

$$\eta_A = -D_e \nabla C_A \quad \text{Ec. (1.43)}$$

Donde D_e es la difusividad efectiva de A en el medio poroso; se determina mediante la fórmula de Bosanquet (ecuación (1.44)), descontando el área de la sección transversal ocupada por el sólido e incrementando la distancia de difusión debida a la trayectoria irregular de los poros. ∇C_A es el gradiente de concentración donde C_A es la concentración real de A en el espacio de poro.

$$\frac{1}{D_{Ae}} = \frac{\tau}{\varepsilon} \left(\frac{1}{D_{Ak}} + \frac{1}{D_{AB}} \right) \quad \text{Ec. (44)}$$

Donde:

- D_{Ae} Difusividad efectiva de A
- D_{Ak} Difusividad de Knudsen (Coeficiente de capilaridad simple)
- D_{AB} Difusividad molecular de A en la mezcla
- τ Tortuosidad de la porosidad en el sólido
- ε Porosidad del sólido

Cinética intrínseca de reacciones heterogéneas sobre superficies sólidas. En algunos casos, las reacciones fluido-sólido se pueden aproximar como reacciones de primer orden; pero el efecto de la concentración es muy significativo. La adsorción y la reactividad son propiedades específicas de cada sustancia; la adsorción de especies fluidas en una superficie sólida puede darse por adsorción física o por quimisorción; esta última induce las reacciones fluido-sólido. La cinética química de las reacciones fluido-sólido presenta tres etapas:

Etapa 1. Adsorción de reactivos

Etapa 2. Reacción entre especies adsorbidas y el sólido en la superficie,

Etapa 3. Desorción de los productos.

Una expresión simplificada de velocidad que incluye la cinética de las tres fases es la ecuación (1.36), se obtiene mediante una aproximación al estado estacionario, conociendo los equilibrios de reacción, expresada mediante la ecuación (1.45).

$$Rate = \frac{k \left(C_R^n - \frac{C_P^m}{K_E} \right)}{1 + K_R C_R + K_P C_P} \quad \text{Ec. (45)}$$

Donde C_R es la concentración del reactante, C_P es la concentración del producto en la fase fluida. Cuando las concentraciones son bajas y $m=n=1$, las velocidades son de primer orden. Las constantes están determinadas por cada una de las fases que controlan la velocidad.

Transferencia de calor entre una superficie sólida y un fluido en movimiento. Se realiza por convección (ecuación (46)); el flujo de calor se calcula a partir de la ecuación (1.46), [74].

$$q = h(T_s - T_b) \quad \text{Ec. (46)}$$

Donde q es la velocidad de transferencia de calor por unidad de área, h el coeficiente de transferencia de calor por convección, T_s la temperatura de la superficie sólida y T_b la temperatura del fluido. A altas temperaturas la transferencia de calor entre la partícula y sus alrededores también puede darse por radiación. El flujo de calor por radiación recibido por una partícula se determina a partir de la ecuación (1.47) [74].

$$q_r = \sigma(\varepsilon_a T_a^4 - \varepsilon_s T_s^4) \quad \text{Ec. (1.47)}$$

Donde ε es el valor de la emisividad de la superficie, σ es la constante de Boltzmann y T_a es la temperatura de los alrededores.

Conducción de calor en sólidos porosos. La conducción de calor en un medio poroso se describe mediante la Ley de Fourier, de acuerdo con la ecuación (1.48) [72].

$$q = -\lambda_e \nabla T \quad \text{Ec. (1.48)}$$

Donde λ_e es la conductividad térmica efectiva, y ∇T es el gradiente de temperatura, bajo el supuesto de que el gas contenido en el poro se mantiene en equilibrio térmico con el sólido. La conductividad térmica de un sólido consolidado (agregado de partículas finas) se puede calcular a partir de la ecuación (1.49), [72].

$$\lambda_e = \lambda_s(1 - \varepsilon) \quad \text{Ec. (1.49)}$$

Donde λ_s es la conductividad térmica del sólido.

1.7.4 Modelos para determinar la velocidad de reacción. Los modelos de reacción química de un solo paso son las expresiones más simples, para representar el comportamiento cinético de las reacciones gas-sólido, sin tener en cuenta adsorción y desorción como factores no limitantes para la reacción global. Estos modelos representan una reacción gas-sólido, dentro de un intervalo de temperatura menor a 1000 °C, si la reacción química es la etapa de control y la transferencia de masa no tiene un efecto significativo [75], [76]. A continuación, se presenta una breve descripción de modelos cinéticos.

Modelo de poro aleatorio (Random Pore Model). La velocidad de reacción se calcula a partir de la pérdida de superficie, que se presenta en la medida en que avanza la gasificación, considerando que el área de la superficie y el diámetro de los poros incrementa hasta fusionarse, desapareciendo las paredes [52], [77].

Modelo de contracción de núcleo (Shrinking Core Model). Este modelo parte del supuesto que, la velocidad de reacción del proceso no está limitada por las velocidades de reacción en la superficie de las partículas, o de difusión en los poros, cuando las velocidades de reacción son muy altas; sin embargo, depende de la velocidad de transferencia de masa, desde y hacia el exterior de las partículas; todo el gas reactivo se consume en el exterior de la partícula de carbón, o dentro de los poros superficiales, reduciendo el diámetro de la partícula de carbón. A diferencia del modelo de poro aleatorio, donde el diámetro de partícula no cambia, pero aumenta la porosidad hasta quedar únicamente la materia no reactiva (ceniza); en el modelo de reducción de tamaño del núcleo, la porosidad de las partículas se mantiene constante, pero el diámetro disminuye hasta que toda la materia reactiva haya sido consumida por el gas reactante. Con los dos modelos se puede establecer

que la velocidad de reacción disminuye de forma proporcional al gasto de la partícula de la partícula [52].

Modelos cinéticos de Langmuir-Hinshelwood (LH). Se desarrollaron con base en teorías de adsorción y desorción; se aplican con frecuencia cuando hay competencia entre especies [78]. Cuando la temperatura de reacción aumenta, la etapa de control es la difusión intraporosa. Incluso cuando no hay ninguna razón teórica para usar modelos LH en estas condiciones, estos modelos pueden encajar mejor los resultados experimentales debido a un mayor número de parámetros de regresión [79]. Autores como [80], proponen la extrapolación de datos cinéticos del modelo Langmuir-Hinshelwood a temperaturas más altas, para las reacciones de gasificación de carbón con CO₂.

Modelo de núcleo integrado (ICM) o modelo powerlaw. Es uno de los modelos cinéticos más utilizados para las reacciones gas-sólido. El orden n de reacción puede estar asociado con el coeficiente estequiométrico para reacciones elementales. En reacciones heterogéneas, también puede interpretarse como un factor de forma en diferentes geometrías de partículas, si la difusión del agente de gasificación controla la velocidad de gasificación global [79].

Modelo volumétrico (VM). Es el modelo más simple que describe una reacción gas-sólido. Supone que la reacción tiene lugar uniformemente dentro del volumen de la partícula [79].

Función de distribución normal (NDF). Los parámetros se estiman utilizando regresión no lineal [81]. La velocidad de reacción se puede expresar como una función de la velocidad intrínseca de reacción multiplicada por una densidad de probabilidad normal [79].

Otros modelos cinéticos para las reacciones químicas del proceso de gasificación de materiales carbonosos, con sus ecuaciones desarrolladas, se presentan de forma sintética en la tabla 1.9.

1.8. CONCEPTOS FUNDAMENTALES DE ANÁLISIS TÉRMICO (AT).

El análisis térmico permite analizar en una muestra de material, la relación de una propiedad en función de la temperatura en ambiente controlado; existen diferentes técnicas [82], que incluyen métodos estáticos asociados a cambios de masa, a presión constante en función de la temperatura, y a temperatura constante; también métodos dinámicos asociados a cambios de masa, como termogravimetría (TG ó TGA) y termogravimetría derivativa (DTG) [83], [84]; estas últimas aplicadas en esta investigación.

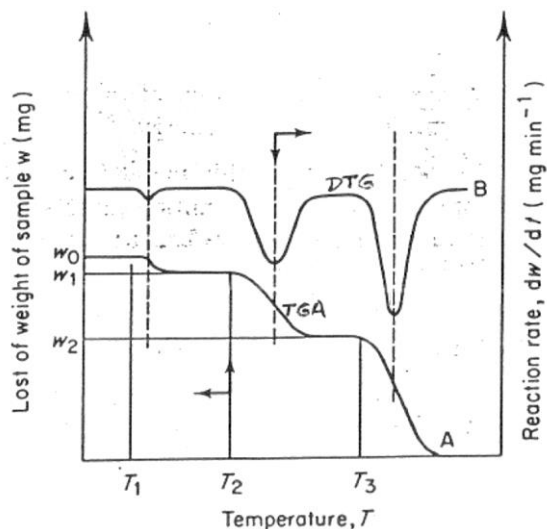
Tabla 1.9. Modelos cinéticos para reacciones químicas del proceso de gasificación.

Modelos	Ecuaciones	Comentarios
Modelo Homogéneo	$x = 1 - \exp(-kt)$ $\frac{dx}{dt} = k(1 - x)$ <p>k es la velocidad de la reacción cinética y x es la conversión</p>	Este modelo reduce la reacción heterogénea gas – sólido de la gasificación del carbón a una reacción homogénea asumiendo que el gas está reaccionando con el char en todos los lugares posibles, tanto dentro como fuera de la superficie de partícula
Modelo de reacción volumétrica modificado	$x = 1 - \exp(-at^b)$ $\frac{dx}{dt} = a^{1/b}b(1 - x)[- \ln(1 - x)]^{(b-1)/b}$ <p>a y b son constantes empíricas</p>	Este modelo aplica a un orden de reacción (b= poder de tiempo) y modifica la ecuación del modelo homogéneo. Aplicando este orden, el modelo homogéneo se acerca al de RPM, en el cual un polinomio de segundo orden es el poder del tiempo
Modelo de reacción volumétrica	$- \ln(1 - x) = k_p P_A^n t$	
Modelo de Dutta y Wen	$a = 1 \pm 100x^{\nu\beta} \exp(-\beta x)$ $\frac{dx}{dt} = a k C_g(1 - x)$ <p>v y β son constantes que dependen de cada char ($0 \leq \nu \leq 1$)</p>	Esta es la misma ecuación que se utiliza para la reacción homogénea, excepto por el nuevo factor "a", a es definido como la relación entre el área superficial de poro disponible por unidad de peso en cualquier fase de la conversión y el área superficial de poro inicial por unidad de peso. La ecuación de un valor no debería ser empleada más allá de $x > 0.9$
Modelo de Johnson	$\frac{dx}{dt} = f_1 k_1 (1 - x)^{2/3} \exp(-ax^2)$ <p>f1: factor reactivo relativo; depende del tipo de char y de la temperatura; kt: constante cinética, depende de las presiones parciales de los gases de reacción, ax2: influencia relativa del área superficial efectiva.</p>	Si $\alpha = 0$, el modelo de Johnson se convierte en el mismo modelo de núcleo no reactivo; si $\alpha = 1$, el modelo puede ser representado por el modelo homogéneo para conversiones por debajo de 0.75
Modelo de Adschiri y Furusawa	$\frac{dx}{dt} = S(x)k = k(1 - x)$ <p>S(x) es el área superficial</p>	Estos investigadores consideraron que el modelo homogéneo es suficiente para char de alta porosidad (>0.5). Solamente se incluye el valor del área superficial
Modelo de teoría unificada	$x \equiv 1 - [1 - R_{co}(1 - m)\tau]^{1/1-m}$ $\frac{dx}{dt} = R_{co}(1 - x)^m$ <p>M es el orden de reacción del gas</p>	Este modelo está basado en el hecho que cuando la conversión (x) es graficada contra el tiempo adimensional $\tau = t/1/2$ es el tiempo de vida media para la reacción de gasificación del carbón, sin tener en cuenta las temperaturas, presiones, agentes de gasificación y carbones, todos los gráficos experimentales pueden describirse por una sola curva para conversiones < 0.7
Modelo de Liliedahl y Sjostrom	$C \xrightleftharpoons{q_1} C^*$ $C^* \xrightarrow{q_2} \text{gas}$ <p>q1 y q2 son constantes de proporción. C denota un char libre y C* un sitio activo</p> $x = \cos h(kk_1) \exp(-kt)$ $x = (1 + kk_1 t) \exp(-k(k_1 + 1)t)$ <p>k y k1 son constantes cinéticas</p>	La primera ecuación sería representativa de las velocidades de gasificación que decrecen con la conversión, mientras que la segunda estaría relacionada con el incremento en las velocidades de reacción. Aunque existe una buena correlación entre las reactividades predichas por estas ecuaciones y los resultados actuales para la gasificación del CO2 a 770 – 800 °C, la posición de cuándo debe ser usada cada ecuación, no se tuvo en cuenta.
Otros modelos	Modelo de Mahajan y modelo parabólico	Estos son modelos completamente empíricos para la predicción de la reactividad del carbón durante la gasificación. Se emplearon polinomios de segundo orden para describir la reacción de gasificación.

Fuente: Traducido de [56].

El TGA se realiza en una termobalanza [84], que permite verificar el comportamiento de la masa del analito en función de la temperatura, mediante información cuantitativa de reacciones de descomposición, oxidación y/o de procesos como vaporización, sublimación y desorción. Entre las aplicaciones más importantes de este método están: el análisis de composición y los perfiles de descomposición de sistemas con múltiples componentes [83]. Al graficar los resultados se obtienen termogramas con curvas TGA que muestran el cambio de masa con respecto al cambio de

temperatura, y DTG que miden la derivada de la masa con respecto al tiempo, como se muestra en la Figura 1.11. Los “efectos térmicos” o cambios notables en los termogramas se deben a: Transiciones de 1er orden (fusión/recristalización, evaporación/condensación), y de 2do orden (temperatura de transición vítrea de sustancias amorfas), entre otras [84].



Fuente: [85]

Figura 1.11. Termograma típico. A) Curva primaria (TGA, termograma convencional); B) Curva derivada (DTG, termograma diferencial).

Ejemplo de interpretación. La curva A presenta pérdida de peso en el intervalo ($w_0 - w_1$) que puede indicar desorción de compuestos de bajo punto de volatilización, que a temperaturas promedio de 100°C indicaría pérdidas de agua; las pérdidas en los intervalos ($w_1 - w_2$) y ($w_2 - w_3$) podrían interpretarse como descomposición térmica de la muestra [84].

REFERENCIAS

- [1] C. Leon Altamirano, "El carbón , ¿ Garantía del futuro energético ?," *Enseñanza las Ciencias la Tierra*, vol. 16, no. 3, pp. 229–238, 2008.
- [2] Statista, "Principales países con reservas probadas de carbón 2014 | Estadística," 2016. [Online]. Available: <https://es.statista.com/estadisticas/634779/carbon-reservas-probadas-de-los-diez-principales-paises-en/>.
- [3] P. Herrera, "Presentación Contexto Sector Ladrillero Bogotá," *In Slide Share*, 2015. [Online]. Available: <https://es.slideshare.net/occiarcillas/sector-ladrillero-colombia>.
- [4] C. F. Valdés *et al.*, "Co-gasification of sub-bituminous coal with palm kernel shell in fluidized bed coupled to a ceramic industry process," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 107, pp. 1201–1209, 2016.
- [5] C. F. Valdés, G. Marrugo, F. Chejne, J. I. Montoya, and C. A. Gómez, "Pilot-Scale Fluidized-Bed Co-gasification of Palm Kernel Shell with Sub-bituminous Coal," *Energy and Fuels*, vol. 29, no. 9, pp. 5894–5901, 2015.
- [6] D. Ayhan, "Sustainable cofiring of biomass with coal," *Energy Convers. Manag.*, vol. 44, no. 9, pp. 1465–1479, 2003.
- [7] C. García-Arbeláez, X. Barrera, R. Gómez, and R. Suárez-Castaño, *El ABC de los compromisos de Colombia para la Cop 21*, 2nd ed. Santiago de Cali: WWF Colombia, 2015.
- [8] P. Correa, "Colombia Reducirá en un 20% sus emisiones de CO₂," *El Espectador*, p. 12, Sep-2015.
- [9] A. Demirbaş, "Global renewable energy resources," *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.*, vol. 28, no. 8, pp. 779–792, 2006.
- [10] S. Adhikari *et al.*, "A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of glycerol," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 14, pp. 2875–2880, 2007.
- [11] D. Tillman, "Solid Fuel Blending: principles, practices and problems," p. 337, 2012.
- [12] J. J. Battista Jr., E. E. Hughes, and D. A. Tillman, "Biomass cofiring at Seward Station. (Cofiring benefits for coal and biomass)," *Biomass and Bioenergy*, vol. 19, pp. 419–427, 2000.
- [13] D. Mallick, P. Mahanta, and V. S. Moholkar, "Co-gasification of coal and biomass blends:

- Chemistry and engineering,” *Fuel*, vol. 204. Elsevier Ltd, pp. 106–128, 2017.
- [14] J. Rezaiyan and N. Cheremisinoff, *Gasification Technologies: A primer for Engineers and Scientists*. Boca Ratón - Florida: VRC Taylor and Francis Group, 2005.
- [15] P. N. Sheth and B. V. Babu, “Experimental studies on producer gas generation from wood waste in a downdraft biomass gasifier,” *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 12, pp. 3127–3133, 2009.
- [16] D. A. Bell, B. F. Towler, and M. Fan, *Coal Gasification and Its Utilization*, vol. I. Elsevier, Butterworth-Heinemann, 2011.
- [17] L. Emami-Taba, M. F. Irfan, W. M. A. Wan Daud, and M. H. Chakrabarti, “Fuel blending effects on the co-gasification of coal and biomass - A review,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 57, pp. 249–263, 2013.
- [18] R. W. Breault, “Gasification processes old and new: A basic review of the major technologies,” *Energies*, vol. 3, no. 2, pp. 216–240, 2010.
- [19] L. . T. Faccini, D.; Nisensohn, “Manual de reconocimiento y manejo de malezas,” Rosario - Argentina, 2012.
- [20] J. Holm, L.; Plucknett, D.; Pancho, L.; Herberger, *The world’s worst weeds*. Honolulu - Hawaii: University Press, 1977.
- [21] M. Coquillat, “Sur les plantes les plus communes a la surface du globe,” Lyon - France, 1951.
- [22] A. Poonia and A. Upadhayay, “Chenopodium album Linn: review of nutritive value and biological properties,” vol. 52, no. July, pp. 3977–3985, 2015.
- [23] B. Alpern, “Le ‘Lexique international de petrographie des charbons’; occasion d’un panorama et d’un bilan,” *Bull. la Société Géologique Fr.*, vol. S7-V, no. 7, pp. 1041–1048, 1963.
- [24] U. Cornell, *Lexique international de pétrographie des charbons*, 2 Digitali. Paris: Centre national de la recherche scientifique, 1963.
- [25] C. ASTM, *Anual Book of ASTM Standards for Coal and Coke*, vol. 05. West Conshohocken - United States: ASTM, 2010.
- [26] C. Sandoval, *Combustibles*, Primera. Tunja: Editorial UPTC, 1990.
- [27] M. Ardila, “Carbones y coques,” *Carbones y coques*, p. 45, 2009.
- [28] W. S. Parr, *The Classification of Coal*. Illinois: University of Illinois, 2007.

- [29] H. Spliethoff, *Power generation from solid fuels*, vol. 21, no. Skorupska 1993. 2010.
- [30] R. Barrera Zapata, J. F. Pérez Bayer, and C. Salazar Jiménez, "Colombian coals: classification and thermochemical characterization for energy applications," *Rev. ION*, vol. 27, no. 2, pp. 43–54, 2014.
- [31] B. M. Higman C, *Gasification*, Segunda. United States of America: Elsevier, 2008.
- [32] S. V. Vassilev and C. G. Vassileva, "A new approach for the combined chemical and mineral classification of the inorganic matter in coal. 1. Chemical and mineral classification systems," *Fuel*, vol. 88, no. 2, pp. 235–245, 2009.
- [33] S. V Vassilev, K. Kitano, S. Takeda, and T. Tsurue, "Influence of mineral and chemical-composition of coal ashes on their fusibility," *Fuel Process. Technol.*, vol. 45, no. 95, pp. 27–51, 1995.
- [34] K. Qin, "Entrained Flow Gasification of Biomass," Technical University of Denmark, 2012.
- [35] M.R. Riazi; and R. Gupta, *Coal production and processing technology*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2016.
- [36] C. D.-5 ASTM, "ASTM D 388 Standard Classification of Coals by Rank," in *Annual Book of ASTM Standards, Vol 05.06.*, D 388 – 34., vol. 05, no. January 2000, D.-5 ASTM Committee, Ed. West Conshohocken - United States, 2010, pp. 1–7.
- [37] T. Twidell, J. Weir, *Renewable Energy Resources*, Segunda Ed. Nwe York: E&FN Spon Ltd, 2006.
- [38] A. Demirbaş, "Sustainable cofiring of biomass with coal," *Energy Convers. Manag.*, vol. 44, no. 9, pp. 1465–1479, 2003.
- [39] S. V. Vassilev, D. Baxter, L. K. Andersen, and C. G. Vassileva, "An overview of the chemical composition of biomass," *Fuel*, vol. 89, no. 5, pp. 913–933, 2010.
- [40] D. A. Tillman, D. N. B. Duong, and N. S. Harding, *Solid Fuel Blending*, 1st ed. Kidlington, Oxford: Elsevier, 2012.
- [41] E. E. Hughes and D. A. Tillman, "Biomass cofiring: Status and prospects 1996," *Fuel Process. Technol.*, vol. 54, no. 1–3, pp. 127–142, 1998.
- [42] D. N. B. Duong, D. A. Tillman, and A. Widenman, "Fuel Blending for Combustion Management," *Combust. Eng. Issues Solid Fuel Syst.*, pp. 171–197, 2008.

- [43] S. S. Kitto JB, *Steam: its generation and use*, 42nd ed. United States of America: The Babcock & Wilcox Company, 2015.
- [44] C. Meesri, B. Moghtaderi, R. Gupta, H. Rezaei, and T. Wall, "Co-firing of biomass with coal: combustion issues," in *Proceedings 18th international Pittsburgh Coal Conference*, 2001.
- [45] D. A. Tillman, "Biomass cofiring: The technology, the experience, the combustion consequences," *Biomass and Bioenergy*, vol. 19, no. 6, pp. 365–384, 2000.
- [46] Wolfgang Pietsch, *Size enlargement by agglomeration*. England: Wiley, 1991.
- [47] P. D. Grover and S. K. Mishra, "Biomass Briquetting: Technology and Practices. Regional wood energy development programme in Asia GCP/RAS/154/NET, Field document No. 46," *Reg. Wood Energy Dev. Program. Asia*, no. 46, pp. 1–48, 1996.
- [48] R. S. Bello, M. A. Onilude, and T. A. Adegbulugbe, "Extrudate Characteristics Produced from High Density Screw-Type Extruder Machine," *Int. Lett. Chem. Phys. Astron.*, vol. 54, no. July, pp. 88–97, 2015.
- [49] K. C. Sen, "Development of waterproof densified solid fuel pellet from forestry residues," in *Proceedings of the Sixth Canadian Bioenergy R&D Seminar held at Columbia*, 1987, pp. 16–18.
- [50] J. Rezaian and N. Cheremisinoff, *A Primer for Engineers and Scientists*. Boca Raton FL: CRC Press, 2005.
- [51] W. Bodler and J. Huebler, "Coal Gasification," in *COAL HANDBOOK*, 1st ed., TRW Energy Systems Group, Ed. New York: Marcel Dekker Inc, 1981, pp. 494–704.
- [52] D. A. Bell, B. F. Towler, and M. Fan, *Coal Gasification and its Applications*, First edit. New York: Elsevier, 2011.
- [53] Ke-Chang Xie, *Structure and reactivity of Coal*. New York Dordrecht London: Springer Heidelberg, 2015.
- [54] A. V Bridgwater, "The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation," *Fuel*, vol. 14, no. 5, pp. 631–653, 1995.
- [55] H. H. & S. Schobert C., "Chemicals and materials from coals in the 21st century," *Fuel*, vol. 81, pp. 15–31, 2002.
- [56] M. F. Irfan, M. R. Usman, and K. Kusakabe, "Coal gasification in CO₂ atmosphere and its kinetics since 1948: A brief review," *Energy*, vol. 36, no. 1, pp. 12–40, 2011.

- [57] Fernandez D.P., "Biblioteca sobre ingeniería energética," *Gasificación del Carbón*, 2000. [Online]. Available: <http://es.pfernandezdiez.es/>. [Accessed: 15-May-2018].
- [58] G. R. Kale, B. D. Kulkarni, and R. N. Chavan, "Combined gasification of lignite coal: Thermodynamic and application study," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 45, no. 1, pp. 163–173, 2014.
- [59] Ira N. Levine, *Fisicoquímica*, 5th ed. Madrid, 2004.
- [60] R. K. Upadhyaya, G.S.; Dube, *Problemas de termodinámica y cinética en metalurgia*. Buenos Aires Argentina, 1979.
- [61] Y. a. Cengel and M. E. Boles, "Termodinamica," *Termodinamica*, p. 1456, 2011.
- [62] Y. Lwin, "Chemical equilibrium by Gibbs energy minimization on spreadsheets," *Int. J. Eng. Educ.*, vol. 16, no. 4, pp. 335–339, 2000.
- [63] A. Haryanto, S. D. Fernando, L. O. Pordesimo, and S. Adhikari, "Upgrading of syngas derived from biomass gasification: A thermodynamic analysis," *Biomass and Bioenergy*, vol. 33, no. 5, pp. 882–889, 2009.
- [64] I. Fishtik, "A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of ethanol via response reactions," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 25, no. 1, pp. 31–45, 2000.
- [65] P. P. M. Marcourt, V. Paquay, A. Piel, "Coal gasification at pressure by mixtures of carbon dioxide and oxygen," *Fuel*, vol. 62, no. 7, pp. 823–828, 1983.
- [66] K. Kumabe, T. Hanaoka, S. Fujimoto, T. Minowa, and K. Sakanishi, "Co-gasification of woody biomass and coal with air and steam," *Fuel*, vol. 86, no. 5–6, pp. 684–689, 2007.
- [67] K. Denbigh, *The principles of chemical equilibrium*. London, 1966.
- [68] Smith J.M., *Ingeniería de la Cinética Química*, Sexta. México, 1991.
- [69] O. Levenspiel, *Ingeniería de las Reacciones Químicas*, Segunda. México D.F., 1987.
- [70] R. E. ABRIL, *Termodinámica y Cinética*, Primera. Córdoba - Argentina: Universidad Nacional de Córdoba, 1978.
- [71] R. W. Missen, C. A. Mims, and B. A. Saville, *Introduction to Chemical Reaction Engineering and Kinetics*. 1999.
- [72] H. Y. Sohn and M. E. Wadsworth, *Rate Processes of Extractive Metallurgy*. New York: Plenum Press, 1979.

- [73] M. Wiatowski, K. Kapusta, and K. Stańczyk, "Analysis and characteristics of tars collected during a pilot-scale underground coal gasification (UCG) trial," *Fuel*, vol. 208, no. December 2016, pp. 595–601, 2017.
- [74] Y. A. Çengel, *Transferencia de Calor y Masa*, 3rd ed. México D.F.: Mc Graw Hill, 2007.
- [75] J. Khalil, R., Varhegyi, G., Jaschke, S., Gronli, M.G., Hustad, "CO₂ Gasification of Biomass Chars: A Kinetic Study," *Energy Fuels*, vol. 23, pp. 94–100, 2009.
- [76] A. Tremel and H. Spliethoff, "Gasification kinetics during entrained flow gasification - Part II: Intrinsic char reaction rate and surface area development," *Fuel*, vol. 107, pp. 653–661, 2013.
- [77] P. D. Bhatia SK, "Random pore model for fluid-solid reactions: I. Isothermal, Kinetic Control," *AIChEJ*, vol. 26(no. 3), pp. 379–386, 1980.
- [78] S. Umemoto, S., Kajitani, S., Hara, "Modeling of coal char gasification in coexistence of CO₂ and H₂O considering sharing of active sites," *Fuel*, vol. 103, pp. 14–21, 2013.
- [79] N. Mahinpey and A. Gomez, "Review of gasification fundamentals and new findings: Reactors, feedstock, and kinetic studies," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 148, pp. 14–31, 2016.
- [80] S. Kajitani, S., Suzuki, N., Ashizawa, M., Hara, "CO₂ gasification rate analysis of coal char in entrained flow coal gasifier," *Fuel*, vol. 85, pp. 136–169, 2006.
- [81] J. H. Zou *et al.*, "Modeling reaction kinetics of petroleum coke gasification with CO₂," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 46, no. 7, pp. 630–636, 2007.
- [82] T. Lever, P. Haines, J. Rouquerol, E. L. Charsley, P. Van Eckeren, and D. J. Burlett, "ICTAC nomenclature of thermal analysis (IUPAC Recommendations 2014)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 86, no. 4, pp. 545–553, 2014.
- [83] D. A. Skoog and S. R. Crouch, *Principios de análisis instrumental*, Sexta. Mexico: Cengage Learning Editores, 2008.
- [84] L. M. Gugliotta, "Análisis Térmico de Polímeros." Santa Fe de Veracruz - Argentina, pp. 1–17.
- [85] J. F. Rabek, *Mechanisms of photophysical processes and photochemical reactions in polymers: theory and applications*, 5th ed. Chichester - England: John Wiley and Sons, 1987.

CAPITULO 2.
PROCEDIMIENTO METODOLOGICO
Y EXPERIMENTAL

TABLA DE CONTENIDO

	pág.
2. PROCEDIMIENTO METODOLOGICO Y EXPERIMENTAL	64
2.1 ESTRUCTURA METODOLOGICA	65
2.2 SELECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CARBONES Y BIOMASA.	66
2.2.1 Selección y caracterización de carbones.	66
2.2.2 Selección y caracterización de biomosas.	68
2.3 DISEÑO DE MEZCLAS AGLOMERADAS CARBÓN-BIOMASA.	68
2.4 PRUEBAS DE GASIFICACIÓN.	69
2.4.1 Gasificación de briquetas en microreactor de lecho fijo.	69
2.4.2 Pruebas y condiciones de experimentación en analizador Termogravimétrico (TGA).	69
2.4.3 Gasificación de mezclas para análisis cinético del proceso.	72
2.4.3.1 Análisis de degradación y gasto del aglomerante.	72
2.4.3.2 Análisis de Fusibilidad de cenizas.	72
2.4.4 Simulación de las Composiciones de Equilibrio.	72
2.5 ANALISIS TERMODINAMICO DEL PROCESO DE GASIFICACIÓN DE MEZCLAS AGLOMERADAS.	74
2.6 PARÁMETROS CINÉTICOS DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN EN EL PROCESO DE GASIFICACIÓN.	74
2.6.1 Relación de conversión de masa (α).	74
2.6.2 Velocidad de reacción (r_c).	74
2.6.3 Modelos de reacción	75

2.7 DETERMINACION DEL MODELO CINETICO	75
2.7.1 Parámetros cinéticos E y A, y ajuste de la ecuación cinética.	76
2.7.2 Evaluación del modelo de reacción.	76
REFERENCIAS	78

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 2.1. Análisis y normas para caracterización de carbón, biomasa y mezclas carbón-biomasa.	67
Tabla 2.2. Pruebas y condiciones experimentales de la gasificación en TGA.	70
Tabla 2.3. Información experimental base para la simulación en HSC.	73
Tabla 2.4. Algunas expresiones diferenciales e integrales para modelos de reacción gas-sólido.	76

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 2.1. Flujograma de la estructura metodológica.	65
Figura 2.2. Esquema del proceso de producción, muestreo y análisis del gas de síntesis.	69
Figura 2.3. Esquema montaje de equipos para pruebas de gasificación en TGA.	71

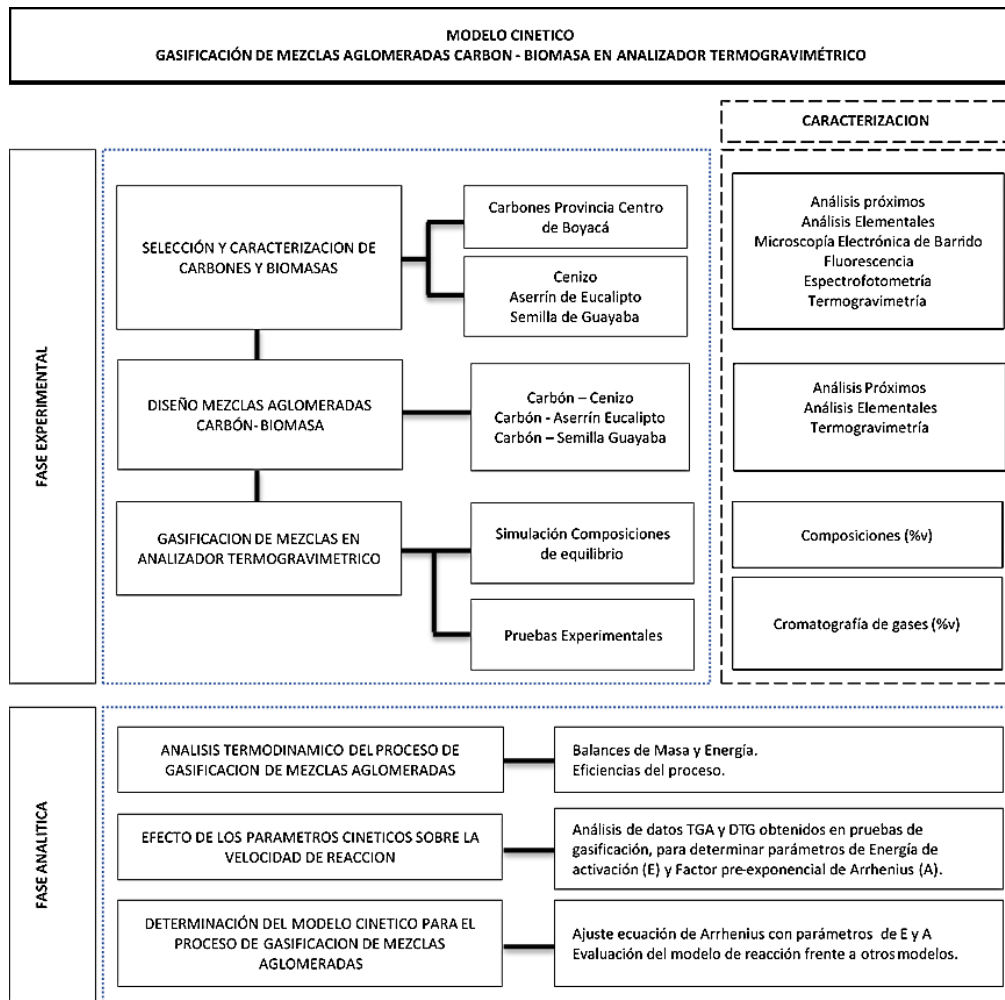
LISTA DE ANEXOS

		Archivo
Anexo 1.	Caracterización de carbones de la Provincia Centro de Boyacá	Capítulo 2 Anexo 1
Anexo 2.	Efecto de propiedades fisicoquímicas de briquetas carbón-biomasa en la eficiencia del proceso de gasificación en lecho fijo	Capítulo 2 Anexo 2

2. PROCEDIMIENTO METODOLOGICO Y EXPERIMENTAL

2.1 ESTRUCTURA METODOLOGICA

La investigación se realizó mediante actividades experimentales y analíticas en dos fases secuenciales para seleccionar, probar y evaluar [1] un modelo cinético del proceso de gasificación de mezclas de carbón con cenizo (*Chenopodium album*), con aserrín de eucalipto y con semilla de guayaba; aglomeradas con parafina, en un analizador termogravimétrico [2], bajo condiciones de lecho fijo. La estructura metodológica se presenta en la figura 2.1.



CONVENCIONES: TGA, (Themogravimetric Analysis) Análisis Termogravimétrico; DTG (Differential Themogravimetry) Termogravimetría Diferencial.

Figura 2.1. Flujograma de la estructura metodológica.

En la fase experimental se llevan a cabo las prácticas de campo y de laboratorio, y la fase analítica se hace el tratamiento de datos y análisis de resultados, para obtener el modelo objeto de la investigación.

2.2 SELECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CARBONES Y BIOMASA.

2.2.1 Selección y caracterización de carbones. Este procedimiento hizo parte de los objetivos específicos del proyecto de investigación: “Estudio experimental del proceso de gasificación de carbón en la ladrillera Fénix de Tunja”, aprobado en la convocatoria número 05 de 2015, para apoyo a estudiantes de maestrías y doctorados, registrado bajo código SGI No. 1793 de la Dirección de Investigaciones (DIN) de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia (UPTC). Los procedimientos y métodos aplicados se publican en el Anexo 1, correspondiente a la caracterización de carbones de la Provincia Centro de Boyacá. El informe incluye: delimitación del área, selección de minas de carbón en la provincia Centro de Boyacá, operaciones de recolección y preparación de muestras, y los análisis de laboratorio realizados bajo procedimientos de las normas ASTM para carbones y coques [3], relacionados en la tabla 2.1. Las propiedades analizadas fueron: humedad residual (HR), pérdidas por secado al aire (ADL), humedad total (HT), cenizas (Cz), materia volátil (M.V.), índice de hinchamiento (F.S.I), carbono fijo (C.F.), azufre (S) y poder calorífico (PC), que corresponden a las propiedades de mayor efecto en el proceso de gasificación [4], [5], [6]. Los procedimientos y métodos aplicados para determinar las propiedades gasificables de los carbones analizados, se incluyen en el informe final presentado al Instituto para la Investigación e Innovación en Ciencia y Tecnología de Materiales (INCITEMA), sobre uso del carbón de Boyacá, y que forma parte del proyecto: “Aprovechamiento de recursos mineros - energéticos y generación de un modelo de planeación para la prospección y explotación de minerales estratégicos del departamento de Boyacá”, desarrollado por la Gobernación de Boyacá y la UPTC a través del INCITEMA.

El cálculo de los análisis de carbón se determinó en diferentes bases de acuerdo con la norma ASTM D 3180 [7]: base como se recibe la muestra (CSR), base seca (BS) y en dicha base libre de cenizas (BSLCz), para hacer el análisis estequiométrico de las reacciones de gasificación; el rango de los carbones analizados se estableció por norma ASTM D 388 para clasificación de carbones y coques [8].

Tabla 2.1. Análisis y normas para caracterización de carbón, biomasa y mezclas carbón-biomasa.

Tipo de análisis		Muestreo	Preparación muestras		Próximos				Elementales		Tecnológicos								
Norma		ASTM D2234	ASTM D2013	ASTM E1757	ASTM D3173	ASTM D3174	ASTM E1755	ASTM D3175	ASTM D3172	ASTM D6373	ASTM D4294	ASTM D5865	ASTM E3		ASTM E914		ASTM D1857	Celulosa Tappi standard T203/Cm99	Lignina Tappi standard T2220/s63
Método de prueba		Muestreo	Preparación muestras C	Preparación muestras biomasa	Humedad	cenizas		Materia volátil	Carbono fijo	C,H,N,O,S	Azufre	Poder calorífico	MEB	Fluorescencia	TGA	DRX	Fusibilidad de cenizas	Determinación de celulosa y lignina	
MUESTRAS	C	x	x		x	x		x	x	x	x	x			x	x	x		
	Cnzo			x	x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	AsEu			x	x		x	x	x	x	x	x			x				
	SmGu			x	x		x	x	x	x	x	x			x				
	Mzcl C-Cnzo	x	x		x	x		x	x	x	x	x	x		x	x	x		
	Mzcl C-AsEu	x	x		x	x		x	x	x	x	x			x				
	Mzcl C-SmGu	x	x		x	x		x	x	x	x	x			x				
EQUIPOS		Bajo norma	Bajo norma	Bajo norma	Bajo norma	Bajo norma	Bajo norma	Bajo norma	Bajo norma	EXETER, modelo CE440	Sulfurometro Leco S144DR	Calorímetro LECO AC600	MEB CARL ZEISS EVO/MA10	Panalytical Mini pal 2	Temo balanza TASDT Q600 Ta Analisis	Difractómetro Phillips X'Pert Pro Panalytical High score	CARBO LITE modelo CAF-905S	Bajo norma	Espec trofotómetro Genesys 10S UV-VIS
CONDICIONES DE PRUEBA		Bajo norma	Bajo norma	Bajo norma	Bajo norma	Bajo norma	Bajo norma	Bajo norma	Bajo norma	Bajo norma	Bajo norma	Bajo norma	Bajo norma	N-A	Atmósfera de argón	N-A	Atmósfera oxidante	Bajo norma	Bajo norma
LABORATORIO / SEDE		Minas In Situ	Carbones y Carboquímica Escuela de Ingeniería Metalúrgica UPTC						Energía UNAL-Medellín	Carbones UPTC	IRME UPTC	INCITEMA UPTC				Carbones UPTC	Química y Tecnología de alimentos UPTC		

CONVENCIONES:

C: Carbón, Cnzo: Cenizo (*Chenopodium album*), AsEu: Aserrín de Eucalipto, SmGu: Semilla de Guayaba, Mzcl C-Cnzo: Mezcla Carbón-Cenizo, Mzcl C-AsEu: Mezcla Carbón-Eucalipto, Mzcl C-SmGu: Mezcla Carbón- Semilla de Guayaba.

Evaluación de las propiedades gasificables de los carbones analizados. A partir del análisis de las propiedades de los carbones utilizados en otras investigaciones sobre gasificación y cogasificación [9], [10], [11], se observó que los carbones comúnmente utilizados son de bajo rango, clasificados según norma ASTM D388 en el grupo de los lignitos y los subituminosos, con altos contenidos de humedad y materia volátil, pero bajo porcentaje de carbono fijo y poder calorífico; también influyen las propiedades aglomerantes y las características de las cenizas [12]. Con base en estas consideraciones se llevó a cabo un análisis comparativo [1] con respecto a las propiedades de los carbones de la provincia Centro de Boyacá.

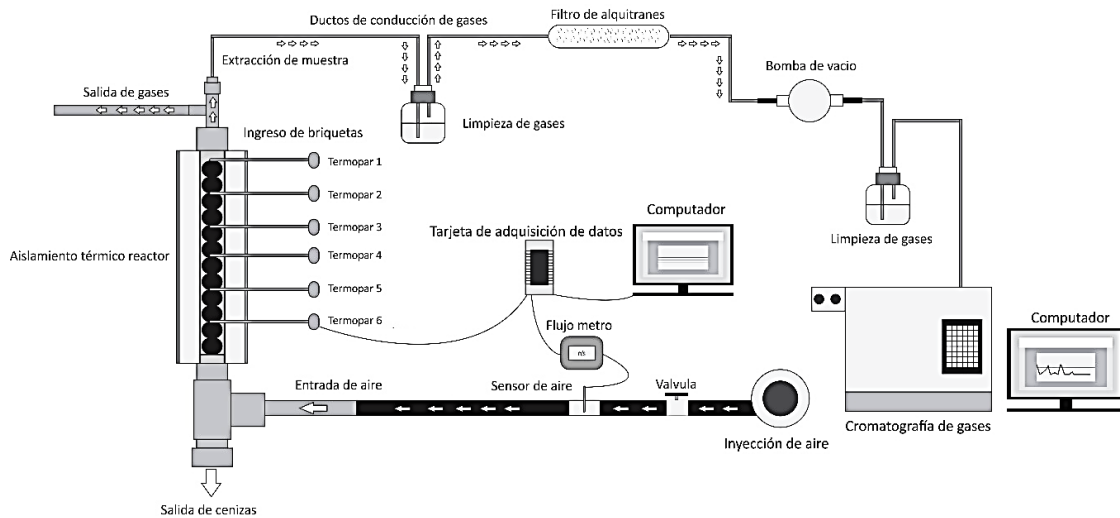
2.2.2 Selección y caracterización de biomásas. Uno de los objetivos específicos de la investigación plantea el uso de biomasa de plantas invasivas (malezas) en cultivos agrícolas, y de residuos vegetales postcosecha y/o postproceso; esto como alternativa para sustituir parcialmente el consumo de bosques maderables en cogasificación, cuyo ciclo de cultivo requiere de una o más décadas [13], en terrenos y climas específicos. Para tal fin se recolectaron muestras de malva (*Malva silvestres*), chipaca (*Bidens pilosa*) y cenizo (*Chenopodium álbum*); tres tipos de malezas presentes en cultivos transitorios del altiplano cundiboyacense [14]. Con base en información bibliográfica sobre: usos, características, propiedades y disponibilidad [15], [16], se seleccionó el cenizo como fuente de biomasa de planta invasiva; la semilla de guayaba como residuo vegetal postcosecha y aserrín de eucalipto como residuo postproceso. La caracterización de las muestras de biomasa se realizó bajo los procedimientos de las diferentes normas relacionados en la tabla 2.1.

2.3 DISEÑO DE MEZCLAS AGLOMERADAS CARBÓN-BIOMASA.

El diseño de las mezclas aglomeradas se sustenta en análisis realizados por diferentes investigadores [17] [18][19], para evaluar el efecto de la composición y las características de las mezclas carbón-biomasa en el proceso de cogasificación, y en la investigación del efecto de propiedades fisicoquímicas de briquetas carbón-biomasa en la eficiencia del proceso de gasificación en lecho fijo (Anexo 2) [14], que se desarrolló como parte de los objetivos específicos de esta tesis doctoral. La metodología para el diseño, fabricación y caracterización de las mezclas aglomeradas con forma de briqueta se determinó con base en un diseño experimental completamente aleatorio, a partir del cual se estableció el efecto de la composición másica porcentual de la mezcla, la granulometría, la cantidad de aglomerante y la presión de compactación sobre la resistencia mecánica de las briquetas, con el fin de conocer la estabilidad física durante las operaciones de manipulación y transporte. De igual manera se implementó un diseño factorial general para evaluar el efecto de la composición másica de la mezcla, la temperatura y el tiempo sobre el consumo de masa.

2.4 PRUEBAS DE GASIFICACIÓN.

2.4.1 Gasificación de briquetas en microreactor de lecho fijo. Durante la investigación preliminar [14], se realizaron pruebas a nivel de laboratorio, con el fin de observar la factibilidad técnica del proceso e identificar variables y parámetros de control. En el procedimiento experimental se inyectó aire como agente gasificador con relación estequiométrica de 0.5, el muestreo y análisis de gas se llevó a cabo después de los 400 °C cada 5 minutos, con un sistema en línea compuesto por una bomba de vacío y dispositivos de limpieza por burbujeo y filtro seco para retener alquitrán; la Figura 2.2 muestra el diagrama de flujo del proceso.



Fuente: [14].

Figura 2.2. Esquema del proceso de producción, muestreo y análisis del gas de síntesis.

El análisis de gases se hizo por cromatografía inyectando 0,5 l/min de argón como gas de transporte, y el procesamiento de la información con el software Autochro-WIN Chromatography Data System. A partir de los cromatogramas se determinó la composición del gas de síntesis obtenido.

2.4.2 Pruebas y condiciones de experimentación en analizador Termogravimétrico (TGA).

Con base en reportes de investigaciones en las que se hicieron pruebas de gasificación y cogasificación en TGA (analizador termogravimétrico) [20]–[22], emulando el entorno de operación de un reactor de lecho fijo; se realizaron tres (03) ensayos bajo las condiciones de masa, temperatura, flujo y relación estequiométrica (agente gasificador/combustible), con muestras de carbón subbituminoso tipo A, biomasa vegetal de cenizo y mezcla carbón-cenizo, correspondientes a las pruebas E1, E2 y E3 registradas en la Tabla 2.2; con el fin de evaluar y ajustar los parámetros

de las variables de operación, en función de la composición porcentual en volumen (%v) de los gases obtenidos.

De la misma manera se gasificaron muestras de carbón (P1), cenizo (P2) y mezclas carbón-biomasa (P3). La composición másica porcentual en las mezclas aglomeradas fue del 65.22 wt. % de carbón, 21.74 wt. % de biomasa (relación 3:1) y 13.04 wt. % de parafina (aglomerante). Las pruebas se llevaron a cabo por duplicado en una termobalanza marca Linseis, Modelo STA PT 1600, con horno L75/220, aplicando rampas de temperatura de 40 °C/min, entre 25 y 700 °C en atmósfera de Nitrógeno (20 ml/min), y de 20°C/min entre 700 y 950 °C, inyectando 2.0 ml/min de aire como agente gasificador, con una relación Agente Gasificador/combustible (ER) de 0.4; esta condición se mantuvo a 950 °C durante 40 minutos. . Para cada ensayo se tomaron muestras de gas, a 750, 850 y 950 °C; luego una muestra cada 20 minutos durante el periodo isotérmico. Los parámetros de operación para estas pruebas se consignan en la Tabla 2.2.

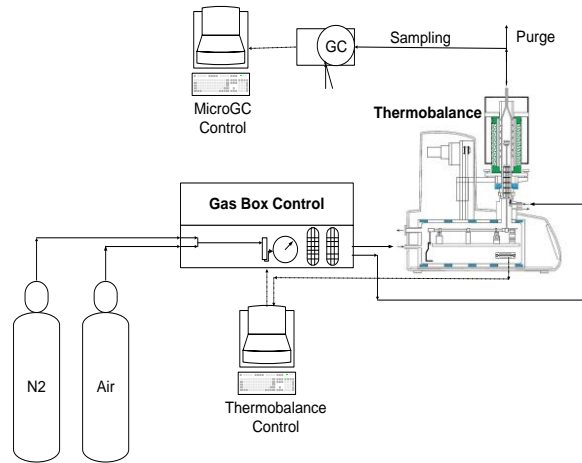
Tabla 2.2. Pruebas y condiciones experimentales de la gasificación en TGA.

E / P / Prueba	MUESTRA	PESO MUESTRA (mg)	RAMPAS DE TEMPERATURA (°C/min.)		FLUJO GAS DE TRANSPORTE (mL/min)	FLUJO AGENTE GASIFICADOR (mL/min)	Relación. AgGsf / Combust	TEMPERATURAS DE MUESTREO (°C)				
			25 – 700 °C	700-950 °C	25 – 700 °C	700-950 °C		750	850	950	950 + 20min.	950 + 40min
E1	C	25	60	30	20	Aire 5.0	0.5					
E2	Ch											
E3	Mzcl C-Ch											
P1	C	25	40	20	20	Aire 2.0	0.4					
P1 Replica												
P2												
P2 Replica	Ch											
P3	Mzcl C-Cnzo	25	40	20	20	Vapor de agua 2.0	0.4					
P3 Replica												
Prueba 1G								Mzcl C- Cnzo				
Prueba 2G	Mzcl C-AsEu	25	40	20	20	Aire 2.0	0.4					
Prueba 3G	Mzcl C-SmGu											
Prueba 4G	Mzcl C- Cnzo											
Prueba 5G	Mzcl C-AsEu	25	40	20	20	Vapor de agua 2.0	0.4					
Prueba 6G	Mzcl C-SmGu											
Prueba 7G	Mzcl C- Cnzo											
Prueba 8G	Mzcl C-AsEu	25	40	20	20	CO ₂ 2.0	0.4					
Prueba 9G	Mzcl C-SmGu											

CONVENCIONES: E, Ensayo; P, Prueba; C, Carbón; Cnzo, Cenizo; AsEu,; SmGu, Semilla Guayaba; Mzcl, Mezcla; Combust., Combustible; AgGsf, Agente Gasificador.

La composición de los gases se determinó con un cromatógrafo MicroGC Agilent 3000A, que cuenta con dos detectores de conductividad térmica (TCD), una columna de tamiz molecular 5A de 10 m x 0.32 mm usando Argón como gas de arrastre y una columna capilar Plot U de 8 m x 0.32 mm utilizando Helio como gas de arrastre. El método de análisis fue calibrado bajo las mismas condiciones de operación a través de estándares producidos y certificados por Praxair-Colombia. El método fue empleado para cuantificar concentraciones (vol.%) de H₂, O₂, N₂, CH₄, CO, CO₂, H₂S, C₂H₄, C₂H₆ y C₃H₈.

Las muestras de gas se sometieron a limpieza en un sistema conformado por un dispositivo de burbujeo del gas en isopropanol a 0°C para capturar alquitrán, y un filtro con sílica gel para eliminar humedad, antes de realizar el análisis cromatográfico de gases; en la Figura 2.3 se describe el montaje de los equipos para la realización de las pruebas. Los resultados de la caracterización de gases y del proceso fueron empleados para evaluar el desempeño del mismo a través de parámetros como la producción de gas (Y_g), la eficiencia de conversión de carbón (E_{cc}) y la eficiencia térmica (E_{Th}), los cuales se determinan de acuerdo con las ecuaciones (2.1) a (2.4) [10], [23]:



Fuente: [24].

Figura 2.3. Esquema montaje de equipos para pruebas de gasificación en TGA.

$$Y_g = \frac{F_g}{F_f} \quad \text{Ec. (2.1)}$$

$$F_g = \frac{(F_a * W_{N_2,a} + F_{N_2} + F_f * W_{N_2,f})}{W_{N_2,g}} \quad \text{Ec. (2.2)}$$

$$E_{cc} = \frac{F_g \left(\frac{x_{CO} \cdot 28 + x_{CO_2} \cdot 44 + x_{CH_4} \cdot 16 + x_{C_2H_4} \cdot 28}{PM_g} \right)}{F_f w_C (1 - w_m - w_{ash})} \quad \text{Ec. (2.3)}$$

$$E_{Th} = \frac{F_g HHV_g}{F_f LHV_f (1 - w_m)} \quad \text{Ec. (2.4)}$$

donde:

F_g : Flujo de gas

F_f : Flujo de Combustible sólido

F_a : Flujo de aire

F_{N_2} : Flujo de nitrógeno de arrastre

$W_{N_2,a}$: Fracción másica de nitrógeno en el aire

x : Fracción molar de cada especie

PM_g : peso molecular del syngas

w_C : Fracción másica de carbono

w_m : Fracción másica de la humedad residual

$W_{N_2,f}$: Fracción másica de nitrógeno en el combustible

$W_{N_2,g}$: Fracción másica de nitrógeno en el syngas

w_{ash} : Fracción másica de las cenizas en el combustible.

HHV_g : Valor calorífico alto del gas

LHV_f : Valor calorífico bajo del combustible sólido

2.4.3 Gasificación de mezclas para análisis cinético del proceso. Una vez establecidas las condiciones de experimentación y analizados los resultados con respecto a la simulación del proceso, se procedió a realizar las nueve (09) pruebas correspondientes a la gasificación de las mezclas de Carbón-Cenizo (Mzcl C-Cnzo), Carbón-Aserrín de Eucalipto (C-AsEu) y Carbón-Semilla Guayaba (SmGu), con aire, vapor de agua y dióxido de carbono (CO_2) como agentes gasificadores. Se realizaron pruebas y análisis para determinar el comportamiento del aglomerante y de las cenizas, en función de la temperatura en atmósfera inerte.

2.4.3.1 Análisis de degradación y gasto del aglomerante. Para observar el comportamiento de la parafina durante la fase de secado en la prueba de gasificación de la mezcla aglomerada, se calentaron cuatro muestras a temperaturas de 40, 85, 100 y 115 °C durante 12 horas, y se realizó el análisis morfológico a cada una de las muestras en un Microscopio Electrónico de Barrido SEM - CARL ZEISS EVO/MA10, bajo procedimientos de la norma ASTM E-3.

2.4.3.2 Análisis de Fusibilidad de cenizas. Se analizaron tres (03) muestras de ceniza de la mezcla aglomerada bajo los procedimientos de la norma ASTM D1857, en un equipo marca CARBOLITE modelo CAF-905S, en atmósfera oxidante, con el fin de establecer si el comportamiento de la materia mineral presente en la muestra, durante el proceso de gasificación, es de cenizas sólidas o fluidas [25], [26]. Para hacer este análisis se evalúa la Temperatura Media de Fusión (TMF), con respecto a las Temperaturas de Deformación (TD), Reblandecimiento (TR), Hemisférica (TH) y de Fluidéz (TF) registradas en la prueba de fusibilidad. La TMF se calculó a partir de la composición mineralógica de las cenizas, las cuales se analizaron previamente por Difracción de Rayos X (DRX) [27], para identificar de forma cualitativa y cuantitativa los compuestos cristalinos presentes [28].

2.4.4 Simulación de las Composiciones de Equilibrio. Aplicando la metodología propuesta por De Armas *et. al.*, para modelamiento matemático y simulación [29], Se llevaron a cabo las simulaciones para determinar las composiciones de equilibrio en los procesos de gasificación de las muestras P1 (carbón), P2 (biomasa) y P3 (mezcla carbón-biomasa), cargando al software HSC for windows Versión 6 – modulo equilibrium compositions, los datos de la masa (milimoles) consumida durante cada una de las pruebas experimentales de gasificación con aire (tabla 2.3), acorde con las reacciones químicas (R4 a R14 - Capítulo 1), evaluadas en un rango de temperatura ente 25 y 950 °C, a 1 atmósfera de presión de [30]. A partir de simulaciones de la composición de equilibrio del proceso de gasificación de carbón, realizadas por otros

investigadores [31], para analizar los factores que afectan la composición del syngas, se fijaron las siguientes condiciones: No se consideró la geometría del reactor, por tanto se infiere que las temperaturas son uniformes en todo el volumen, y que todas las fases del proceso se llevan a cabo en una única zona; tampoco se tuvo en cuenta el efecto del calor de reacción, la formación de alquitrán ni los contenidos de azufre y cenizas.

Tabla 2.3. Información experimental base para la simulación en HSC.

Muestra	Pi (mg)	Ptotal rxdo (mg)	Prxdo a 750°C (mg)	Prxdo desde 750°C (mg)	Hum (mg)	Elementos Reaccionados (mmoles)			
						C	H	O	S
P1	24.8100	15.7500	11.2007	4.5493	0.146	0.2120	0.1982	0.0455	0.0026
P2	23.0500	19.4650	15.5658	3.8992	0.0125	0.1817	0.1699	0.0390	0.0022
P3	24.9200	15.3621	13.4534	1.9087	0.0061	0.0889	0.0832	0.0191	0.0011

Notas: Pi, Peso Inicial; Ptotal, Peso total; Prxdo, Peso reaccionado; Hum, Humedad; C, Carbono; H, Hidrógeno; O, Oxígeno; S, Azufre; mmoles, milimoles; mg, miligramos.

El software realiza los cálculos para resolver el algoritmo a partir de los siguientes supuestos y condiciones:

- El proceso se lleva a cabo en cuatro fases: secado (F1), pirólisis (F2), oxidación (F3) y gasificación (F4); la producción de gas inicia en la fase de oxidación y evoluciona en calidad, dependiendo del agente gasificador y de las condiciones de reacción [25], [32].
- En la fase de secado la humedad de las muestras cambia de estado líquido a vapor, el cual sale del sistema con el nitrógeno inyectado como gas de transporte.
- Los volátiles en el proceso de gasificación son producto de pirólisis de materiales carbonosos a baja temperatura (100 y 700 °C) [33]; están compuestos por especies como: CO, CH₄, C₂H₆, H₂S, CO₂, N₂, O₂ y alquitrán (aromáticos ligeros (benceno y sus derivados BTX), hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), naftaleno y fenoles) [34]. De acuerdo con los procedimientos de las pruebas de gasificación, los volátiles se producen en atmósfera inerte; por tanto, no reaccionan y son transportados por la corriente de nitrógeno.
- Las cenizas están conformadas por materia mineral que no reacciona en ninguna de las fases del proceso.
- La parafina usada como aglomerante es de tipo macrocristalino, funde a temperaturas entre 40 - 70°C y volatiliza a por encima de los 350°C [35]; se infiere que los vapores son arrastrados por la corriente de nitrógeno como materia volátil.
- El gas de síntesis es producto de las reacciones químicas del semicoque con el oxígeno del aire inyectado a partir de los 700°C.

2.5 ANALISIS TERMODINAMICO DEL PROCESO DE GASIFICACIÓN DE MEZCLAS AGLOMERADAS.

El análisis termodinámico del proceso de gasificación incluye el desarrollo simultáneo de múltiples reacciones químicas. A nivel de simulación se empleó un método para determinar la composición de equilibrio de un conjunto de especies [36], mediante el algoritmo de minimización directa de la energía libre de Gibbs (G) [37], [38]., este procedimiento se realizó utilizando el software HSC Chemistry for Windows V 6.0, módulo: Equilibrium Compositions [39]; es importante tener en cuenta que los modelos de equilibrio se basan en la suposición de que la velocidad de las reacciones particulares es infinitamente alta, o el tiempo de proceso es suficientemente largo, lo que permite que el sistema analizado alcance el estado de equilibrio [31]. El balance de masa y energía se hizo aplicando el módulo Heat and Material Balances de la misma versión de HSC.

Experimentalmente, a partir de la información generada durante las pruebas de gasificación en el analizador termogravimétrico, se obtuvieron los termogramas para observar el gasto de masa en función de la temperatura (*TGA*) y del tiempo, con el análisis térmico diferencial (*DTG*), en cada una del proceso de gasificación; de igual manera, se determinó la producción de gas (*Yg*), la conversión de carbono (*Ecc*), la eficiencia térmica y el valor calorífico alto del gas (*VCA(g)*).

2.6 PARÁMETROS CINÉTICOS DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN EN EL PROCESO DE GASIFICACIÓN.

Se determinan con base en el ajuste lineal de los datos experimentales del gasto de masa (relación de conversión de masa (α)), con respecto al tiempo (t) [40]–[42].

2.6.1 Relación de conversión de masa (α). Es la diferencia entre la masa inicial (m_0) y la masa remanente (m_t) en un tiempo (t), con respecto a la diferencia entre m_0 y la masa residual (m_f), como se indica en la ecuación (2.5):

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad \text{Ec. (2.5)}$$

2.6.2 Velocidad de reacción (r_c). Es la relación del consumo de masa (dm) con respecto al tiempo (dt); siendo $m = \alpha$, entonces r_c se expresa por la ecuación (2.6):

$$r_c = \frac{dm}{dt} = \frac{d\alpha}{dt} \quad \text{Ec. (2.6)}$$

Teniendo en cuenta que la ecuación Ec. (1.34) del capítulo 1, expresa la velocidad de reacción en función de la concentración de los reactivos, y que en experimentos de TGA el análisis se

hace en función de un modelo de reacción $f(\alpha)$, que es equivalente a la concentración de los reactivos de acuerdo con la ecuación (2.7), y se reemplaza en la ecuación (1.34) para obtener Ec. (2.8)

$$f(\alpha) \equiv [A]^a [B]^b \dots [L]^l \quad \text{Ec. (2.7)}$$

$$r = kf(\alpha) \quad \text{Ec. (2.8)}$$

donde k es la constante de velocidad equivalente a una expresión de tipo Arrhenius dependiente de la temperatura [40], como se muestra en ecuación (2.9).

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad \text{Ec. (2.9)}$$

2.6.3 Modelos de reacción $f(\alpha)$. De acuerdo con Xie [33], la gasificación no catalítica del carbón puede obedecer a un modelo de reacción para sistemas Gas – Sólido expresado como $f(\alpha)$. Por lo tanto, la velocidad de reacción se explica según las ecuaciones (2.10) y (2.11):

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad \text{Ec. (2.10)}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-\frac{E}{RT}}f(\alpha) \quad \text{Ec. (2.11)}$$

donde A es el factor pre-exponencial de Arrhenius; E es la energía de activación ($KJ mol^{-1}$); t es el tiempo de reacción en minutos; T es la temperatura de reacción (K); R es la constante de los gases ($8.314 J mol^{-1} K^{-1}$).

En esta investigación se aplica un método de análisis isotérmico, en consecuencia, no depende de rampas de temperatura programadas, sino del cambio de masa a una velocidad de calentamiento constante. Algunos de los modelos más importantes utilizados para estudio de la cinética de reacciones gas-sólido, aplicables en esta investigación, se muestran en la tabla 2.4.

2.7 DETERMINACION DEL MODELO CINETICO

En este procedimiento se obtiene el modelo cinético para el proceso de gasificación de las mezclas aglomeradas, a partir de la solución de algunas expresiones diferenciales más representativas, aplicadas en reacciones gas-sólido [33], [40].

Tabla 2.4. Algunas expresiones diferenciales e integrales para modelos de reacción gas-sólido.

No.	Modelo de Reacción	Forma Diferencial $f(x^*)$	Forma Integral $F(x)$
D ₁	Difusión unidimensional	$1/2 x$	x^2
D ₂	Difusión bidimensional	$1/[-\ln(1-x)]$	$x + (1-x)\ln(1-x)$
D ₃	Difusión tridimensional (simetría cilíndrica)	$\frac{3}{2} \left[(1-x)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]$	$(1-2x/3) - (1-x)^{\frac{2}{3}}$
D ₄	Difusión tridimensional (simetría esférica)	$\frac{3}{2} (1-x)^{\frac{2}{3}} \left[1 - (1-x)^{\frac{1}{3}} \right]$	$\left[1 - (1-x)^{\frac{1}{3}} \right]^2$
A ₁	Nucleación Aleatoria (n=1)	$1-x$	$-\ln(1-x)$
A ₂	Nucleación Aleatoria (n=2)	$2(1-x)[- \ln(1-x)]^{\frac{1}{2}}$	$[- \ln(1-x)]^{\frac{1}{2}}$
A ₃	Nucleación Aleatoria (n=3)	$3(1-x)[- \ln(1-x)]^{\frac{2}{3}}$	$[- \ln(1-x)]^{\frac{2}{3}}$
R ₂	Modelo de Núcleo Reducido (simetría cilíndrica)	$2(1-x)^{\frac{1}{2}}$	$1 - (1-x)^{\frac{1}{2}}$
R ₃	Modelo de Núcleo Reducido (simetría cilíndrica)	$3(1-x)^{\frac{2}{3}}$	$1 - (1-x)^{\frac{1}{3}}$

Para reemplazar la función en los modelos a evaluar, se hace $f(x) = f(\alpha)$. Fuente: [33], [40].

2.7.1 Parámetros cinéticos E y A, y ajuste de la ecuación cinética. A partir del registro del gasto de masa en función de la temperatura, se determina la relación de conversión de masa (α) y se grafican los datos correspondientes al segmento de prueba durante el cual se inyectó el agente gasificador, comprendidos en el intervalo de 700 a 950 °C, para obtener una curva isotérmica del grado de conversión como función del tiempo. La constante de velocidad k se obtiene a partir de la ecuación Ec. (2.10); posteriormente se elabora la gráfica de Arrhenius ($-\ln(k)$ vs $1000/T$) [40], [42], [43]; para obtener una función lineal donde la pendiente representa la Energía de activación (E), y el intercepto corresponde al factor pre exponencial de Arrhenius (A). Esta gráfica permite evaluar el efecto de la temperatura sobre el cambio de masa y la velocidad de reacción. Los valores obtenidos de E y A se reemplazan en la ecuación Ec. (2.11).

2.7.2 Evaluación del modelo de reacción. Para establecer el modelo más ajustado a esta investigación (aplicable a todas las pruebas realizadas), se realizó una comparación de los modelos propuestos en la tabla 2.4. Teniendo en cuenta que el estudio se basa en un método isotérmico, solamente se analizan los modelos de forma diferencial. Para establecer el modelo de reacción más adecuado en el sistema; se realizará un análisis de regresión lineal a las curvas obtenidas de la relación $-\ln k$ vs. $1000/T$, estableciendo que el valor de R^2 más cercano a 1, determinará el modelo que más se ajusta a la reacción. Para el caso, se tendrán en cuenta los modelos que tengan un valor $R^2 > 0.9$. [33], [44].

Una vez seleccionado el modelo de reacción se reemplaza en la ecuación Ec. (2.11), la cual corresponde al modelo cinético para el proceso de gasificación de las mezclas aglomeradas.

REFERENCIAS

- [1] P. Sampieri, R; Fernandez, C; Baptista, *Metodología de la Investigación*, Cuarta Edi. Mexico: Mc GrawHill Interamericana, 2006.
- [2] S. G. Sahu, P. Sarkar, N. Chakraborty, and A. K. Adak, "Thermogravimetric assessment of combustion characteristics of blends of a coal with different biomass chars," *Fuel Process. Technol.*, vol. 91, no. 3, pp. 369–378, 2010.
- [3] C. ASTM, *Anual Book of ASTM Standards for Coal and Coke*, vol. 05. West Conshohocken - United States: ASTM, 2010.
- [4] S. V. Vassilev and C. G. Vassileva, "A new approach for the combined chemical and mineral classification of the inorganic matter in coal. 1. Chemical and mineral classification systems," *Fuel*, vol. 88, no. 2, pp. 235–245, 2009.
- [5] S. V Vassilev, K. Kitano, S. Takeda, and T. Tsurue, "Influence of mineral and chemical-composition of coal ashes on their fusibility," *Fuel Process. Technol.*, vol. 45, no. 95, pp. 27–51, 1995.
- [6] M. A. Ardila Barragan, "Determinación del potencial de gasificación de carbones de la provincia Centro de Boyacá para combustión en horno túnel/Determination of gasification potential of coal from Central Province of Boyacá for combustion in tunnel kiln," *Prospectiva*, vol. 16, no. 1, pp. 51–59, 2019.
- [7] ASTM Standard, "ASTM D 3180 Calculating Coal and Coke Analyses from As-Determined to Different Bases," in *Annual Book of ASTM Standards, Vol 05.06.*, vol. 89, no. January 2000, 2010, pp. 1–4.
- [8] C. D.-5 ASTM, "ASTM D 388 Standard Classification of Coals by Rank," in *Annual Book of ASTM Standards, Vol 05.06.*, D 388 – 34., vol. 05, no. January 2000, D.-5 ASTM Committee, Ed. West Conshohocken - United States, 2010, pp. 1–7.
- [9] C. F. Valdés *et al.*, "Co-gasification of sub-bituminous coal with palm kernel shell in fluidized bed coupled to a ceramic industry process," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 107, pp. 1201–1209, 2016.
- [10] C. F. Valdés, G. Marrugo, F. Chejne, J. I. Montoya, and C. A. Gómez, "Pilot-Scale Fluidized-Bed Co-gasification of Palm Kernel Shell with Sub-bituminous Coal," *Energy and Fuels*, vol.

29, no. 9, pp. 5894–5901, 2015.

- [11] A. Molina and C. R. Shaddix, "Ignition and devolatilization of pulverized bituminous coal particles during oxygen/carbon dioxide coal combustion," *Proc. Combust. Inst.*, vol. 31 II, no. x, pp. 1905–1912, 2007.
- [12] H. H. & S. Schobert C., "Chemicals and materials from coals in the 21st century," *Fuel*, vol. 81, pp. 15–31, 2002.
- [13] Basu P., *Biomass gasification and pyrolysis: Practical design and theory*. Kidlington, Oxford, UK: Elsevier, 2010.
- [14] E. Gil, "Efecto de propiedades físicoquímicas de briquetas carbón-biomasa en la eficiencia del proceso de gasificación en lecho fijo," Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia - Tesis Maestría, 2018.
- [15] M. Coquillat, "Sur les plantes les plus communes a la surface du globe," Lyon - France, 1951.
- [16] A. Poonia and A. Upadhayay, "Chenopodium album Linn : review of nutritive value and biological properties," vol. 52, no. July, pp. 3977–3985, 2015.
- [17] J. Rizkiana *et al.*, "Effect of biomass type on the performance of cogasification of low rank coal with biomass at relatively low temperatures," *Fuel*, vol. 134, pp. 414–419, 2014.
- [18] N. Howaniec and A. Smoliński, "Effect of fuel blend composition on the efficiency of hydrogen-rich gas production in co-gasification of coal and biomass," *Fuel*, vol. 128, pp. 442–450, 2014.
- [19] G. García, J. Arauzo, A. Gonzalo, J. L. Sánchez, and J. Ábrego, "Influence of feedstock composition in fluidised bed co-gasification of mixtures of lignite, bituminous coal and sewage sludge," *Chem. Eng. J.*, vol. 222, pp. 345–352, 2013.
- [20] L. Burhenne, J. Messmer, T. Aicher, and M. P. Laborie, "The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 101, pp. 177–184, 2013.
- [21] A. Fernandez, A. Saffe, R. Pereyra, G. Mazza, and R. Rodriguez, "Kinetic study of regional agro-industrial wastes pyrolysis using non-isothermal TGA analysis," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 106, pp. 1157–1164, 2016.
- [22] Z. Ma, D. Chen, J. Gu, B. Bao, and Q. Zhang, "Determination of pyrolysis characteristics and

- kinetics of palm kernel shell using TGA-FTIR and model-free integral methods," *Energy Convers. Manag.*, vol. 89, pp. 251–259, 2015.
- [23] H. E. Diez and J. F. Perez, "Physicochemical characterization of representative firewood species used for cooking in some Colombian regions," *Int. J. Chem. Eng.*, vol. 2017, pp. 1–13, 2017.
- [24] C. F. Valdés, G. Marrugo, F. Chejne, J. D. Román, and J. I. Montoya, "Effect of atmosphere reaction and heating rate on the devolatilization of a Colombian sub-bituminous coal," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 121, pp. 93–101, 2016.
- [25] K. Qin, "Entrained Flow Gasification of Biomass. PhD Thesis," pp. 16–39, 2012.
- [26] D. A. Bell, B. F. Towler, and M. Fan, *Coal Gasification and Its Utilization*, vol. I. Elsevier, Butterworth-Heinemann, 2011.
- [27] A. Cerquera, C. Rodriguez, and D. Ruano, "Análisis mineralógico, químico y porosimétrico de los agregados pétreos de una cantera perteneciente a la formación geológica de la sabána en el municipio de Soacha-Cundinamarca," Católica de Colombia- Proyecto de Grado, 2017.
- [28] G. Zhang, J. T. Germaine, R. T. Martin, and A. J. Whittle, "A simple sample-mounting method for random powder X-ray diffraction," *Clays Clay Miner.*, vol. 51, no. 2, pp. 218–225, 2003.
- [29] R. J. De Armas, D. Macías M., and A. C. Amed A., "Modelamiento y Simulación con Matlab.pdf," 2000. [Online]. Available: <https://es.scribd.com/document/309658623/LIBRO-MODELAMIENTO-Y-SIMULACION-pdf>. [Accessed: 09-Aug-2018].
- [30] M. A. Lara *et al.*, "Thermodynamic simulation of reduction of mixtures of iron ore, siderurgical wastes and coal," *Metalurgija*, vol. 58, no. 1, pp. 11–14, 2019.
- [31] A. Żogała, "Equilibrium Simulations of Coal Gasification – Factors Affecting Syngas Composition," *J. Sustain. Min.*, vol. 13, no. 2, pp. 30–38, 2014.
- [32] L. Emami-Taba, M. F. Irfan, W. M. A. Wan Daud, and M. H. Chakrabarti, "Fuel blending effects on the co-gasification of coal and biomass - A review," *Biomass and Bioenergy*, vol. 57, pp. 249–263, 2013.
- [33] Ke-Chang Xie, *Structure and reactivity of Coal*. New York Dordrecht London: Springer Heidelberg, 2015.

- [34] M. Wiatowski, K. Kapusta, and K. Stańczyk, "Analysis and characteristics of tars collected during a pilot-scale underground coal gasification (UCG) trial," *Fuel*, vol. 208, no. December 2016, pp. 595–601, 2017.
- [35] J. Sánchez, "Purificación de parafinas de petróleo por hidrogenación catalítica," Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2003.
- [36] S. Adhikari *et al.*, "A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of glycerol," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 14, pp. 2875–2880, 2007.
- [37] S. Liu, Y. Wang, L. Yu, and J. Oakey, "Thermodynamic equilibrium study of trace element transformation during underground coal gasification," *Fuel Process. Technol.*, vol. 87, no. 3, pp. 209–215, 2006.
- [38] A. Haryanto, S. D. Fernando, L. O. Pordesimo, and S. Adhikari, "Upgrading of syngas derived from biomass gasification: A thermodynamic analysis," *Biomass and Bioenergy*, vol. 33, no. 5, pp. 882–889, 2009.
- [39] K. Kumabe, T. Hanaoka, S. Fujimoto, T. Minowa, and K. Sakanishi, "Co-gasification of woody biomass and coal with air and steam," *Fuel*, vol. 86, no. 5–6, pp. 684–689, 2007.
- [40] J. B. Dahiya, K. Kumar, M. Muller-Hagedorn, and H. Bockhorn, "Kinetics of isothermal and non-isothermal degradation of cellulose: Model-based and model-free methods," *Polym. Int.*, vol. 57, no. 5, pp. 722–729, 2008.
- [41] K. Jayaraman and I. Gokalp, "Effect of char generation method on steam, CO₂ and blended mixture gasification of high ash Turkish coals," *Fuel*, vol. 153, pp. 320–327, 2015.
- [42] L. M. Aranzazu Ríos, P. V. Cárdenas Muñoz, J. M. Cárdenas Giraldo, G. H. Gaviria, A. F. Rojas González, and J. I. Carrero Mantilla, "Kinetic Models of Polymer Thermal Decomposition: a Review," *Rev. Ing. Univ. Medellín*, vol. 12, no. 23, pp. 113–129, 2013.
- [43] I. N. Levine, *Fisicoquímica Vol. 2, 5ta Edición*. Mc Graw Hill, 2004.
- [44] S. Wu, J. Gu, L. Li, Y. Wu, and J. Gao, "The reactivity and kinetics of yanzhou coal chars from elevated pyrolysis temperatures during gasification in steam at 900–1200°C," *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 84, no. 6 B, pp. 420–428, 2006.

CAPITULO 3.
RESULTADOS DE
CARACTERIZACIÓN Y GASIFICACIÓN

TABLA DE CONTENIDO

	pág.
3. RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN Y GASIFICACIÓN	89
ANALISIS Y DISCUSIÓN	89
3.1 SELECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CARBÓN, BIOMASAS Y MEZCLAS.	89
3.1.1 Selección y caracterización del carbón.	89
3.1.2 Selección y caracterización de biomاسas.	91
3.1.3 Caracterización de mezclas carbón-biomasa.	91
3.1.3.1 Análisis y discusión de los contenidos de humedad.	92
3.1.3.2 Análisis y discusión de los contenidos cenizas.	94
3.1.3.3 Análisis y discusión de los contenidos de Materia Volátil.	94
3.1.3.4 Análisis y discusión de los análisis elementales.	94
3.2 PRUEBAS DE GASIFICACIÓN	98
3.2.1 Gasificación de briquetas en microgasificador de lecho fijo.	98
3.2.2 Gasificación de carbón, biomasa de <i>Chenopodium album</i> , y cogasificación de mezclas carbón-biomasa en analizador termogravimétrico – Análisis Termodinámico.	100
3.2.2.1 Composición (%p) del gas obtenido a partir de P1, P2 y P3.	101
3.2.2.2 Resultados del análisis de desempeño del proceso. En	103
3.2.2.3 Comportamiento del aglomerante durante el proceso de gasificación.	104
3.2.2.4 Comportamiento de las cenizas de la mezcla (P3) durante el proceso.	106
3.2.3 Simulación del proceso de gasificación de las muestras P1, P2 y P3.	108

3.2.3.1 Parámetros para la simulación del proceso de gasificación de 25 a 950°C – Pruebas P1, P2 y P3.	110
3.2.3.2 Resultados de la simulación del proceso de gasificación de 25 a 950°C – Pruebas P1, P2 y P3.	110
3.2.3.3 Supuestos de la simulación para producción de gas entre 750°C y 950°C – Pruebas P1, P2 y P3.	111
3.2.4 Gasificación de mezclas aglomeradas de carbón-biomasa con aire, CO ₂ y Vapor de agua.	113
REFERENCIAS	119

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 3.1. Rangos máximos y mínimos de las propiedades de Carbones gasificables - bajo rango.	89
Tabla 3.2. Caracterización y clasificación del carbón según normas ASTM D 3180 y 388 [4], [6].	90
Tabla 3.3. Parámetros de producción de las mezclas aglomeradas carbón-biomasa.	91
Tabla 3.4. Relaciones atómicas O/C e H/C y Valor calorífico de las biomásas y el carbón.	95
Tabla 3.5. Composición del syngas de gasificación de briquetas.	99
Tabla 3.6. Temperaturas de deformación de cenizas de la mezcla (P3) en pruebas de fusibilidad.	107
Tabla 3.7. Composición mineralógica cenizas de la mezcla carbón biomasa.	108
Tabla 3.8. Datos de la Simulación.	108
Tabla 3.9. Datos de masa para la simulación en HSC.	108
Tabla 3.10. Transformaciones químicas del proceso de gasificación.	110
Tabla 3.11. Factores y niveles de la experimentación.	113
Tabla 3.12. Pruebas de cogasificación de mezclas carbón-biomasa con aire, CO ₂ y H ₂ O _(g) .	113
Tabla 3.13. Composición y propiedades del syngas de las mezclas PMzc1 a PMzc9.	114

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 3.1. Propiedades carbón CM2 vs Lignitos y subituminosos gasificables.	90
Figura 3.2. Análisis próximos de carbón, biomasas y mezclas.	92
Figura 3.3. Análisis elementales de carbón, biomasas y mezclas.	92
Figura 3.4. Análisis morfológico del cenizo (<i>Chenopodium album</i>).	93
Figura 3.5. Diagrama de Van Krevelen.	95
Figura 3.6. Análisis comparativo entre relaciones atómicas y Valor Calorífico de biomasa y carbón.	96
Figura 3.7. Gráficas y funciones de las relaciones $VCA/(O/C)$ y $VCA/(H/C)$ de biomasas y carbón.	97
Figura 3.8. Fotografía del proceso de gasificación de una briqueta en reactor de lecho fijo.	98
Figura 3.9. Cromatograma prueba de gasificación de briquetas en lecho fijo.	99
Figura 3.10. Termograma. Curvas TGA y DTG para pruebas de gasificación P1 P2 y P3.	100
Figura 3.11. Composición del gas por muestra gasificada.	102
Figura 3.12. Análisis de eficiencias del proceso y Valor calorífico del gas.	103
Figura 3.13. Eficiencia energética de los gases.	104
Figura 3.14. Análisis morfológico por MEB, de una mezcla carbón-biomasa aglomerada con parafina.	105
Figura 3.15. Fotografías de la prueba de fusibilidad de cenizas (norma ASTM D 1857).	106
Figura 3.16. Curvas de composición de equilibrio para la gasificación de P1, P2 y P3.	109
Figura 3.17. Curvas de composición simulada y experimental para gasificación de P1, P2 y P3.	112
Figura 3.18. Especies mayores en el syngas de la gasificación de PMcz1 a PMzc9.	114

Figura 3.19. Especies menores en el syngas de la gasificación de PMcz1 a PMzc9.	115
Figura 3.20. Producción de CO vs CO2 en las pruebas PMcz1 a PMzc9.	116
Figura 3.21. Producción de CO vs CO2 en las pruebas PMcz1 a PMzc9.	116
Figura 3.22. Rendimientos del proceso y valor calorífico de los gases.	117

LISTA DE ANEXOS

		Archivo
Anexo 3.	Análisis cromatográficos de las muestras P1, P2 y P3	Capítulo 3 Anexo 3
Anexo 4.	Resultados Pruebas de gasificación en TGA, muestras P1, P2 y P3	Capítulo 3 Anexo 4
Anexo 5.	Simulación proceso de gasificación P1, P2 y P3 en HSC	Capítulo 3 Anexo 5

3. RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN Y GASIFICACIÓN

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados del procedimiento experimental y analítico realizados y explicados en la fase metodológica y experimental de la investigación. Se analiza el grado de precisión con respecto a las técnicas y tecnologías utilizadas, y la pertinencia dentro del estado del arte mediante la discusión frente a los logros alcanzados en investigaciones similares.

3.1 SELECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CARBÓN, BIOMASAS Y MEZCLAS.

3.1.1 Selección y caracterización del carbón. La selección se hizo con base en el estudio y análisis de propiedades de carbones de bajo rango, normalmente utilizados en procesos de gasificación a nivel internacional [1], donde se establecen los rangos máximos y mínimos de las características a nivel de análisis inmediatos y del contenido de azufre (Tabla 3.1).

Tabla 3.1. Rangos máximos y mínimos de las propiedades de Carbones gasificables - bajo rango.

<i>Intervalos</i>	<i>Humedad</i>	<i>Materia volátil</i>	<i>Carbono fijo</i>	<i>Cenizas</i>	<i>Azufre</i>
<i>Carbones Lignitos (CL)</i>					
Límite inferior (Li)	8.3	28.0	24.4	9.2	0.2
Límite superior (Ls)	12.5	50.8	40.0	5.2	5.5
<i>Carbones Subituminosos (CSB)</i>					
Límite inferior (Li)	2.4	22.0	24.5	6.3	0.2
Límite superior (Ls)	20.2	51.8	53.1	50.4	2.1

Fuente: [1].

El informe de caracterización de carbones de la provincia centro de Boyacá (anexos 1), registra tres zonas carboníferas [2]: Checua-Lenguazaque al sur occidente del Departamento, donde se producen carbones aglomerantes usados en su mayor parte para la producción de coque; en la zona Centro que comprende los municipios Tunja, Paipa y Duitama, con sus respectivas jurisdicciones, los carbones son de bajo rango, no aglomerantes, y normalmente se usan para generación térmica en procesos artesanales. Finalmente, en la zona Oriental denominada Sogamoso – Jericó, los carbones producidos se caracterizan por sus propiedades térmicas y poco aglomerantes, los cuales se usan para generación eléctrica.

A partir de los resultados, la caracterización de carbones de la provincia centro de Boyacá, se seleccionó el carbón de la mina San José (M2), ubicada en la vereda del mismo nombre, latitud

5°44'06.7"N - longitud 73°07'58.2"W, para realizar las pruebas de gasificación. Los resultados de los análisis próximos [3], calculados en diferentes bases [4], poder calorífico [5] y clasificación por rango [6], se muestran en la Tabla 3.2.

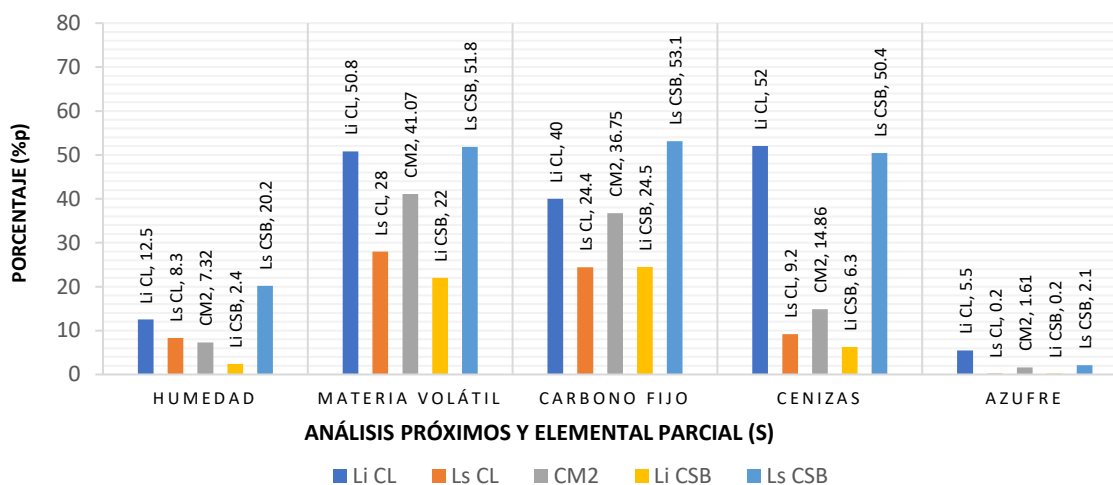
Tabla 3.2. Caracterización y clasificación del carbón según normas ASTM D 3180 y 388 [4], [6].

MUESTRA	(BCSR)								VCA cal/g	(BS)			(BSLCz)		Rango
	PHA %	HR %	HT %	Cz %	M.V. %	*C.F. %	IHL	St %		CZ %	M.V. %	C.F. %	M.V. %	C.F. %	
CM2	1.55	5.77	7.32	14.86	41.07	36.75	0.5	1.61	5920	16.03	44.31	39.65	52.78	47.22	Subituminoso A

CM2, Carbón de M2; PHA, Pérdidas de Humedad al Aire; HR, Humedad residual; HT, Humedad total Cz, Cenizas; MV, Materia Volátil; CF, Carbono Fijo (*calculado por diferencia); IHL, Índice de Hinchamiento Libre; St, Azufre total; VCA, Poder Calorífico Alto; BCSR, Base Como Se Recibe; Bs, Base seca; BSLCz, Base Seca Libre de Cenizas.

Fuente: Anexo 1.

Los resultados de los análisis próximos y elemental parcial (azufre), registrados en las Tablas 3.1 y 3.2, se grafican (Figura 3.1), para hacer un análisis comparativo de las propiedades.



Li: Límite Inferior; CL: Carbón Lignito; Ls: Límite Superior; CM2: Carbón Mina 2; CSB: Carbón Subituminoso.

Figura 3.1. Propiedades carbón CM2 vs Lignitos y subituminosos gasificables.

Se observa que los valores de humedad, materia volátil, carbono fijo, cenizas y azufre del carbón seleccionado, está dentro del rango de los valores máximos y mínimos encontrados en lignitos y carbones subituminosos o carbones terciarios, utilizados en gasificación [7], para generación de potencia [8] y en cogasificación con biomasa [9], [10]–[13]. La muestra seleccionada (CM2) presenta características propias de un carbón de bajo rango; es decir, materia volátil alta, carbono fijo bajo y capacidad de aglomeramiento mínima, lo cual los hace

más reactivos debido el bajo nivel de ordenamiento de su estructura y alto contenido de heteroátomos (particularmente oxígeno) [14]; la humedad favorece reacciones endotérmicas de gasificación (ecuaciones Ec. (1.11), Ec.(1.12), Ec.(1.14)) para producir gas de alta capacidad calorífica [15].

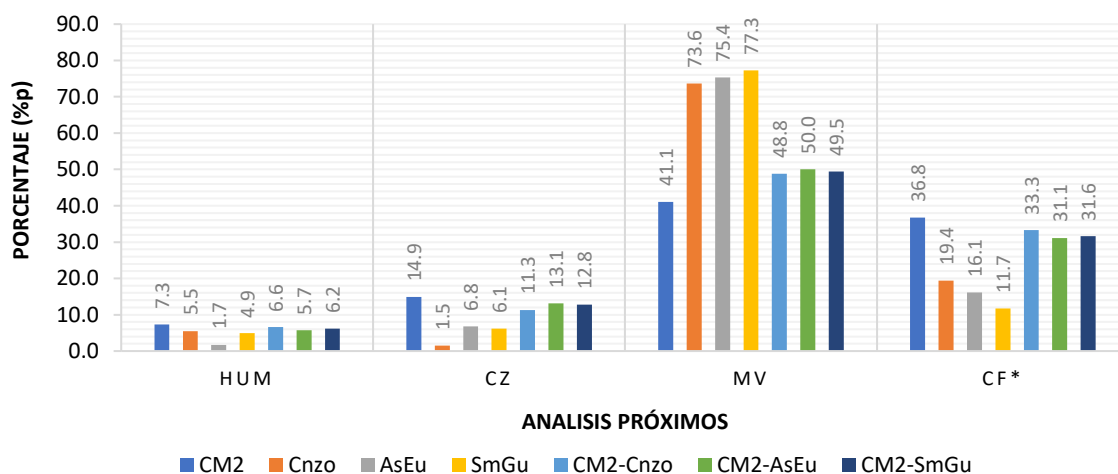
3.1.2 Selección y caracterización de biomásas. De acuerdo con los procedimientos descritos en el numeral 2.2.2, las biomásas seleccionadas para diseñar y fabricar las mezclas aglomeradas de carbón con biomasa fueron: Cenizo (Cnzo), biomasa vegetal de flora arvense en cultivos agrícolas (*Chenopodium Album*); aserrín de eucalipto (AsEu), biomasa vegetal postproceso y semilla de guayaba (SmGu), biomasa vegetal postcosecha. Los resultados de la caracterización por análisis próximos y elementales de las biomásas y el carbón (CM2) se muestran y grafican (Figura 3.2.) para hacer el análisis comparativo de las propiedades.

3.1.3 Caracterización de mezclas carbón-biomasa. Las mezclas de carbón con aserrín de eucalipto (CM2-AsEu) y de carbón con semilla de guayaba (CM2-SmGu), se fabricaron bajo las especificaciones de las mezclas de carbón con cenizo (CM2-Cnzo), utilizadas en la fabricación de briquetas para pruebas de gasificación, realizadas en una tesis de maestría derivada de esta investigación (Anexo 2) [16]. Los parámetros se determinaron mediante un diseño experimental completamente aleatorio para observar el efecto de la composición másica porcentual de la mezcla, la granulometría, la cantidad de aglomerante y la presión de compactación sobre la resistencia mecánica de los aglomerados; de igual manera se aplicó un diseño factorial general para evaluar el efecto de la composición másica de la mezcla, la temperatura y el tiempo sobre el consumo de masa. Las propiedades de las mezclas aglomeradas se consignan en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Parámetros de producción de las mezclas aglomeradas carbón-biomasa.

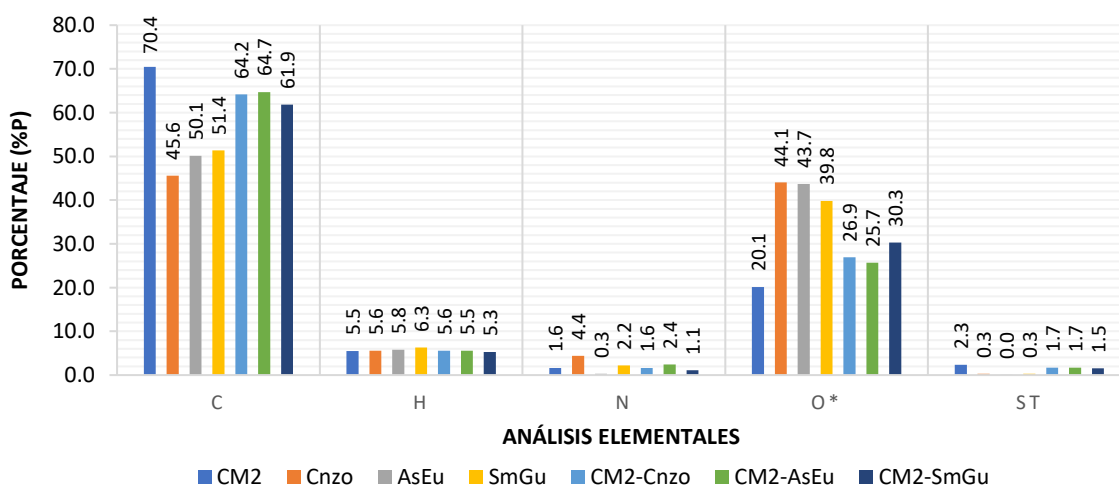
MEZCLA	SIMBOLO	COMPOSICIÓN			GRANULOMETRIA		PRESION
		CM2	Cnzo	Parafina	CM2	Cnzo	
		%p			Malla 16 (mm)	Malla 8 (mm)	(MPa)
Carbón Mina 2-Cenizo	CM2-Cnzo	65.22	21.74	13.04	1.18	2.36	50.00
Carbón Mina 2- Aserrín eucalipto	CM2-AsEu						
Carbón Mina 2-Semilla guayaba	CM2-SmGu						

De la Tabla 3.3 se deduce que la relación de porcentaje en peso carbón/biomasa, es de 3:1. Los resultados de la caracterización por análisis próximos y elementales de las mezclas carbón/biomasa, se muestran en las Figuras 3.2 y 3.3, para el correspondiente análisis y discusión con respecto a las mismas propiedades del carbón y las biomásas.



CONVENCIONES: CM2, Carbón; Cnzo, Cenizo (*Chenopodium álbum*); AsEu, Aserrín de Eucalipto; SmGu, Semilla de Guayaba; CM2-Cnzo, Mezcla carbón-cenizo; CM2-AsEu, Mezcla carbón-aserrín; CM2-SmGu, Mezcla carbón-semilla guayaba; Hum, Humedad residual; Cz, Cenizas; MV, Materia Volátil; CF, Carbono Fijo.

Figura 3.2. Análisis próximos de carbón, biomazas y mezclas.

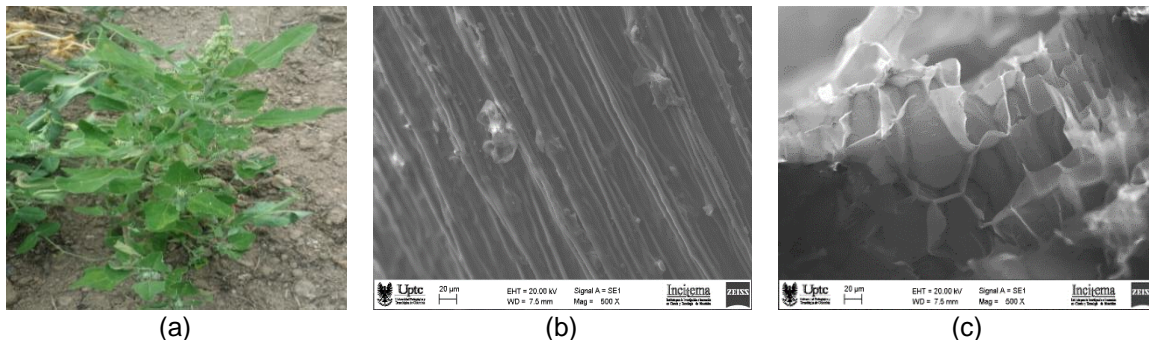


CONVENCIONES: CM2, Carbón; Cnzo, Cenizo (*Chenopodium álbum*); AsEu, Aserrín de Eucalipto; SmGu, Semilla de Guayaba; CM2-Cnzo, Mezcla carbón-cenizo; CM2-AsEu, Mezcla carbón-aserrín; CM2-SmGu, Mezcla carbón-semilla guayaba; C, Carbono; H, Hidrogeno; N, Nitrógeno; O, Oxígeno; ST, Azufre Total; * calculado por diferencia; BSLCz, Base Seca Libre de Cenizas.

Figura 3.3. Análisis elementales de carbón, biomazas y mezclas.

3.1.3.1 Análisis y discusión de los contenidos de humedad. En los resultados de los análisis próximos de las biomazas, se observan diferencias de 3.8% entre las humedades del

cenizo y el aserrín de eucalipto, y de 0.6% entre el cenizo y la semilla de guayaba; este comportamiento se explica mediante un análisis del tipo de biomasa y la fuente o proceso de producción. El cenizo (Figura 3.4-(a)) es una hierba de tallo fibroso (Figura 3.4-(b)), con ductos longitudinales (Figura 3.4-(c)), saturados con soluciones acuosas de nutrientes; durante el secado al aire (Air Dry Loss – ADL) [17], se pierde en promedio el 70% del peso de planta, por lo que el agua remanente corresponde a la humedad residual reportada en la caracterización (Anexo 2) [16].



Fuente: (2), (3), Anexo 2 [16].

Figura 3.4. Análisis morfológico del cenizo (*Chenopodium album*).

El aserrín utilizado en esta investigación es un residuo de biomasa vegetal postproceso, proveniente del aserrado de árboles de eucalipto, donde se producen partículas finas de madera que alcanzan la humedad de equilibrio (humedad en la superficie del material equivalente la humedad relativa del medio ambiente) [18], de forma natural durante la producción, almacenamiento y manejo del subproducto; estas operaciones normalmente se realizan en ambientes cubiertos y secos, que favorecen los contenidos mínimos de humedad residual. Esto explica la diferencia con los resultados de humedad del eucalipto (pulpa de madera) reportados por Emami [19] en los análisis próximos y últimos de varios tipos de biomasa.

La biomasa vegetal postcosecha se obtiene como subproducto natural en el proceso de despulpado de guayaba; no experimenta cambios químicos durante la extracción, pero por tratarse de un proceso húmedo en caliente, la semilla absorbe pequeñas cantidades de agua que no alcanza a liberar durante el manejo, transporte ni almacenamiento al aire libre.

De esta manera se explica el mayor contenido de humedad en el cenizo (biomasa de plantas invasivas (malezas) en cultivos agrícolas), y en la semilla de guayaba (residuos vegetales postcosecha), con respecto al aserrín de eucalipto (biomasa vegetal postproceso). En todos los casos la humedad del carbón (CM2) utilizado para las pruebas de gasificación es mayor que la

humedad de las biomasa analizadas; sin embargo, no se puede establecer como un patrón de comportamiento permanente, según se observa en otras investigaciones [1], [9], [10]–[13].

3.1.3.2 Análisis y discusión de los contenidos cenizas. El carbón está conformado por Materia Orgánica e Inorgánica (MOI) [20]. La cenizas corresponden a la materia mineral (inorgánica) remanente después de la combustión [6]; pueden ser de origen inherente o intrínsecas (materia inorgánica mezclada durante la formación del carbón), y de origen externo o extrínsecas adheridas durante los procesos de extracción, producción, transporte, etc.

Con base en estas definiciones se infiere que la diferencia de 5.3% y 4.7% entre el contenido de cenizas del *Chenopodium album* (cenizo), el aserrín de eucalipto y la semilla de guayaba respectivamente, evidencia el efecto de los procesos de producción, almacenamiento y manejo de las biomásas postproceso y postcosecha, sobre el incremento en el contenido de cenizas y que en el caso del eucalipto, Emami [19] reporta valores de 0.7% en análisis próximos y últimos de varios tipos de biomasa. El contenido cenizas del carbón (CM2) con respecto a las biomásas utilizadas en la investigación, es mayor en todos los casos, lo cual si se considera como un comportamiento normal en esta propiedad; se corrobora igualmente en otras investigaciones [1], [9], [10]–[13].

3.1.3.3 Análisis y discusión de los contenidos de Materia Volátil. Los contenidos de materia volátil son muy similares para los tres tipos de biomasa analizados; la diferencia máxima de 3.7% y el valor determinado para el eucalipto (75.4%), se encuentra dentro de los valores reportados por Emami para esta biomasa [19], en los análisis próximos y últimos de varios tipos de biomasa. La diferencia entre el porcentaje de materia volátil del carbón y la biomasa de cenizo, es de 32.6%, lo cual es normal, teniendo en cuenta el tipo de estructuras moleculares y compuestos que conforman a estos materiales [21]–[23].

3.1.3.4 Análisis y discusión de los análisis elementales. De acuerdo con el diagrama de Van Krevelen, el rango de los carbones y las propiedades caloríficas de los materiales carbonosos, se puede evaluar en función de las relaciones atómicas O/C e H/C [20], [24]. Valores decrecientes de las relaciones evidencian procesos de reducción y deshidrogenación durante la formación del combustible [20], por lo tanto mayor concentración de carbono y mayor nivel de evolución.

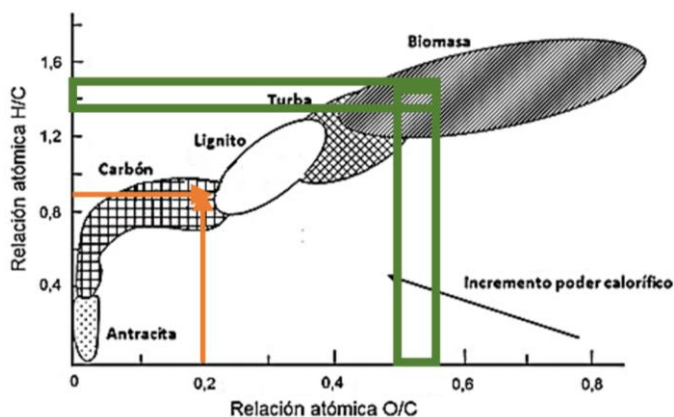
La relación atómica O/C e H/C para los combustibles analizados se calcularon con base en los resultados de los análisis elementales, y se muestran en la Tabla 3.4. Según las relaciones atómicas O/C y H/C, el carbón (CM2) se ubica en el área de los carbones de bajo rango (muy

cerca del área de los lignitos), en el diagrama de Van Krevelen (flechas color marrón en la Figura 3.5); esto puede considerarse equivalente a la clasificación de carbón subbituminoso tipo A, establecida en la norma ASTM D 388.

Tabla 3.4. Relaciones atómicas O/C e H/C y Valor calorífico de las biomazas y el carbón.

Biomasa	Símbolo	Relación atómica		VCA (kcal/g)
		O/C	H/C	
Cenizo	Cnzo	0.72	1.47	3.72
Aserrín de Eucalipto	AsEu	0.65	1.39	3.88
Semilla de Guayaba	SmGu	0.58	1.47	3.91
Carbón	CM2	0.21	0.94	5.92

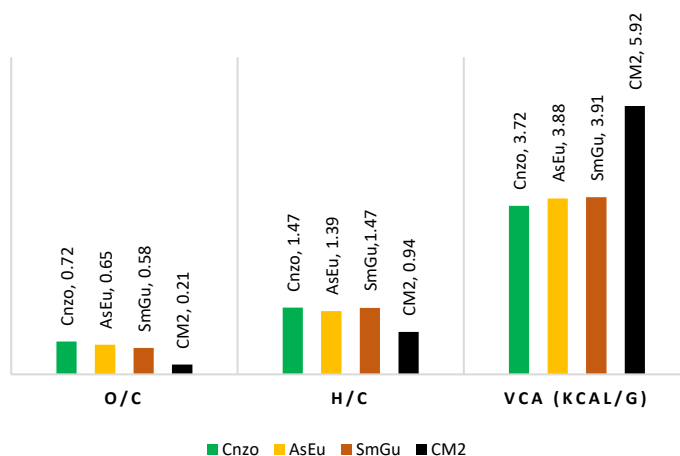
Riazi [20] en su apartado de clasificaciones y tipos de carbón, afirma que lignitos y subbituminosos son carbones blandos de bajo rango. Las relaciones atómicas de las biomazas presentan valores típicos para esta categoría de combustible (recuadros verdes en la Figura 3.5).



Fuente: [24].

Figura 3.5. Diagrama de Van Krevelen.

El comportamiento de las relaciones atómicas y del valor calorífico se analiza con base en los datos de la Tabla 3.4 (representados gráficamente en la Figura 3.6), donde se observa que la relación atómica O/C del cenizo es la más alta, y que los valores decrecen para el aserrín de eucalipto, la semilla de guayaba y el carbón; mientras que la misma relación es inversamente proporcional para el valor calorífico; no obstante, el carbón presenta un valor energético significativamente mayor con respecto a las biomazas. La relación H/C registra valores más altos que la relación O/C, y entre la biomasa es muy similar; sin embargo, la relación H/C del carbón es en promedio 1.6 veces menor con respecto a la de las biomazas.



CONVENCIONES: Cenizo (*Chenopodium album*); AsEu, Aserrín de Eucalipto; SmGu, Semilla de Guayaba; CM2, Carbón; Cnzo, O/C, Relación atómica Oxígeno/Carbono; H/C, Relación atómica Hidrógeno/Carbono; VCA, Valor Calorífico Alto.

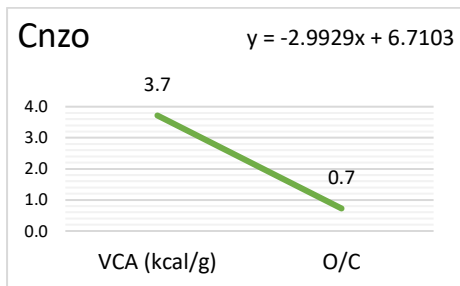
Figura 3.6. Análisis comparativo entre relaciones atómicas y Valor Calorífico de biomasa y carbón.

La relación de proporcionalidad entre el valor calorífico y las relaciones atómicas de O/C y H/C, se determina a partir de una función lineal de forma:

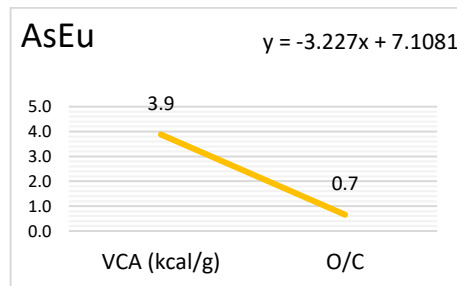
$$y = mx + b \quad (1)$$

Donde m es la pendiente que indica si la función es directa (+), o inversamente (-) proporcional, y es la relación atómica (O/C ó H/C) y, x el Calor Calorífico Alto. Los resultados gráficos y la función de la relación entre VCA (Valor Calorífico Alto) con las relaciones atómicas O/C e H/C, respectivamente (Figura 3.7 (a-h)), reportan pendiente negativa para todas las biomazas y el carbón, lo que significa que, en mayor o menor proporción, todas las relaciones son inversamente proporcionales; es decir, que a mayor VCA menor contenido de oxígeno y nitrógeno.

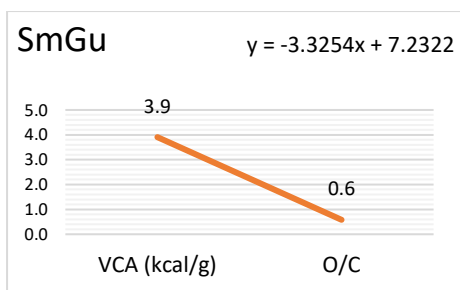
Los resultados de los análisis próximos y elementales de las mezclas presentan valores intermedios con respecto a sus componentes unitarios; sin embargo, se observa una tendencia proporcional hacia las propiedades del carbón, lo cual se acepta como un comportamiento normal debido a la diferencia en el porcentaje de composición másica.



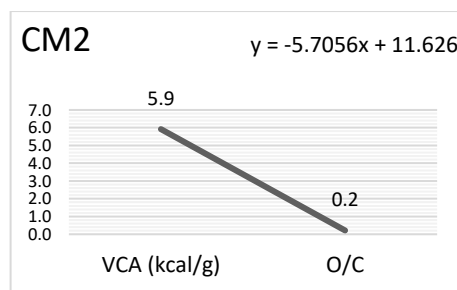
(a)



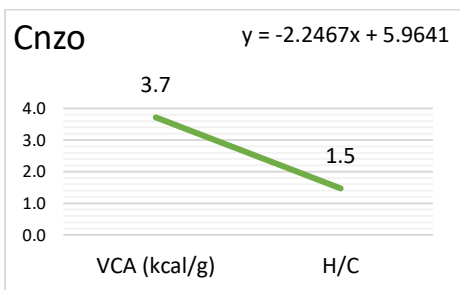
(b)



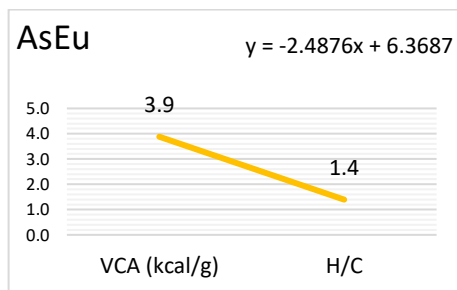
(c)



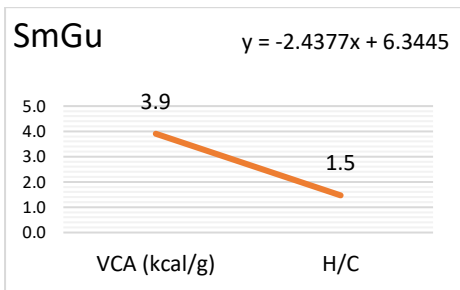
(d)



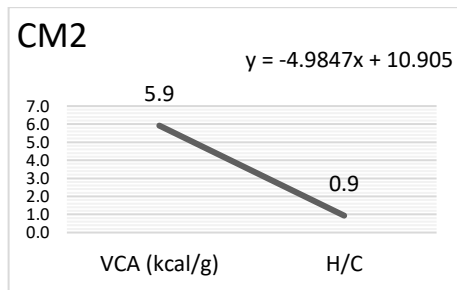
(e)



(f)



(g)



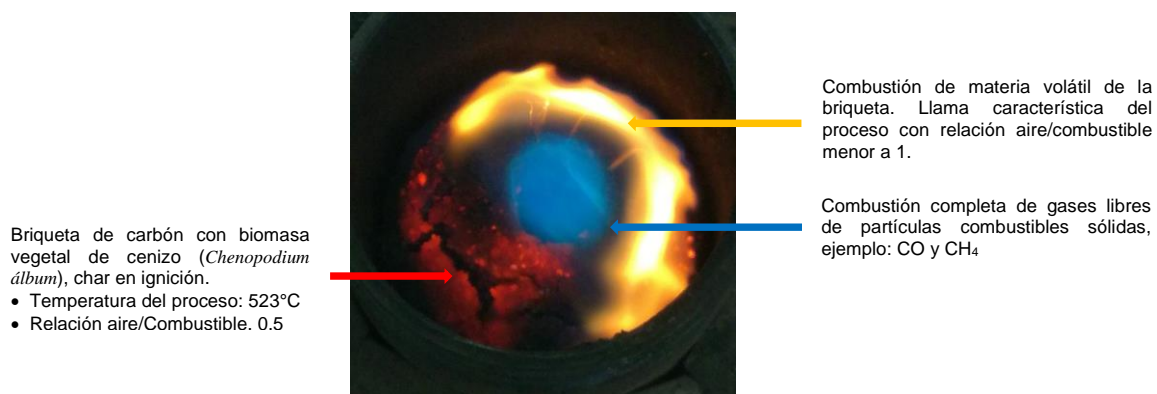
(h)

Figura 3.7. Gráficas y funciones de las relaciones VCA/(O/C) y VCA/(H/C) de biomazas y carbón.

3.2 PRUEBAS DE GASIFICACIÓN

Las pruebas de gasificación se realizaron a nivel de laboratorio, con briquetas de carbón con biomasa de cenizo en un microgasificador de lecho fijo tipo experimental [25], y con las mezclas aglomeradas (muestras de briquetas) relacionadas en la Tabla 2.1 (capítulo 2), en un analizador termogravimétrico (TGA).

3.2.1 Gasificación de briquetas en microgasificador de lecho fijo. Esta prueba se realizó como parte del desarrollo de una tesis de maestría (numeral 2.4.1) [16], que forma parte de esta investigación. Durante la experimentación se observaron características particulares de una combustión incompleta y de la posible producción de gases combustibles en el reactor; el análisis de esta etapa del proceso se hace a partir de la Figura 3.8.



Fuente: Anexo 2 [16].

Figura 3.8. Fotografía del proceso de gasificación de una briketa en reactor de lecho fijo.

En la Figura 3.8 se observa el estado del proceso de gasificación de briquetas de carbón con cenizo en un microgasificador de lecho fijo [25], a 523°C, inyectando 50% del aire teórico como agente gasificante; estas condiciones son típicas de la fase de pirólisis [14], [19], durante la cual se forma char (área de color rojo en la Figura 3.8), liberando materia volátil que con aire en déficit arde produciendo llama de color amarillo (área amarilla en la Figura 3.8). Durante esta fase también se pueden generar cantidades variables de H₂, CO, CO₂, H₂O, CH₄, C₂H₆, H₂S, NH₃, olefinas, aromáticos, alquitrán y partículas de hollín [14], [19]. En atmósferas reductora el dióxido de carbono reacciona con carbono para producir monóxido de carbono (reacción de Boudouard - Ec. (1.10), capítulo 1), y el agua se descomponen liberando oxígeno, para oxidar al monóxido

de carbono y producir combustión completa (Ec. (1.14)), que se caracteriza por la llama de color azul (área azul en la Figura 3.8).

Resultados del análisis cromatográfico para composición de gases. De acuerdo con los procedimientos del numeral 2.4.1, (capítulo 2), se realizaron pruebas de cromatografía y se determinaron las concentraciones volumétricas (%v) de cada compuesto, a partir de las áreas bajo los picos en el cromatograma (Figura 3.9) (Anexo 3.).

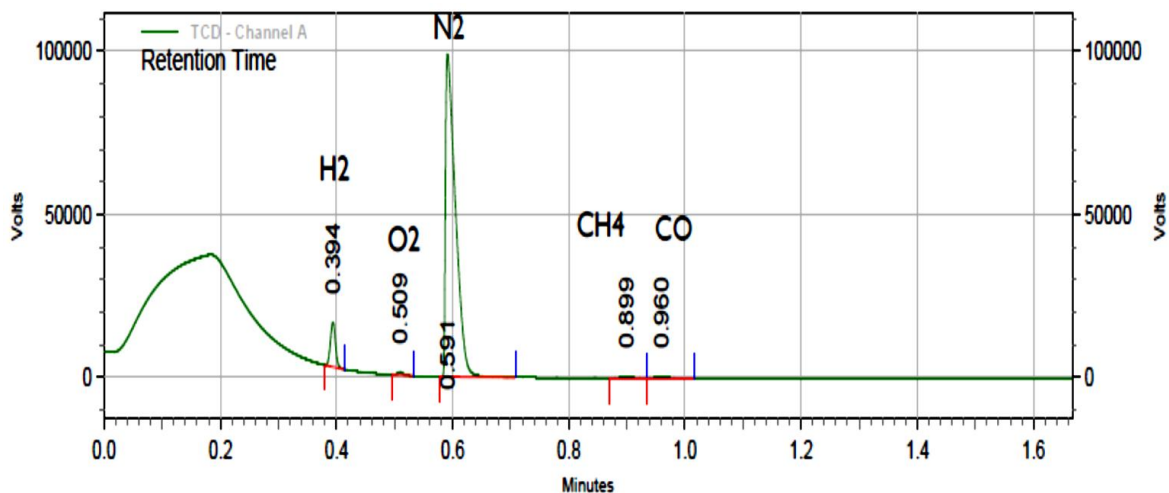


Figura 3.9. Cromatograma prueba de gasificación de briquetas en lecho fijo.

El cromatograma corresponde al análisis de una muestra de gas tomada a 750°C, durante la gasificación de briquetas de carbón con biomasa en microgasificador de lecho fijo; registra picos y tiempos de retención que indican la presencia de H₂, O₂, N₂, CH₄ y CO, de acuerdo con los patrones de calibración; adicionalmente, el equipo fue calibrado para cuantificar otros compuestos como H₂S, C₂H₄, C₂H₆ y C₃H₈, pero no reportaron concentraciones. Los resultados de composición volumétrica (%v), se muestran en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Composición del syngas de gasificación de briquetas.

Compuesto	H ₂	O ₂	N ₂	CO	CO ₂
Porcentaje (%v)	0,7	7,0	66,1	1,6	24,56

Las propiedades del syngas obtenido presentan valores atípicos, con respecto a la simulación del proceso y a la composición del gas de síntesis, producido en reactores de lecho fijo convencionales [15], [20], [26]–[29]. Este comportamiento se atribuye a las condiciones y características del microgasificador [25], considerando que es un equipo experimental en desarrollo a nivel de

laboratorio. Sin embargo, estos resultados se interpretan como indicadores positivos de la factibilidad del proceso de gasificación de briquetas, para realizar las pruebas bajo condiciones de laboratorio y con tecnologías normalizadas de mayor precisión.

3.2.2 Gasificación de carbón, biomasa de *Chenopodium album*, y cogasificación de mezclas carbón-biomasa en analizador termogravimétrico – Análisis Termodinámico. A partir de la pérdida de masa en función del tiempo y la temperatura, se realizaron los análisis Termogravimétrico y Derivativo (TGA-DTG) (Figura 3.10), para evaluar los resultados de las pruebas de gasificación de las muestras de carbón (P1), biomasa (P2) y mezcla carbón-biomasa (P3) (Anexo 4). Las curvas TGA registran el desarrollo del proceso en cuatro fases de acuerdo con otras investigaciones [14], [19], [30], [31], y procedimientos para interpretar pruebas termogravimétricas propuestos en la Universidad Politécnica de Valencia [32].

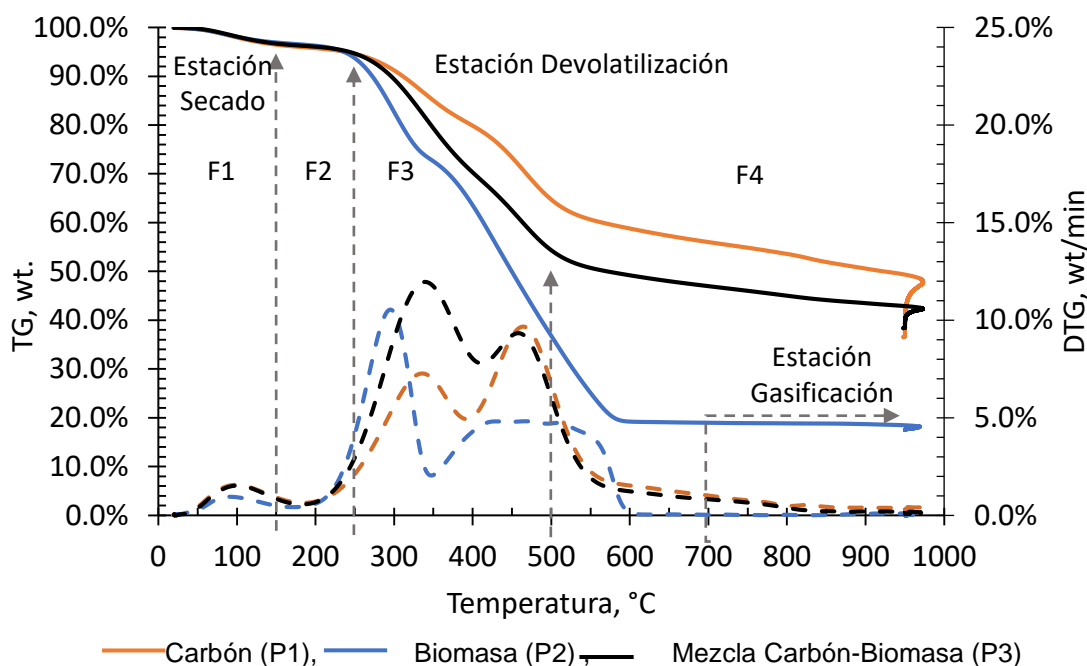


Figura 3.10. Termograma. Curvas TGA y DTG para pruebas de gasificación P1 P2 y P3.

Durante la fase de secado (F1), se presentan pérdidas de agua, disolventes orgánicos de bajo peso molecular, o desorción de gases, desde el inicio de la prueba hasta los 150 °C; en la fase de desvolatilización (F2), se pierden componentes orgánicos de bajo peso molecular, agua de cristalización y parte de aditivos como la parafina en la mezcla aglomerada carbón-biomasa, a temperaturas entre 150 y 250 °C; entre 250 y 500 °C (F3), ocurre la degradación térmica (en atmósfera inerte), o la descomposición termo-oxidativa de compuestos orgánicos y algunos gases

ligeros (en presencia de oxígeno o aire). A temperaturas superiores a 500 °C se presenta carbonización de compuestos hidrocarbonados (F4), cuya pirólisis no conlleva formación de volátiles [32].

En las curvas de descomposición térmica (Figura 3.10 – líneas continuas), se observa que la pérdida de masa en la muestra de carbón es significativamente menor con respecto a la muestra de biomasa; este comportamiento se debe a que la biomasa está conformada por compuestos poliméricos de celulosa, hemicelulosa y lignina, que de acuerdo con la curva DTG se descomponen a bajas temperaturas (entre 200 y 600 °C aproximadamente) [33], [34]; mientras que, la meso fase del carbón contiene hidrocarburos policíclicos aromáticos, enlazados a anillos aromáticos, con energías de enlace más altas y en consecuencia se descomponen a mayor temperatura [35], [36]. El bajo contenido de biomasa en la mezcla explica el comportamiento del consumo de masa durante el proceso cercano al de la gasificación del carbón [30], [31]; pero además, refleja el efecto sinérgico que se genera sobre el proceso con la adición de biomasa, que acelera la desvolatilización primaria (entre 200 y 400 °C), razón por la cual, aun cuando las curvas de pérdida de masa durante esta etapa son similares, la forma y velocidad de descomposición son diferentes como se observa en su DTG (ver Figura 3.10 – líneas segmentadas) comparada con la del carbón [12]. Este efecto sinérgico no tiene un efecto significativo sobre el proceso en la etapa de gasificación a las proporciones de mezclado investigadas.

En el análisis TGA-DTG (Figure 3.10) el proceso registra tres estaciones: secado, desvolatilización y gasificación. La etapa de secado es similar para todas las muestras hasta 200 °C, comparable con investigaciones que declaran pérdida de humedad y gases como CO₂, CH₄ y N₂, formados durante la coalificación por reacciones químicas y son retenidos en el carbón por adsorción [37]. Los máximos niveles de desvolatilización se observan entre los 200 y 550 °C, con diferencias entre la biomasa, el carbón y la mezcla, que se explican con base en la diferencia entre los compuestos presentes en cada una de las muestras. Las pérdidas de masa verificadas luego de la desvolatilización primaria (550 y 700 °C), es atribuible a reacciones secundarias de crosslinking del char naciente y repolimerización de volátiles de alto peso molecular que alcanzan a ser expulsados [37], [38], [39].

3.2.2.1 Composición (%p) del gas obtenido a partir de P1, P2 y P3. Se determinó en base libre de nitrógeno y oxígeno (Figura 3.11). P2 registra 1.3% y 2.6% menos de producción de H₂ que P1 y P3 respectivamente; P1 presenta una concentración de CO de 8.3% y 4.4% menor comparativamente con las pruebas de gasificación de biomasa y cogasificación de carbón con biomasa; este comportamiento es acorde con reportes de otras investigaciones afines [10], [11], [19], [40]–[42]. No se detectó presencia de H₂S, C₂H₄, C₂H₆ y C₃H₈.

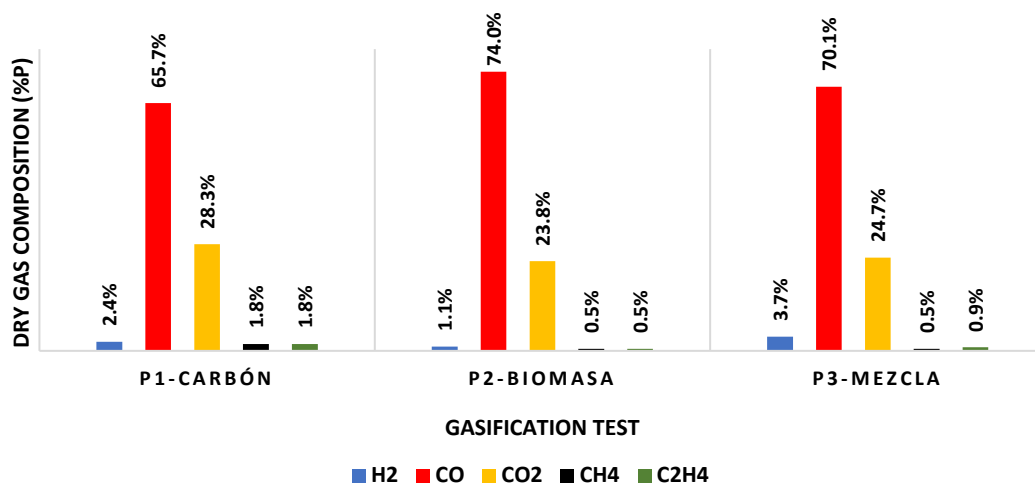


Figura 3.11. Composición del gas por muestra gasificada.

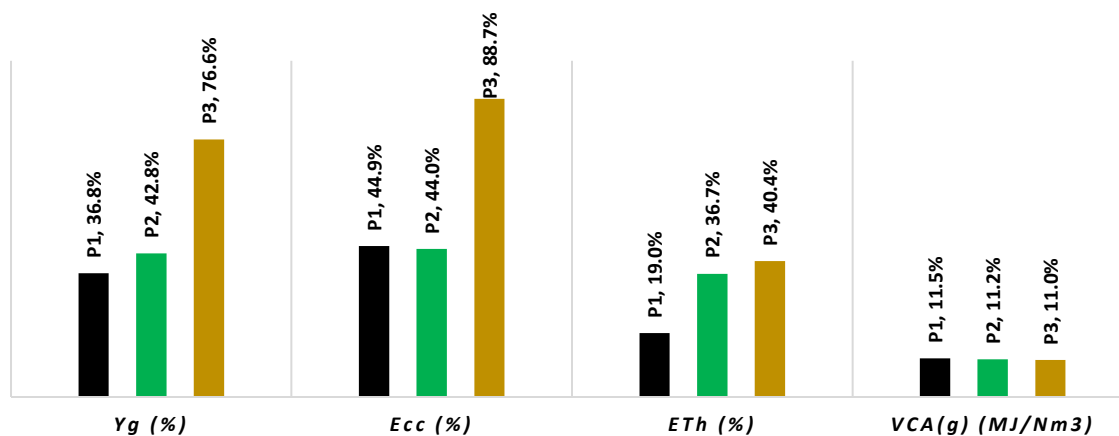
La mayor concentración de CO en la cogasificación carbón-biomasa con respecto al carbón, es atribuible a la alta reactividad de la biomasa, a la alta presencia de grupos oxigenados que hacen parte de su materia volátil, y a posibles efectos catalíticos promovidos por algunos componentes del material inorgánico presentes en las cenizas, que puede acelerar o inhibir la descomposición térmica de hidrocarburos pesados, para formar compuestos de este tipo más ligeros como el metano o el etano [19], [31], [43]; en el caso del SiO₂ su efecto catalítico ha sido reportado como inhibidor [44], pero en presencia de K y P forma silicatos que tienen bajo punto de fusión, los cuales conducen a problemas operativos [45].

La formación de metano durante la desvolatilización de las muestras ocurre a través de reacciones de desmetilación de las estructuras aromáticas (reordenamiento) en el carbón y en la lignina de la biomasa [46], [47]. Con la cogasificación se presenta una reducción en la formación de CH₄ respecto a lo obtenido para el carbón y la biomasa individualmente, esta puede darse por la oxidación de los grupos metilo formados durante la fase de pirólisis con el oxígeno liberado desde la biomasa, o porque con la adición de biomasa la presencia de alifáticos desde la desvolatilización es menor [37], [48]. El incremento de CO₂ es normal, de acuerdo con la tendencia observada en pruebas con relación estequiométrica (ER) igual a 0.4 [49] y a la presencia de oxígeno en la biomasa [19]; además, el aire como agente gasificador no mejora la concentración de hidrógeno pues no promueve las reacciones planteadas en las ecuaciones Ec. (1.11, 1.12 y 1.14, capítulo 1); por lo tanto, la reacción de metanación Ec. (1.13) se hace irrelevante, pero se favorece la formación de CO₂ [9], [11].

A alta temperatura, las reacciones de deshidratación tienen poca relevancia, por lo que el contenido de humedad en la corriente gaseosa saliente es despreciable y no se promueven las reacciones Ec.

(1.11 y 1.14). El Nitrógeno contenido en las muestras es liberado como compuestos amoniacales durante la etapa de desvolatilización, lo que conlleva a cantidades despreciables de NOx formadas a alta temperatura [50], [51]. La formación de NOx a alta temperatura debido a la corriente de aire es despreciable, dado que se encuentra en defecto respecto al estequiométrico; de otro lado, el nitrógeno en el carbón proviene generalmente estructuras orgánicas aromáticas heterocíclicas como: pirroles, piridina y grupos funcionales cuaternarios, que térmicamente son más estables y no se liberan fácilmente durante el proceso [52], [53].

3.2.2.2 Resultados del análisis de desempeño del proceso. En la Figura 3.12 se presentan los valores de eficiencia obtenidos para la producción de gas (Y_g), la conversión de carbono (E_{cc}), la eficiencia térmica (E_{Th}) y el valor calorífico alto (VCA) del gas producido a partir de las muestras: P1, P2 y P3. Se obtiene Y_g más alto con la mezcla (P3), la discrepancia con relación a P2 es de 33.8%, y a P1 de 39.8%; esta tendencia coincide con resultados de gasificación de mezclas carbón-biomasa, realizadas con ER de 0.3 y 0.4 y con otras investigaciones [10], [11], [19]. Las diferencias entre los resultados de E_{cc} son de 44.7% entre P3 y P2, y de 43.8% entre P3 y P1; esto se explica teniendo en cuenta que, la conversión de carbono mejora con el alto contenido de materia volátil que incrementa la reactividad de la biomasa y promueve la formación de radicales libres, favoreciendo las reacciones de descomposición, oxidación y gasificación; además, el incremento en los contenidos de hidrógeno y oxígeno desde la biomasa, hacen que la conversión de carbono durante la cogasificación sea mayor que en la gasificación de carbón [19].



Convenciones: Y_g : Producción de gas; E_{cc} : Eficiencia Conversión de Carbono; E_{Th} : Eficiencia Térmica; VCA(g): Valor Calorífico Alto del gas.

Figura 3.12. Análisis de eficiencias del proceso y Valor calorífico del gas.

La eficiencia térmica (E_{Th}) mantiene las tendencias establecidas en Y_g y E_{cc} ; es decir que los valores más altos son de P3. La disparidad de eficiencia térmica del proceso entre P3 con respecto a P2 y P1 son de 3.7% y 20.4%, respectivamente. El valor calorífico alto del gas ($VCA(g)$) es 0.3 y 0.5 MJ/NM³ mayor en el gas de P1 que en gas de P2 y P3, en su orden; la diferencia en el $VCA(g)$ del gas del carbón no se considera significativa comparada con el del gas de P3, lo cual se explica por el menor poder calorífico de la biomasa con referencia al del carbón; este resultado es comparable con las tendencias registradas en otras investigaciones [19].

La eficiencia energética indica la cantidad de energía recuperada en los gases producidos con cada uno de los combustibles sólidos gasificados; se calcula con base en la relación de potencia (kW/h) syngas/combustible sólido, para cada una de las pruebas [15]. Los resultados se muestran en la Figura 3.13.

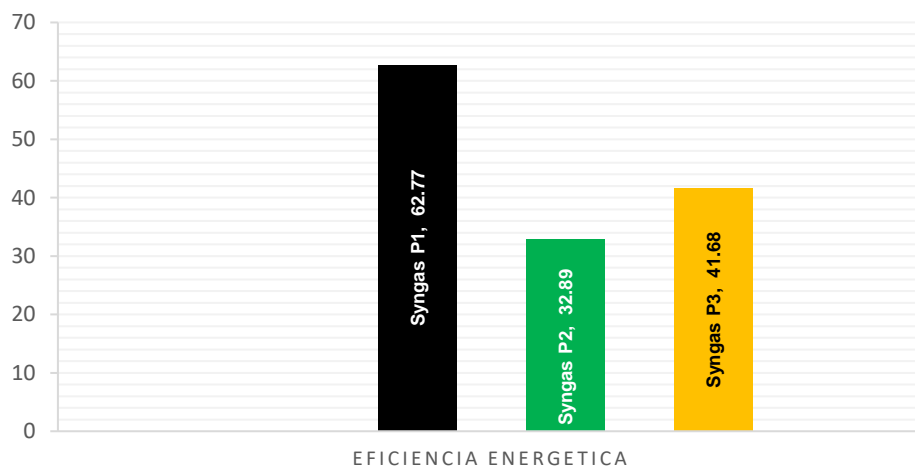
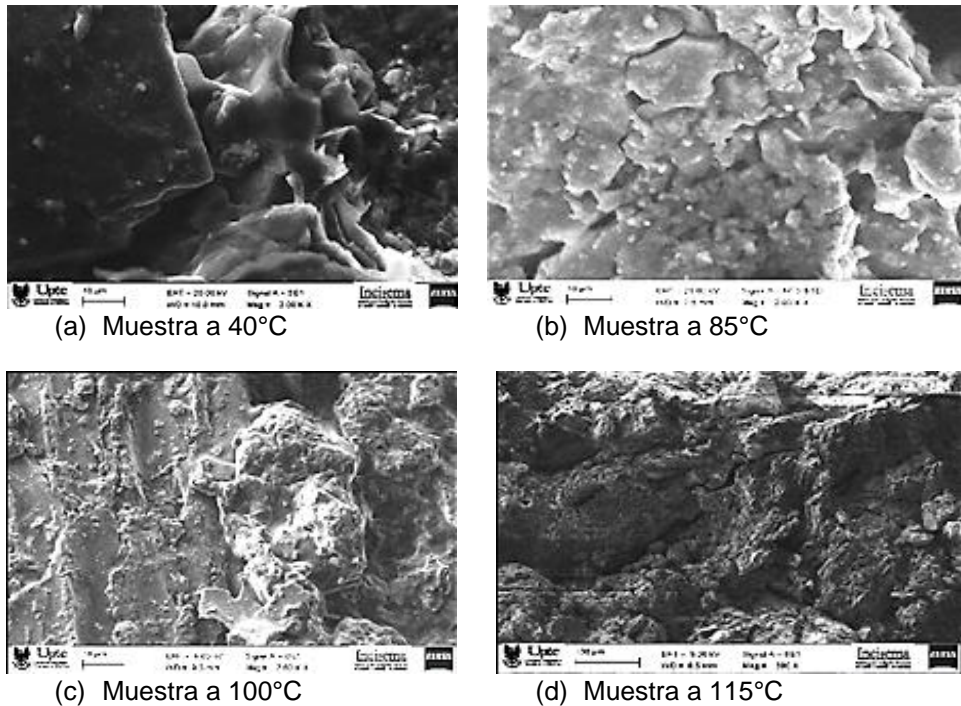


Figura 3.13. Eficiencia energética de los gases.

El análisis de la eficiencia térmica de los gases con base en las Figura 3.13, indica que el gas producido a partir del carbón posee un valor energético de 29.88% y 21.09% más alto que los gases obtenidos de la biomasa y la mezcla. Se observa un comportamiento similar con relación a los valores caloríficos altos de los combustibles sólidos analizados; se infiere entonces que el 25% de *Chenopodium album* adicionado en la mezcla, induce a disminuir el valor calorífico en el gas de la mezcla en un 15.3%. Se confirma entonces que los resultados de la investigación se encuentran dentro del comportamiento típico los productos de cogasificación.

3.2.2.3 Comportamiento del aglomerante durante el proceso de gasificación. Dado que se empleó parafina como aglomerante, se realizó un análisis morfológico de la superficie de una

muestra por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) (Figura 3.14), para evidenciar los cambios debidos a la degradación y consumo del aglomerante durante el calentamiento.

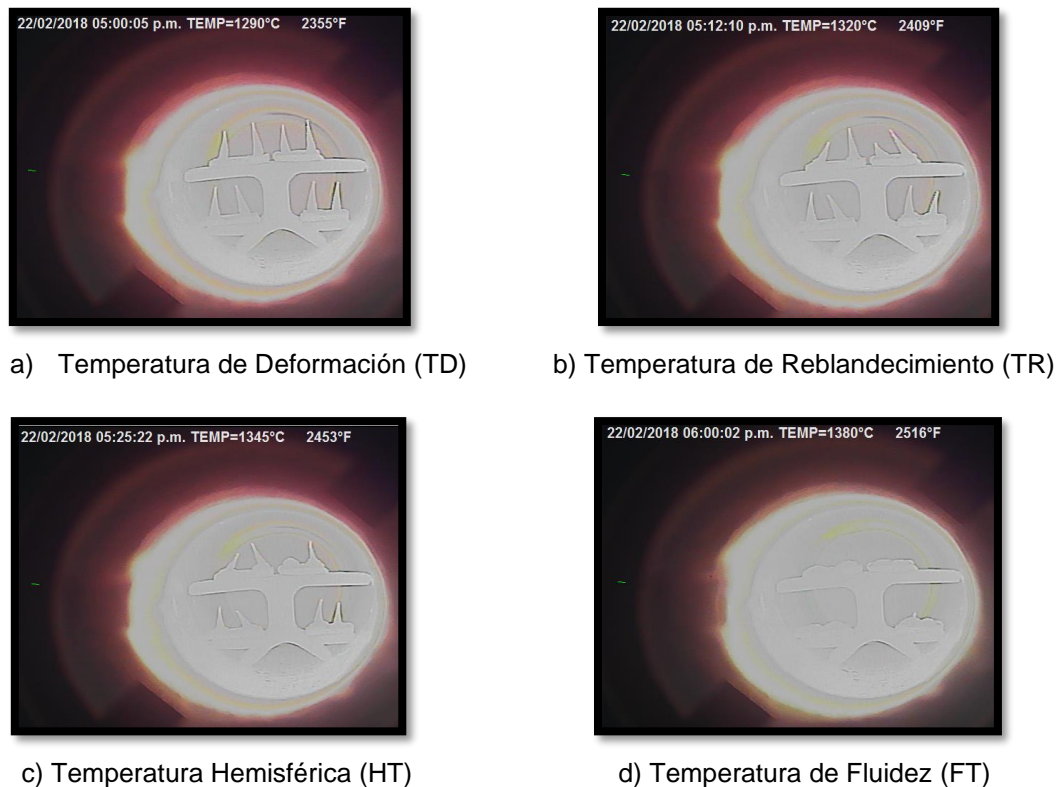


Fuente: Anexo 2 [16].

Figura 14. Análisis morfológico por MEB, de una mezcla carbón-biomasa aglomerada con parafina.

En la micrografía de la muestra a 40°C (Figura 3.14(a)), se observa el recubrimiento de los granos de carbón y aglomeraciones de parafina solidificada, con bordes redondeados y superficie lisa, indicando que este material fue expuesto a cambio de temperatura en el que no alcanzo el punto de fusión total. Durante el calentamiento a 85°C (Figura 3.14(b)), la parafina ha sobrepasado el punto de fusión y muestra una resolidificación con textura y aglomeraciones irregulares, que sugieren algún nivel de degradación. La micrografía de la muestra expuesta a 100 °C (Figura 3.14(c)) evidencia superficies sólidas con aspecto de un recubrimiento muy delgado, pero no hay evidencia de aglomeraciones; se considera que ha ocurrido un consumo de parafina. A 115 °C la muestra (Figura 3.14(d)) presenta la superficie de los granos de carbón con alta resolución, donde no se detectan aglomeraciones ni capas visibles de parafina; se infiere que bajo estas condiciones la parafina ha sido degradada y removida junto con el vapor de agua, durante la fase de secado de la muestra y el aglomerante remanente es arrastrado en la atmósfera de nitrógeno durante la desvolatilización, a partir de los 370 °C. Por lo tanto, se considera que la parafina no tiene efectos sobre el proceso de gasificación, ni sobre las especies minerales de los combustibles.

3.2.2.4 Comportamiento de las cenizas de la mezcla (P3) durante el proceso. Con el fin de descartar la participación de especies gaseosas provenientes la parte inorgánica y validar los efectos de la misma sobre la morfología del char naciente, se realizaron ensayos de fusibilidad de cenizas de la mezcla carbón – biomasa. En la Figura 3.15 se presenta el registro fotográfico de los diferentes grados de deformación de las muestras, en función de la temperatura.



Fuente: Anexo 2 [16].

Figura 3.15. Fotografías de la prueba de fusibilidad de cenizas (norma ASTM D 1857).

La materia inorgánica presente en el carbón está compuesta por elementos formadores de cenizas como: Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, Ti, S, P; elementos traza (Cl, F, Hg, As, Se, and Cr) que generalmente aumentan durante los procesos del carbón; elementos raros (Ge, Ga, U, Mo, Be, Sc), elementos de interés económico (Ag, Zn y Ge), y elementos peligrosos (Cd y Se) [20].

Con el fin de comprender los efectos de las cenizas, se realizaron estudios para caracterizar la fusibilidad del residuo de sólidos de carbón y biomasa. La Figura 3.15 muestra el registro fotográfico de los diferentes grados de deformación de las muestras en función de la temperatura. Un resumen de estos resultados se muestran en la Tabla 3.6; todas las temperaturas monitoreadas son más

bajas que la temperatura media de fusión "TMF" (1528.78 ° C) calculada a partir de la composición de cenizas, pero también exceden significativamente la temperatura máxima de las pruebas de gasificación (950 ° C).

Tabla 3.6. Temperaturas de deformación de cenizas de (P3) en pruebas de fusibilidad.

Mezcla	Temperatura °C				
	TD	TR	TH	TF	TMF
C-Cnzo	1290	1320	1345	1380	1528.78

Convenciones. TD: Temperatura de Deformación; TR: Temperatura de Reblandecimiento; HT; Temperatura Hemisférica; FT: Temperatura de Fluidez; TMF: Temperatura Media de Fusión. C-Cnzo: Carbón- Cenizo.

En otras investigaciones sobre el comportamiento de la fusibilidad de cenizas bajo condiciones de gasificación del carbón [54], se encuentra que la presencia de CaCO_3 y otros aditivos pueden reducir entre 50 y 500 °C la temperatura hemisférica, e interactuar con otros componentes dentro del sistema ternario $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$. Esta tendencia podría explicar la diferencia entre TMF y TH de la prueba de fusibilidad, dados los contenidos de calcio, potasio y magnesio que aporta el *Chenopodium album*. Se observa igualmente que TF es menor que TD; este resultado es similar en pruebas de gasificación de char con CO_2 y H_2O realizadas por Wu [55]; de igual manera explica que la fusión de las cenizas inicia principalmente por minerales que contienen hierro, como las fases de ferrita y wustita; el proceso también parece acelerarse por la presencia de calcio para formar mezclas eutécticas en el sistema $\text{FeO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. La fusibilidad de los principales minerales y del mecanismo de reacción a nivel molecular, de cenizas de carbón mezcladas en condiciones de gasificación, muestra que la temperatura de fusión disminuye cuando la mullita se transforma en anortita a temperaturas promedio de 1400 °C [56]; por tanto no aplica dentro del rango de temperatura en el cual se realizaron las pruebas de gasificación de la mezcla aglomerada de carbón con cenizo.

Los resultados de la composición mineralógica (Tabla 3.7), muestran como principal especie al SiO_2 , para la cual, se han reportado efectos negativos inhibitorios en la formación de H_2 y CO_2 sobre la gasificación; de igual manera, en la combustión, dependiendo el ambiente de reacción, la velocidad de calentamiento y la composición mineralógica (K y P), a temperaturas entre 700 y 1000°C es posible la formación de sales de bajo punto de fusión, las cuales puede atrapar fracciones de carbón (sinterizado), evitando su conversión [57], [58], [59]. En el mismo sentido la presencia de Fe_2O_3 , K_2O y CaO , favorecen la ocurrencia de reacciones de craqueo de los alquitranes, lo que puede conducir a un incremento de la formación de gas y char [44].

Tabla 3.7. Composición mineralógica cenizas de la mezcla carbón biomasa.

Cenizas	Compuestos (%)							
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂
Mezcla C-Czo	4.53	80.29	0.77	0.18	1.13	8.55	4.51	0.04

3.2.3 Simulación del proceso de gasificación de las muestras P1, P2 y P3. Se hizo aplicando el software HSC Chemistry for Windows versión 6.0, Módulo Equilibrium Composition, para determinar la evolución de la composición de equilibrio en función de la temperatura y comparar con los resultados experimentales de las pruebas de gasificación en TGA. En la simulación se aplica el método de minimización de energía libre de Gibbs [13] para resolver el algoritmo, teniendo en cuenta que los modelos de equilibrio se basan en la suposición de que la velocidad de las reacciones particulares es infinitamente alta, o el tiempo de proceso es suficientemente largo, lo que permite que el sistema analizado alcance el estado de equilibrio [60] (Anexo 5). Los datos de masa y composición porcentual de las muestras se relacionan en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8. Datos de la Simulación.

Especie	Carbón (P1)		Biomasa (P2)		Mezcla (P3)	
	g	%p	g	%p	g	%p
C	70.4	57.7	45.6	42.6	64.2	53.6
H	5.5	4.5	5.6	5.2	5.6	4.7
N	1.6	1.3	4.4	4.1	1.6	1.3
O	20.1	16.5	44.1	41.2	26.9	22.5
S	2.3	1.9	0.3	0.3	1.7	1.4
H ₂ O	7.3	6.0	5.5	5.1	6.6	5.5
Cenizas	14.9	12.1	1.5	1.4	13.1	10.9
TOTAL	122.1	100.0	107.0	100.0	119.7	100.0

Los datos de masa reaccionada y las especies base para realizar la simulación, se registran en la Tabla 3.9.

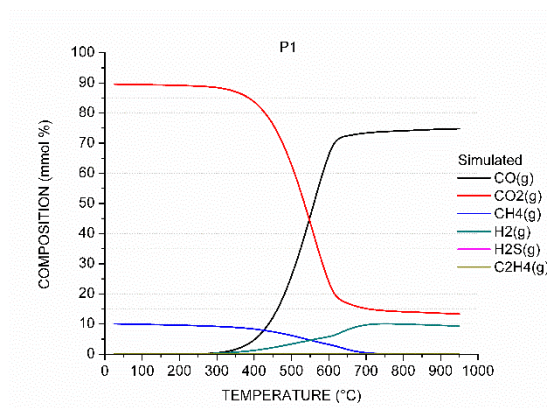
Tabla 3.9. Datos de masa para la simulación en HSC.

Muestra	Peso Inicial (mg)	Peso Total Rxdo (mg)	Peso Rxdo hasta 750°C (mg)	Peso Rxdo desde 750°C (mg)	Especies reaccionadas (mmoles)				Compuestos Hn - Om (mmoles)
					C	H	S	O	Hn-Om
P1	24.81	15.55	11.20	4.35	0.305	0.033	0.001	0.209	0.01
P2	23.05	19.47	15.57	3.90	0.126	0.007	0.001	0.069	0.01
P3	24.92	15.36	13.45	1.91	0.091	0.019	0.001	0.05	0.01

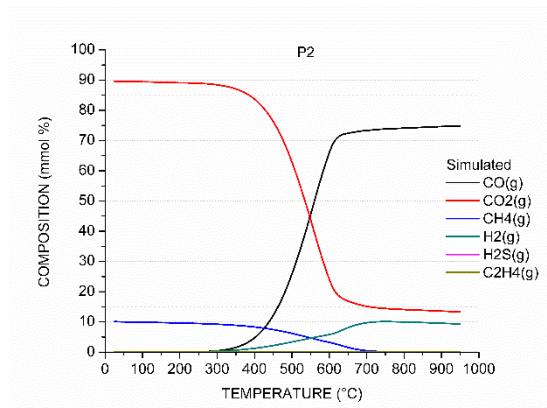
Convenciones. Rxdo: Reaccionado.

Las curvas de composición de equilibrio resultantes de la simulación se muestran y analizan con base en la Figura 3.16.

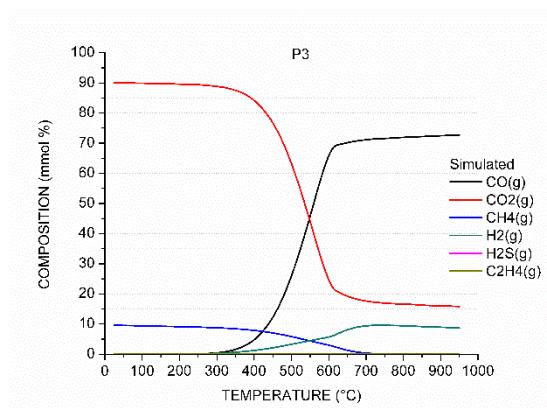
Figura 3.16. Curvas de composición de equilibrio para la gasificación de P1, P2 y P3.



(a) Composición de equilibrio gasificación P1.



(b) Composición de equilibrio gasificación P2.



(c) Composición de equilibrio gasificación P3.

3.2.3.1 Parámetros para la simulación del proceso de gasificación de 25 a 950°C – Pruebas P1, P2 y P3. Composición de las muestras: masa equivalente a la composición porcentual establecida a partir de los análisis próximos y elementales; carbono en la mezcla: 75% del carbono fijo de la muestra de carbón (CM2) y 25% del carbono fijo de la muestra de biomasa; presión de operación: 1 atmósfera. Especies inertes: Nitrógeno y cenizas (Datos no simulados).

3.2.3.2 Resultados de la simulación del proceso de gasificación de 25 a 950°C – Pruebas P1, P2 y P3. La simulación permite ver la evolución de la composición de equilibrio (mol %) de acuerdo con las transformaciones que ocurren durante el transcurso de las reacciones químicas del proceso de gasificación (Tabla 3.10).

Tabla 3.10. Transformaciones químicas del proceso de gasificación.

Muestra Inicial	Transformaciones										
Carbono fijo	$C_{(s)}$	\rightleftharpoons	$CO_{2(g)}$	\rightleftharpoons	$CO_{(g)}$						
CnHm Materia Volátil	$CH_{4(g)}$	\rightleftharpoons	$CO_{2(g)}$	\rightleftharpoons	$CO_{(g)}$						
						\rightleftharpoons	$CO_{2(g)}$	\rightleftharpoons	$CO_{(g)}$		
	$H_{2(g)}$	\rightleftharpoons	$H_{2O_{(g)}}$	\rightleftharpoons	$H_{2O_{(g)}}$	\rightleftharpoons	$H_{2(g)}$				
						\rightleftharpoons	$H_{2(g)}$	\rightleftharpoons	$H_2S_{(g)}$	\rightleftharpoons	$H_{2(g)}$
					\rightleftharpoons	$O_{2(g)}$	\rightleftharpoons	$CO_{2(g)}$	\rightleftharpoons	$CO_{(g)}$	
Humedad	$H_2O_{(l)}$	\rightleftharpoons	$H_2O_{(g)}$	\rightleftharpoons	$H_{2(g)}$	\rightleftharpoons	$H_{2(g)}$				
						\rightleftharpoons	$H_2S_{(g)}$	\rightleftharpoons	$H_{2(g)}$		
						\rightleftharpoons	$S_{2(g)}$				
						\rightleftharpoons	$H_2S_{(g)}$				
					\rightleftharpoons	$O_{2(g)}$	\rightleftharpoons	$CO_{2(g)}$	\rightleftharpoons	$CO_{(g)}$	

En las tres pruebas de gasificación, las transformaciones evidencian la reacción del carbono con O_2 para formar CO_2 , lo cual de acuerdo con la simulación, termodinámicamente es posible desde los 25°C y a 1 atmósfera de presión; bajo esta misma condición, se descompone para formar CO (reacción de Boudouard) [20], [61], [31] en proporciones del orden de 10^{-5} hasta 2.1% en promedio, a temperaturas cercanas a los 365°C; luego aumenta de forma espontánea la velocidad de conversión hasta valores entre 60 y 73%, en un rango de temperaturas entre 600 y 750°C; finalmente la producción de CO se estabiliza hasta los 950°C. Comportamientos equivalentes se observan en resultados de otras investigaciones [9], [11], [41], [49], [62].

La descomposición de especies hidrogenadas presentes el carbón y la biomasa dan origen al CH_4 a condiciones estándar, que en presencia de oxígeno produce CO_2 y H_2O ; el agua se

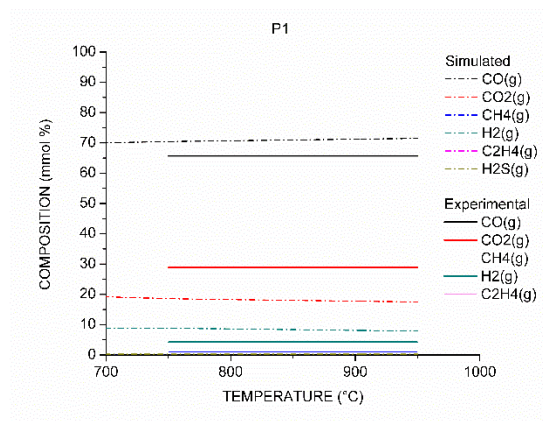
descompone para liberar O₂, que reacciona con carbono del proceso y el H₂ con el azufre disponible forma ácido sulfhídrico [20], [61]; el hidrógeno y el metano no reaccionados en el proceso, salen como especies combustible del gas de síntesis. La simulación no reporta producción de C₂H₄.

3.2.3.3 Supuestos de la simulación para producción de gas entre 750°C y 950°C – Pruebas P1, P2 y P3. El nitrógeno del aire ni el contenido en la mezcla inciden en el proceso, a menos que esté produciendo NO_x, lo cual se infiere que no ocurre porque el nitrógeno de la biomasa sale como amoníaco durante la pirólisis, a temperaturas entre 300 y 600°C [63], [64], y el que está en el carbón a altas temperaturas aún permanece fuertemente unido a las estructuras del combustible como: piridina, pirroles y grupos funcionales cuaternarios [52], [65]–[67], por lo que hace parte de los anillos aromáticos en cluster, que se van formando como consecuencia de la grafitación de la estructura carbonosa; por lo tanto, el gas total es libre del nitrógeno de arrastre (N₂ de inertización). El nitrógeno y el aire usado están secos y en consecuencia la incidencia de reacciones de deshidratación es mínima; la humedad fue evaporada de la muestra antes del proceso de gasificación, las cenizas no reaccionan, y si esto ocurre la evaporación es despreciable.

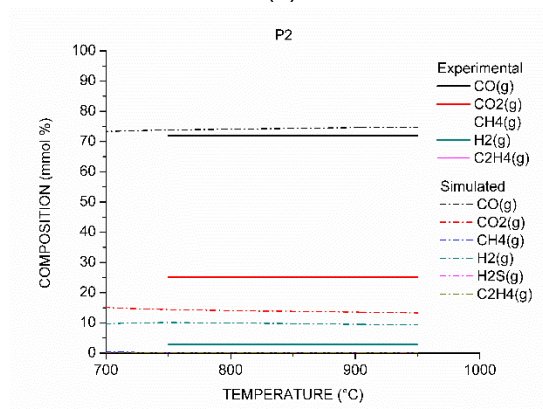
Como resultado de la simulación se obtienen las curvas de composición de equilibrio, para la gasificación de las muestras P1, P2 y P3 (Figura 3.17 (a), (b) y (c)), dentro del rango de temperatura de monitoreo de la prueba para la producción de gas con inyección de oxígeno (750 a 950°C), a fin de analizar la eficiencia del proceso con respecto a la simulación. Los resultados de la simulación y de la experimentación se calcularon en base libre de oxígeno y nitrógeno.

Las curvas de composición de equilibrio simuladas para P1 y P3, indican que el proceso tiende a ser estable a partir de los 750 °C; un comportamiento similar fue reportado por Żogała [60], aplicando el método estequiométrico para el modelamiento del equilibrio de las reacciones de gasificación de carbón, al graficar el logaritmo de las constantes en función de la temperatura.

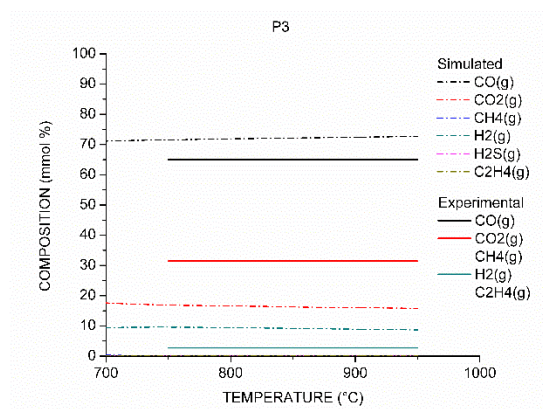
En la simulación de P2, se observa mayor producción de CO y CO₂ que de H₂, lo cual indica la prevalencia de las reacciones de combustión durante el proceso y demuestra que las condiciones de simulación no favorecen la producción de gas de síntesis a partir del cenizo (*Chenopodium album*).



(a)



(b)



(c)

Figura 3.17. Curvas de composición simulada y experimental para gasificación de P1, P2 y P3.

Las curvas experimentales (experimental) presentan alta producción de H_2 a $750\text{ }^\circ\text{C}$ con reducción media del 20% al incrementar la temperatura; la formación de CO se mantiene aumentando en promedio 23 % desde los $750\text{ }^\circ\text{C}$. En el CH_4 se observa tendencia de producción mayor al 10 %,

antes de los 750 °C y reducción con tendencia a cero, en 950 °C; la formación de CO₂ tiende a ser constante (8 %) en P1; en P3 la formación a 750 °C es del 7 %, aumenta hasta 19 % en 850 °C y disminuye hasta el 10 % a 950 °C; esta variación infiere un comportamiento equivalente a la producción de CO₂ durante la gasificación de la muestra de cenizo P2.

3.2.4 Gasificación de mezclas aglomeradas de carbón-biomasa con aire, CO₂ y Vapor de agua. Se realizaron nueve pruebas de gasificación a partir de tres mezclas de carbón con biomasa y tres agentes gasificadores, para analizar el comportamiento de las propiedades con base en la composición de mezcla (Factor A) y el tipo de agente gasificador (Factor B); cada uno de los factores tiene tres niveles, de acuerdo con la descripción que se muestra en la Tabla 3.11. Las propiedades de los gases producidos en las diferentes pruebas fueron: Composición (%p de H₂, CO, CO₂, CH₄ y C₂H₄), eficiencia en la producción (*Y_g*), eficiencia en la conversión de carbono (*E_{cc}*), eficiencia térmica (*E_{th}*) y valor calorífico. La codificación de las pruebas se presenta en la Tabla 3.12.

Tabla 3.11. Factores y niveles de la experimentación.

FACTORES		NIVELES	
A=	COMPOSICIÓN DE MEZCLA (Mzc)	A1	CARBON - CHENOPODIUM
		A2	CARBON - ASERRIN EUCALIPTO
		A3	CARBON - SEMILLA GUAYABA
B=	AGENTE GASIFICANTE (AG)	B1	AIRE
		B2	VAPOR AGUA
		B3	CO ₂

Tabla 3.12. Pruebas de cogasificación de mezclas carbón-biomasa con aire, CO₂ y H₂O_(g).

NIVELES		MEZCLA		
AG	Mzc	A1	A2	A3
	B1		*PMzc1	PMzc2
B2		PMzc4	PMzc5	PMzc6
B3		PMzc7	PMzc8	PMzc9

*Mezcla P3 con código reasignado para las pruebas de gasificación de mezclas carbón-biomasa con diferentes agentes gasificadores.

Los resultados de composición y rendimientos para las nueve pruebas se presentan en la Tabla 3.13.

Tabla 3.13. Composición y propiedades del syngas de las mezclas PMzc1 a PMzc9.

PRUEBAS		PMzc 1	PMzc 2	PMzc 3	PMzc 4	PMzc 5	PMzc 6	PMzc 7	PMzc 8	PMzc 9
COMPOSICIÓN (%)	H ₂	2.70	0.62	1.4	0.67	1.82	1.1	1.37	0	1.85
	CO	64.95	31.24	43.73	34.05	36.24	15.3	42.83	0.5	27.52
	CO ₂	31.42	66.16	52.05	64	61.3	82.87	55.12	99.3	68.17
	CH ₄	0.60	1.42	2.03	0.87	0.64	0.72	0.66	0.2	1.23
	C ₂ H ₄	0.33	0.55	0.79	0.41	0	0	0.03	0	1.23
PROPIEDADES	<i>Yg</i> (%)	76.56	89.36	81.63	49.24	29.58	35.45	50.32	52.37	34.85
	<i>Ecc</i> (%)	88.66	94.11	95.74	56.87	34.97	42.92	58.26	60.26	40.78
	<i>Eth</i> (%)	40.38	32.42	38.68	17.49	11.53	8.83	20.42	0.8	14.13
	*VCA(kJ/Nm ³)	11.02	7.56	9.91	7.42	8.13	5.21	8.46	0.32	8.48

*VCA: Valor Calorífico Alto.

Las pruebas de gasificación de las mezclas Pmzc1 a PMzc9 se realizaron bajo las mismas condiciones de las pruebas P1, P2 y P3, promoviendo una reacción gas – sólido para obtener un gas [68], [69]. Los resultados indican que la producción de hidrocarburos (CH₄ y C₂H₄) es menor a 2.1 en todas las pruebas; este comportamiento es consecuente con la producción de hidrógeno, que solo en PMzc1 alcanza un valor máximo de 2.7; en la misma prueba se tiene la mayor producción de CO y la menor de CO₂, esta composición es característica de un gas de síntesis de bajo valor calorífico (gas pobre) [70], y es acorde con los valores de eficiencia térmica y valor calorífico encontrados. En la Figura 3.18 se observan las diferencias entre las especies producidas en mayor proporción, que contiene el gas de síntesis.

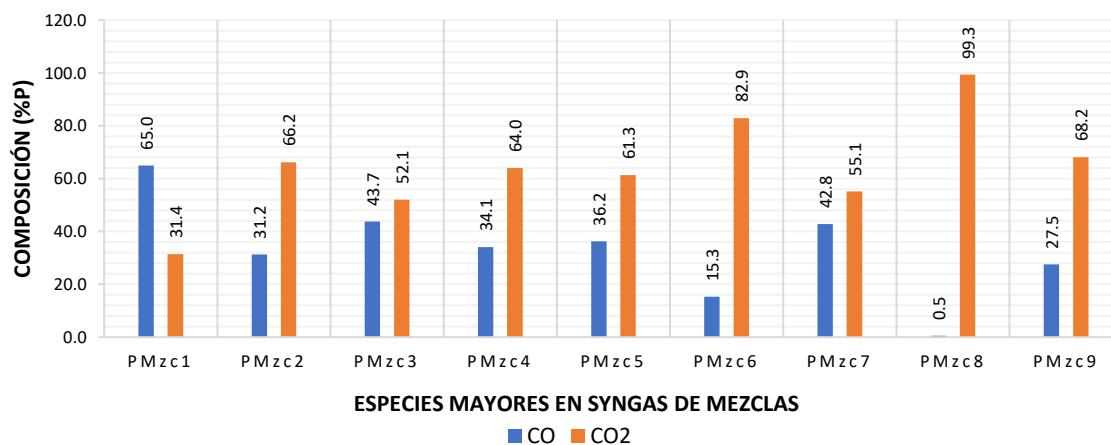


Figura 3.18. Especies mayores en el syngas de la gasificación de PMzc1 a PMzc9.

En la Figura 3.19 se observan las diferencias entre las especies producidas en menor proporción (menos de 3.0%), que contiene el gas de síntesis.

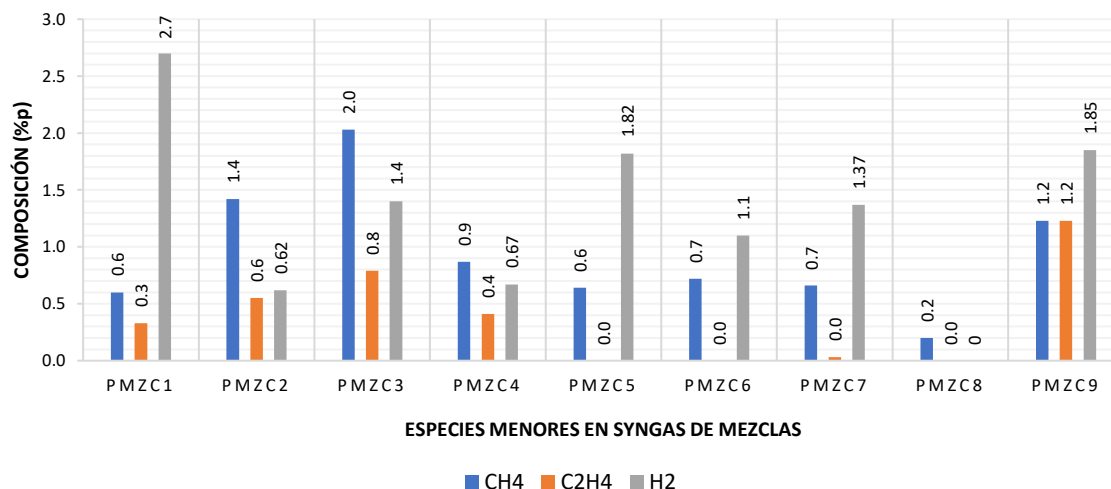


Figura 3.19. Especies menores en el syngas de la gasificación de PMcz1 a PMcz9.

En la gasificación con aire como agente gasificador (PMzc1, PMzc2, PMzc3), el CO se produce por combustión incompleta del carbón debida a la deficiencia de O_2 , (Ec,(1.8) capítulo 1) [19], [71]. En el caso de la gasificación con vapor de agua como agente gasificador (PMzc4, PMzc5, PMzc6), se lleva a cabo una reacción gas - gas para producir gases [68] [69], el CO reacciona con $H_2O_{(v)}$, para producir CO_2 y H_2 , de acuerdo con la reacción de intercambio agua – gas (shift) (Ec, (1.14) capítulo 1) [19], [71].

Finalmente, durante las pruebas de gasificación con CO_2 (PMzc7, PMzc8, PMzc9), la formación de CO se lleva a cabo por la reacción de Boudouard (Ec,(1.10) capítulo 1) [15], reacción gas – sólido para producir gas [68], donde el CO_2 reacciona con el carbono para formar CO; a altas temperaturas esta reacción se favorece, incrementando la velocidad de reacción y en consecuencia mejora conversión de carbono [37]. En estas pruebas no todo el CO_2 que sale en los gases corresponde a la formación por reacción, y que durante la transformación puede haber CO_2 en la estructura de la superficie de char remanente por reacciones de carboxilación [37], [72]; este contenido se pueden determinar mediante el análisis de elemental (CHN) del char.

La producción de CO con relación al CO_2 (Figura 3.20), muestra que únicamente la gasificación de la muestra de carbón con biomasa de *Chenopodium album*, produce mayor cantidad de gas combustible (CO); los resultados de las pruebas PMzc2 a PMzc9, indican que, bajo las condiciones de la experimentación realizada, predomina la producción de CO_2 ; particularmente en el gas obtenido a partir de la muestra PMzc8.

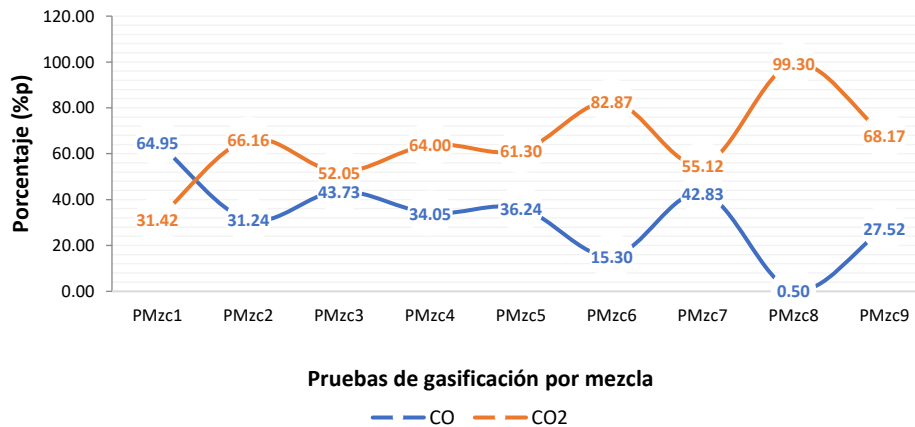


Figura 3.20. Producción de CO vs CO₂ en las pruebas PMcz1 a PMzc9.

El diagrama de Pareto (Figura 3.21) para el análisis de la relación CO/CO₂, muestra que en la gasificación de la prueba PMzc1 se favorece en un 40.64% la producción de CO, comparado con el syngas de la muestra PMzc3; este porcentaje continúa aumentando con respecto al gas de las demás pruebas. De este comportamiento se infiere que gas producido a partir de la mezcla de carbón con *Chenopodium album*, es el de mayor valor calorífico comparado con las demás pruebas realizadas en esta investigación.

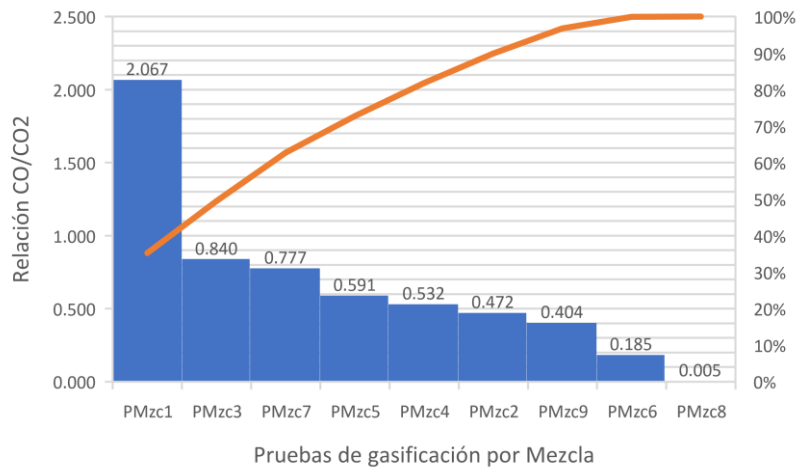


Figura 3.21. Producción de CO vs CO₂ en las pruebas PMcz1 a PMzc9.

En el caso de las pruebas de gasificación con CO₂ se puede considerar como factor de ruido para para la cuantificación, el nivel de dificultad para saber cuánto agente gasificador se consume por reacción directa para formar CO, cuánto es formado y consumido por reacciones competitivas

como las reacciones shift ((Ec, (1.14) capítulo 1) [19], [71] y su inversa; además de otras como la descarboxilación y micro oxidación con el oxígeno de la mezcla aglomerada.

Resultados del análisis de desempeño del proceso de gasificación de las mezclas. En la Figura 3.22 se presentan los valores de eficiencia obtenidos para la producción de gas (Y_g) (Figura 3.22 a), la conversión de carbono (E_{cc}) (Figura 3.22 b), la eficiencia térmica (E_{th}) (Figura 3.22 c) y, el valor calorífico alto (VCA) (Figura 3.22 d) del gas producido a partir de las muestras: PMzc1 a PMzc9. En su orden, la mayor eficiencia en la producción de gas (Y_g), se obtiene a partir de PMzc2, PMzc3 y PMzc1; mientras que, para la conversión de carbono (E_{cc}), el orden es: PMzc3, PMzc2 y PMzc1; en los dos casos se utilizó aire como agente gasificador, lo cual sugiere que bajo las condiciones dadas, la gasificación con inyección de CO_2 o con vapor de agua, no es recomendable en función de estos rendimientos.

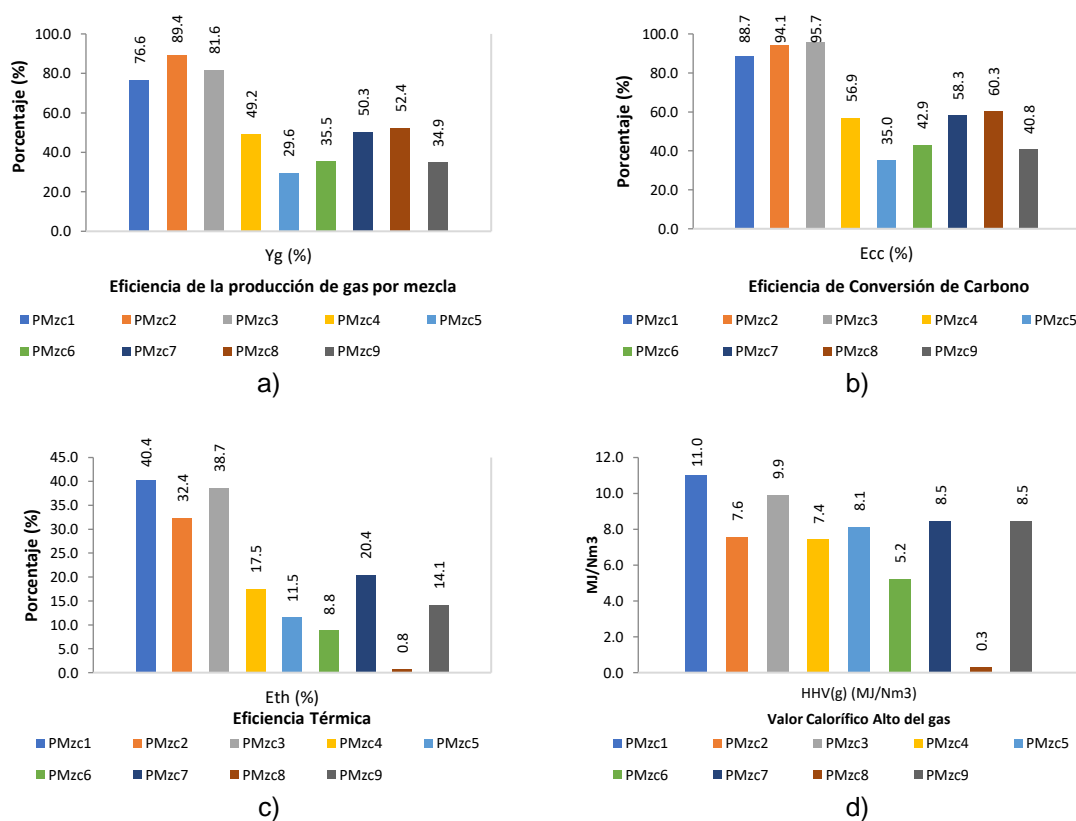


Figura 22. Rendimientos del proceso y valor calorífico de los gases.

La eficiencia térmica (E_{th}) mantiene las tendencias observadas en Y_g y E_{cc} , con respecto a las muestras gasificadas; sin embargo, en este caso es PMzc1 la de mayor valor, seguido por PMzc3 y

PMzc2. El valor calorífico alto del gas ($VCA(g)$), confirma el análisis realizado con base en el diagrama de Pareto (Figura 3.21).

De forma general se observa que los rendimientos de los procesos, y las propiedades térmicas de los gases producidos durante la gasificación con aire, como agente gasificador, son más altos en relación con las pruebas realizadas inyectando CO_2 y vapor de agua. Estos resultados sugieren la factibilidad técnica y posible optimización del proceso de gasificación en lecho fijo, de las mezclas aglomeradas de carbón con: Cenizo (Cnzo), como biomasa vegetal de flora arvense en cultivos agrícolas (*Chenopodium Album*); aserrín de eucalipto (AsEu), como biomasa vegetal postproceso y semilla de guayaba (SmGu), como biomasa vegetal postcosecha.

Los bajos rendimientos en la eficiencia de los procesos y las propiedades térmicas de los gases obtenidos, a partir de las pruebas de gasificación con CO_2 y vapor de agua, explican la razón por la cual la literatura consultada, solo reporta resultados de investigaciones en cogasificación de mezclas carbón-biomasa, en reactores de lecho fluidizado y lecho arrastrado [13], [72], [81]–[85], [73]–[80]. Se infiere entonces, que el proceso de gasificación en lecho fijo, de mezclas de carbón con biomasa sin aglomerar, bajo los parámetros y condiciones de operación aplicados en esta investigación, inducirían a la combustión completa y directa de la biomasa, a bajas temperaturas, sin producir ningún tipo de efecto cinérgico que favorezca la gasificación del carbón, ni el balance de emisiones de CO_2 . Se considera igualmente que, con base en los hallazgos de esta investigación, se aportan evidencias para el mejoramiento del proceso de gasificación en lecho fijo, de mezclas carbón-biomasa vegetal, mediante el uso de aglomerados que favorecen el control en el flujo de masa al reactor, junto con la estabilidad y homogeneidad en la composición durante el proceso.

REFERENCIAS

- [1] M. A. Ardila Barragan, "Determinación del potencial de gasificación de carbones de la provincia Centro de Boyacá para combustión en horno túnel/Determination of gasification potential of coal from Central Province of Boyacá for combustion in tunnel kiln," *Prospectiva*, vol. 16, no. 1, pp. 51–59, 2019.
- [2] L. Mojica and J. Mariño, "Estado de la exploración y posibilidades de gas asociado al carbón (GAC) en boyacá (Colombia)," *Bol. Geol.*, vol. 35, no. 2, pp. 31–43, 2013.
- [3] ASTM International, "ASTM D 3172 Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke 1," in *Annual Book of ASTM Standards*, vol. 89, no. Reapproved, 2013, pp. 3174–3175.
- [4] ASTM Standard, "ASTM D 3180 Calculating Coal and Coke Analyses from As-Determined to Different Bases," in *Annual Book of ASTM Standards, Vol 05.06.*, vol. 89, no. January 2000, 2010, pp. 1–4.
- [5] ASTM International, "ASTM D 5865 Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke," in *Annual Book of ASTM Standards*, vol. 14, 2012, pp. 1–19.
- [6] C. D.-5 ASTM, "ASTM D 388 Standard Classification of Coals by Rank," in *Annual Book of ASTM Standards, Vol 05.06.*, D 388 – 34., vol. 05, no. January 2000, D.-5 ASTM Committee, Ed. West Conshohocken - United States, 2010, pp. 1–7.
- [7] M. Öztürk, N. Özek, and Y. E. Yüksel, "Gasification of various types of tertiary coals: A sustainability approach," *Energy Convers. Manag.*, vol. 56, pp. 157–165, 2012.
- [8] M. A.J., "Coal gasification for advanced power generation.," *Fuel*, vol. 17, no. 84, pp. 2222–2235, 2005.
- [9] J. F. Vélez, F. Chejne, C. F. Valdés, E. J. Emery, and C. A. Londoño, "Co-gasification of Colombian coal and biomass in fluidized bed: An experimental study," *Fuel*, vol. 88, no. 3, pp. 424–430, 2009.
- [10] C. F. Valdés *et al.*, "Co-gasification of sub-bituminous coal with palm kernel shell in fluidized bed coupled to a ceramic industry process," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 107, pp. 1201–1209, 2016.
- [11] C. F. Valdés, G. Marrugo, F. Chejne, J. I. Montoya, and C. A. Gómez, "Pilot-Scale Fluidized-

- Bed Co-gasification of Palm Kernel Shell with Sub-bituminous Coal,” *Energy and Fuels*, vol. 29, no. 9, pp. 5894–5901, 2015.
- [12] A. Molina and C. R. Shaddix, “Ignition and devolatilization of pulverized bituminous coal particles during oxygen/carbon dioxide coal combustion,” *Proc. Combust. Inst.*, vol. 31 II, no. x, pp. 1905–1912, 2007.
- [13] K. Kumabe, T. Hanaoka, S. Fujimoto, T. Minowa, and K. Sakanishi, “Co-gasification of woody biomass and coal with air and steam,” *Fuel*, vol. 86, no. 5–6, pp. 684–689, 2007.
- [14] K. Qin, “Entrained Flow Gasification of Biomass. PhD Thesis,” pp. 16–39, 2012.
- [15] D. A. Bell, B. F. Towler, and M. Fan, *Coal Gasification and its Applications*, First edit. New York: Elsevier, 2011.
- [16] E. Gil, “Efecto de propiedades físicoquímicas de briquetas carbón-biomasa en la eficiencia del proceso de gasificación en lecho fijo,” Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia - Tesis Maestría, 2018.
- [17] ASTM International, “ASTM D 2013 Standard Method of Preparing Coal Samples for Analysis,” in *Measurement*, vol. 05, no. 4, 1988, pp. 133–143.
- [18] C. ASTM, “ASTM D 121 Standard Terminology of Coal and Coke,” *Annu. B. ASTM Stand. Vol 05.05.*, vol. 05, pp. 1–12, 2010.
- [19] L. Emami-Taba, M. F. Irfan, W. M. A. Wan Daud, and M. H. Chakrabarti, “Fuel blending effects on the co-gasification of coal and biomass - A review,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 57, pp. 249–263, 2013.
- [20] M.R. Riazi; and R. Gupta, *Coal production and processing technology*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2016.
- [21] D. A. Tillman, D. N. B. Duong, and N. S. Harding, *Solid Fuel Blending*, 1st ed. Kidlington, Oxford: Elsevier, 2012.
- [22] C. Meesri, B. Moghtaderi, R. Gupta, H. Rezaei, and T. Wall, “Co-firing of biomass with coal: combustion issues,” in *Proceedings 18th international Pittsburgh Coal Conference*, 2001.
- [23] D. A. Tillman, “Biomass cofiring: The technology, the experience, the combustion

- consequences," *Biomass and Bioenergy*, vol. 19, no. 6, pp. 365–384, 2000.
- [24] R. Barrera Zapata, J. F. Pérez Bayer, and C. Salazar Jiménez, "Colombian coals: classification and thermochemical characterization for energy applications," *Rev. ION*, vol. 27, no. 2, pp. 43–54, 2014.
- [25] L. M. Ahumada, A. Verdeza, A. J. Bula, and J. Lombana, "Optimización de las Condiciones de Operación de la Microgasificación de Biomasa para Producción de Gas de Síntesis," *Inf. Tecnol.*, vol. 27, no. 3, pp. 179–188, 2016.
- [26] R. W. Breault, "Gasification processes old and new: A basic review of the major technologies," *Energies*, vol. 3, no. 2, pp. 216–240, 2010.
- [27] Fernandez D.P., "Biblioteca sobre ingeniería energética," *Gasificación del Carbón*, 2000. [Online]. Available: <http://es.pfernandezdiez.es/>. [Accessed: 15-May-2018].
- [28] I. Barnes, *Next generation coal gasification technology*. 2011.
- [29] D. Reid, "Commissioning an Engineering Scale Coal Gasifier," no. July. Pacific Northwest, Washington, 2010.
- [30] Z. Ma, D. Chen, J. Gu, B. Bao, and Q. Zhang, "Determination of pyrolysis characteristics and kinetics of palm kernel shell using TGA-FTIR and model-free integral methods," *Energy Convers. Manag.*, vol. 89, pp. 251–259, 2015.
- [31] D. Mallick, P. Mahanta, and V. S. Moholkar, "Co-gasification of coal and biomass blends: Chemistry and engineering," *Fuel*, vol. 204. Elsevier Ltd, pp. 106–128, 2017.
- [32] R. G. M. Desamparados, *Caracterización fundamental de ensayos termogravimétricos - Vídeo*. Valencia, España: Universidad Politécnica de Valencia, 2014.
- [33] L. Burhenne, J. Messmer, T. Aicher, and M. P. Laborie, "The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 101, pp. 177–184, 2013.
- [34] A. Gani and I. Naruse, "Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for several types of biomass," *Renew. Energy*, vol. 32, no. 4, pp. 649–661, 2007.

- [35] P. R. Solomon, "Coal Structure and Thermal Decomposition. In New Approaches in Coal Chemistry," *ACS - Washington, D. C.*, vol. 169, pp. 61–71, 1981.
- [36] R. J. Smith, K. L.; Smoot, L. D.; Fletcher, T. H.; Pugmire, *The Structure and Reaction Processes of Coal*. Boston, MA: Springer US, 1994.
- [37] C. F. Valdés, G. Marrugo, F. Chejne, J. D. Román, and J. I. Montoya, "Effect of atmosphere reaction and heating rate on the devolatilization of a Colombian sub-bituminous coal," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 121, pp. 93–101, 2016.
- [38] W. C. Xu and A. Tomita, "The effects of temperature and residence time on the secondary reactions of volatiles from coal pyrolysis," *Fuel Process. Technol.*, vol. 21, no. 1, pp. 25–37, 1989.
- [39] J. Yu, J. A. Lucas, and T. F. Wall, "Formation of the structure of chars during devolatilization of pulverized coal and its thermoproperties: A review," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 33, no. 2, pp. 135–170, 2007.
- [40] C. A. Alzate, F. Chejne, C. F. Valdés, A. Berrio, J. D. La Cruz, and C. A. Londoño, "CO-gasification of pelletized wood residues," *Fuel*, vol. 88, no. 3, pp. 437–445, 2009.
- [41] J. Rizkiana *et al.*, "Effect of biomass type on the performance of cogasification of low rank coal with biomass at relatively low temperatures," *Fuel*, vol. 134, pp. 414–419, 2014.
- [42] W. L. Saw and S. Pang, "Co-gasification of blended lignite and wood pellets in a 100 kW dual fluidised bed steam gasifier: The influence of lignite ratio on producer gas composition and tar content," *Fuel*, vol. 112, pp. 117–124, 2013.
- [43] M. S. Masnadi-Shirazi, "Biomass/fossil fuel co-gasification with and without integrated CO₂ capture," University of British Columbia - PhD, Thesis, Vancouver, 2014.
- [44] G. Marrugo, C. F. Valdés, and F. Chejne, "Characterization of Colombian Agroindustrial Biomass Residues as Energy Resources," *Energy and Fuels*, vol. 30, no. 10, pp. 8386–8398, 2016.
- [45] M. Wang, L., Hustad, J.E., Skreiberg, Ø., Skjevraak, G., Grønli, "A Critical Review on Additives to Reduce Ash Related Operation Problems in Biomass Combustion Applications.," *Energy Procedia*, vol. 20, pp. 20–29, 2012.

- [46] T. C. Drage, C. H. Vane, and G. D. Abbott, "The closed system pyrolysis of β -O-4 lignin substructure model compounds," *Org. Geochem.*, vol. 33, no. 12, pp. 1523–1531, 2002.
- [47] P. R. Solomon, D. G. Hamblen, R. M. Carangelo, M. A. Serio, and G. V. Deshpande, "General model of coal devolatilization," *Energy & Fuels*, vol. 2, no. May, pp. 405–422, 2002.
- [48] G. Marrugo, "Efecto de los cambios estructurales de diferentes biomazas pirolizadas sobre las características del gas de síntesis, obtenido a partir de la gasificación de biochar," Universidad Nacional de Colombia - Tesis Maestría, 2015.
- [49] C. L. Lin and W. C. Weng, "Effects of different operating parameters on the syngas composition in a two-stage gasification process," *Renew. Energy*, vol. 109, pp. 135–143, 2017.
- [50] O. A. Oyelaran, F. M. Sani, O. M. Sanusi, O. Balogun, and A. O. Fagbemigun, "Energy Potentials of Briquette Produced from Tannery Solid Waste," *Makara J. Technol.*, vol. 21, no. 3, p. 122, 2018.
- [51] A. A. Bhuiyan, A. S. Blicblau, A. K. M. S. Islam, and J. Naser, "A review on thermo-chemical characteristics of coal/biomass co-firing in industrial furnace," *J. Energy Inst.*, vol. 91, no. 1, pp. 1–18, 2018.
- [52] K. D. R. Vanderlans, P. Glarborg, "Influence of process parameters on nitrogen oxide formation in pulverized coal burners," *Energy Combust.*, vol. Sci. 23, pp. 349–377, 1997.
- [53] P. Glarborg, "Fuel nitrogen conversion in solid fuel fired systems," *Energy Combust.*, vol. Sci. 29, pp. 89–113, 2003.
- [54] Y. Ninomiya and A. Sato, "Ash melting behavior under coal gasification conditions," *Energy convers.*, vol. 38, no. 10, pp. 1405–1412, 1997.
- [55] X. Wu *et al.*, "Behavior of mineral matters in chinese coal ash melting during char-CO₂/H₂O gasification reaction," *Energy and Fuels*, vol. 23, no. 5, pp. 2420–2428, 2009.
- [56] X. Wu *et al.*, "Main mineral melting behavior and mineral reaction mechanism at molecular level of blended coal ash under gasification condition," *Fuel Process. Technol.*, vol. 91, no. 11, pp. 1591–1600, 2010.
- [57] L. L. Baxter, L.L., Miles, T.R., Miles, T.R., Jenkins, B.M., Milne, T., Dayton, D., Bryers, R.W.,

- Oden, "The behavior of inorganic material in biomass-fired power boilers: field and laboratory experiences.," *Fuel Process*, vol. Technol. 5, pp. 47–78, 1998.
- [58] P. Johansen, J.M., Aho, M., Paakkinen, K., Taipale, R., Egsgaard, H., Jakobsen, J.G., Frandsen, F.J., Glarborg, "Release of K, Cl, and S during combustion and co-combustion with wood of high-chlorine biomass in bench and pilot scale fuel beds.," *Release K, Cl, S Dur. Combust. co-combustion with wood high-chlorine biomass bench Pilot scale fuel beds.*, vol. Proc. Comb, pp. 2363–2372, 2013.
- [59] Z. Werther, J., Saenger, M., Hartge, E.-U., Ogada, T., Siagi, "Combustion of agricultural residues.," *Energy Combust.*, vol. Sci. 26, pp. 1–27, 2000.
- [60] A. Żogała, "Equilibrium Simulations of Coal Gasification – Factors Affecting Syngas Composition," *J. Sustain. Min.*, vol. 13, no. 2, pp. 30–38, 2014.
- [61] D. A. Bell, B. F. Towler, and M. Fan, *Coal Gasification and Its Utilization*, vol. I. Elsevier, Butterworth-Heinemann, 2011.
- [62] R. J. Macías Naranjo, F. Chejne Janna, J. I. Montoya Arbeláez, and A. Blanco Leal, "Gasificación de bagazo de caña y carbón en planta piloto," *Rev. Mutis*, vol. 4, no. 1, pp. 24–32, 2018.
- [63] J. Giuntoli, W. de Jong, S. Arvelakis, H. Spliethoff, and A. H. M. Verkooijen, "Quantitative and kinetic TG-FTIR study of biomass residue pyrolysis: Dry distiller's grains with solubles (DDGS) and chicken manure," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 85, no. 1–2, pp. 301–312, 2009.
- [64] G. Di Nola, W. de Jong, and H. Spliethoff, "TG-FTIR characterization of coal and biomass single fuels and blends under slow heating rate conditions: Partitioning of the fuel-bound nitrogen," *Fuel Process. Technol.*, vol. 91, no. 1, pp. 103–115, 2010.
- [65] B. C. Young, M. D. Mann, and M. E. Collings, "Formation of NO_x and N₂O in the fluidized-bed combustion of high- and low-rank coals," *Coal Sci. Technol.*, vol. 21, no. C, pp. 419–436, 1993.
- [66] P. Glarborg, J. A. Miller, B. Ruscic, and S. J. Klippenstein, "Modeling nitrogen chemistry in combustion," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 67, pp. 31–68, 2018.
- [67] P. Glarborg, A. D. Jensen, and J. E. Johnsson, "Fuel nitrogen conversion in solid fuel fired

- systems,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 29, no. 2, pp. 89–113, 2003.
- [68] H. Y. Sohn and M. E. Wadsworth, *Rate Processes of Extractive Metallurgy*. New York: Plenum Press, 1979.
- [69] O. Levenspiel, *Ingeniería de las Reacciones Químicas*, Segunda. México D.F., 1987.
- [70] W. Bodler and J. Huebler, “Coal Gasification,” in *COAL HANDBOOK*, 1st ed., TRW Energy Systems Group, Ed. New York: Marcel Dekker Inc, 1981, pp. 494–704.
- [71] K. Qin, “Entrained Flow Gasification of Biomass,” Technical University of Denmark, 2012.
- [72] L. Zhou, G. Zhang, M. Schurz, K. Steffen, and B. Meyer, “Kinetic study on CO₂ gasification of brown coal and biomass chars: Reaction order,” *Fuel*, vol. 173, pp. 311–319, 2016.
- [73] M. Tomaszewicz, G. Tomaszewicz, and M. Sciazko, “Experimental study on kinetics of coal char–CO₂ reaction by means of pressurized thermogravimetric analysis,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 130, no. 3, pp. 2315–2330, 2017.
- [74] J. Khalil, R., Varhegyi, G., Jaschke, S., Gronli, M.G., Hustad, “CO₂ Gasification of Biomass Chars: A Kinetic Study,” *Energy Fuels*, vol. 23, pp. 94–100, 2009.
- [75] P. Szabo, E. Jakab, F. Till, and J. Richard, “Mathematical Modeling of Char Reactivity in Ar–O₂ and CO₂–O₂ Mixtures.pdf,” no. 8, pp. 1208–1214, 1996.
- [76] M. F. Irfan, M. R. Usman, and K. Kusakabe, “Coal gasification in CO₂ atmosphere and its kinetics since 1948: A brief review,” *Energy*, vol. 36, no. 1, pp. 12–40, 2011.
- [77] S. Kajitani, S., Suzuki, N., Ashizawa, M., Hara, “CO₂ gasification rate analysis of coal char in entrained flow coal gasifier,” *Fuel*, vol. 85, pp. 136–169, 2006.
- [78] S. Umemoto, S., Kajitani, S., Hara, “Modeling of coal char gasification in coexistence of CO₂ and H₂O considering sharing of active sites,” *Fuel*, vol. 103, pp. 14–21, 2013.
- [79] Y. Li, Shufen; Cheng, “Catalytic gasification of gas-coal char in CO₂,” *Fuel*, vol. 74, no. 3, pp. 456–458, 1995.
- [80] R. G. Kim, C. W. Hwang, and C. H. Jeon, “Kinetics of coal char gasification with CO₂: Impact of internal/external diffusion at high temperature and elevated pressure,” *Appl. Energy*, vol.

129, pp. 299–307, 2014.

- [81] J. H. Zou *et al.*, “Modeling reaction kinetics of petroleum coke gasification with CO₂,” *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 46, no. 7, pp. 630–636, 2007.
- [82] C. Xu *et al.*, “Kinetic models comparison for steam gasification of coal / biomass blend chars,” vol. 171, pp. 253–259, 2014.
- [83] C. Xu *et al.*, “Bioresource Technology Kinetic models comparison for steam gasification of coal / biomass blend chars,” vol. 171, pp. 253–259, 2014.
- [84] A. Gomez and N. Mahinpey, “Kinetic study of coal steam and CO₂ gasification : A new method to reduce interparticle diffusion,” *Fuel*, vol. 148, pp. 160–167, 2015.
- [85] K. Jayaraman and I. Gokalp, “Effect of char generation method on steam, CO₂ and blended mixture gasification of high ash Turkish coals,” *Fuel*, vol. 153, pp. 320–327, 2015.

CAPITULO 4.
RESULTADOS MODELO CINETICO

TABLA DE CONTENIDO

	pág.
4. RESULTADOS MODELO CINETICO	131
ANALISIS Y DISCUSIÓN	132
4.1 PARÁMETROS CINÉTICOS DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN.	132
4.1.1 Relación de conversión de masa (α).	132
4.1.2 Constante cinética de velocidad (k).	134
4.1.3 Modelo de Difusión unidimensional (modelo 1).	147
4.1.4 Modelo de Difusión tridimensional para simetría esférica (modelo 4	148
4.1.5 Cálculos de la velocidad de reacción del sistema.	149
REFERENCIAS	154

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 4.1. Modelos de reacción propuestos para la gasificación de las mezclas.	135
Tabla 4.2. Parámetros de Regresión Lineal PMzc1.	136
Tabla 4.3. Parámetros de Regresión Lineal PMzc2	137
Tabla 4.4. Parámetros de Regresión Lineal PMzc3.	138
Tabla 4.5. Parámetros de Regresión Lineal PMzc4.	139
Tabla 4.6. Parámetros de Regresión Lineal PMzc5.	140
Tabla 4.7. Parámetros de Regresión Lineal PMzc6.	141
Tabla 4.8. Parámetros de Regresión Lineal PMzc7.	142
Tabla 4.9. Parámetros de Regresión Lineal PMzc8.	143
Tabla 4.10. Parámetros de Regresión Lineal PMzc9.	144
Tabla 4.11. Modelos Aceptados para la determinación de los parámetros cinéticos.	145
Tabla 4.12. Valores k_{est} para m_1 .	149
Tabla 4.13. Valores de k_{est} para m_4 .	150
Tabla 4.14. Valores calculados de k_{real} para m_1 .	150
Tabla 4.15. Valores calculados de k_{real} para m_4 .	151
Tabla 4.16. Velocidad de reacción (r) para m_1 .	151
Tabla 4.17. Velocidad de reacción (r) para m_4 .	151

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 4.1. Curvas de Conversión de masa (α) para las pruebas de gasificación PMzc1 a PMzc9.	132
Figura 4.2. Velocidad aparente de reacción para las pruebas de gasificación PMzc1 a PMzc9.	133
Figura 4.3. Nivel de conversión (α) vs velocidad aparente de reacción para las pruebas de gasificación PMzc1 a PMzc9.	134
Figura 4.4. Curvas de los modelos de reacción propuestos, aplicados a la prueba de gasificación PMzc1.	136
Figura 4.5. Curvas de los modelos de reacción propuestos para la gasificación de PMzc2.	137
Figura 4.6. Curvas de los modelos de reacción propuestos para la gasificación de PMzc3.	138
Figura 4.7. Curvas de los modelos de reacción propuestos para la gasificación de PMzc4.	139
Figura 4.8. Curvas de los modelos de reacción propuestos para la gasificación de PMzc5.	140
Figura 4.9. Curvas de los modelos de reacción propuestos para la gasificación de PMzc6.	141
Figura 4.10. Curvas de los modelos de reacción propuestos para la gasificación de PMzc7.	142
Figura 4.11. Curvas de los modelos de reacción propuestos para la gasificación de PMzc8.	143
Figura 4.12. Curvas de los modelos de reacción propuestos para la gasificación de PMzc9.	144
Figura 4.13. Modelos de reacción propuestos.	146
Figura 4.14. Modelos de reacción probados.	¡Error! Marcador no definido.
Figura 4.15. Gráfica de Arrhenius para el modelo de difusión unidimensional en el proceso de gasificación de mezclas carbón biomasa.	147
Figura 4.16. Gráfica de Arrhenius para el modelo de difusión tridimensional - simetría esférica, en el proceso de gasificación de mezclas carbón biomasa.	148
Figura 4.17. Velocidad de reacción para m_1 y m_4 . en función de la temperatura.	152

LISTA DE ANEXOS

		Archivo
Anexo 6.	Cálculos cinéticos Modelos de reacción (.XLSX)	Capítulo 4 Anexo 6
Anexo 7.	Parámetros cinéticos (.OPJ)	Capítulo 4 Anexo 7
Anexo 8.	Cinética de reacción – modelos PMzc1 a PMzc9 (.OPJ)	Capítulo 4 Anexo 8
Anexo 9.	Velocidad de reacción calculada (.OPJ)	Capítulo 4 Anexo 9
Anexo 10.	Cálculo velocidades de reacción (.XLSX)	Capítulo 4 Anexo 10

4. RESULTADOS MODELO CINETICO

ANALISIS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados de la fase analítica, que establecen un modelo cinético aplicable a todas las pruebas de gasificación, y modelos específicos para el proceso con cada una de las mezclas. De acuerdo con los procedimientos metodológicos descritos en el capítulo 2, numeral 2.6, y considerando que la gasificación no catalítica del carbón puede obedecer a un modelo de reacción para sistemas Gas – Sólido [1], se aplica un método de análisis isotérmico diferencial [1], [2], que no depende de rampas de temperatura programadas, sino del cambio de masa a una velocidad de calentamiento constante.

4.1 PARÁMETROS CINÉTICOS DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN.

4.1.1 Relación de conversión de masa (α). Las diferencias entre la masa inicial (m_0) y la masa instantánea (m_t) en un tiempo (t), con respecto a la diferencia entre m_0 y la masa residual (m_f) (último valor de la masa instantánea), se calcularon en Excel con aplicación de la ecuación Ec. (2.5) (Anexo 6), a partir de los valores experimentales de las pruebas de gasificación de las muestras PMzc1 a PMzc9, en el analizador termogravimétrico.

La relación de conversión de masa (α) en función del tiempo, expresa el grado de conversión de la muestra durante todo el ensayo, como se representa en la Figura 4.1. (Anexo 7).

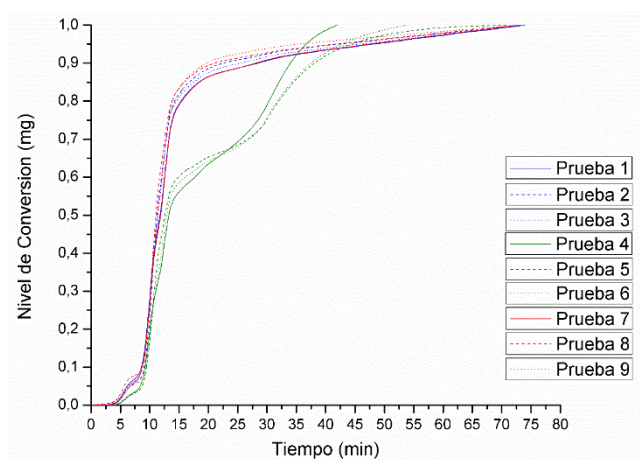


Figura 4.1. Curvas de Conversión de masa (α) para las pruebas de gasificación PMzc1 a PMzc9.

De acuerdo con las tablas de: factores, niveles y pruebas (Tablas 3.9 y 3.10) registradas en el capítulo 3, se observa que las mezclas gasificadas con aire y CO₂ presentan una primera zona de conversión alta con valores del orden de 0.6 g/min, y una segunda zona con valores próximos a 0.027 g/min; en contraste, las mezclas gasificadas con vapor de agua tienen tres zonas de comportamiento variable, con valores cercanos a 0.08, 0.01 y 0.0057 g/min; es evidente que la composición de la mezcla no afecta la relación de conversión, y por tanto se infiere que el agente gasificador no alcanza su mejor desempeño, bajo las condiciones establecidas para las pruebas.

De acuerdo con Aranzazu [3], a partir de la relación de conversión de masa (α) se puede calcular la velocidad de reacción aparente (R) como una función diferencial de $\frac{d\alpha}{dt}$, de acuerdo a la ecuación Ec. (4.1):

$$R = -\frac{d\alpha}{dt} \frac{1}{m_0 - m_f} \quad \text{Ec. (4.1)}$$

La velocidad de reacción aparente del sistema es la relación entre el consumo de masa con respecto al tiempo, los cuales son obtenidos mediante el ensayo termogravimétrico (TGA), esta información contribuye al análisis del comportamiento básico de la muestra bajo las diferentes condiciones a las que fue sometida (agentes gasificantes y composición de la mezcla), y es proporcional a la relación de conversión (α) observado en la figura 4.1. Los cálculos se hicieron en Excel con aplicación de la ecuación Ec. (4.1) (Anexo 7), en la gráfica 4.2 se muestra el comportamiento de cada muestra en las diferentes pruebas.

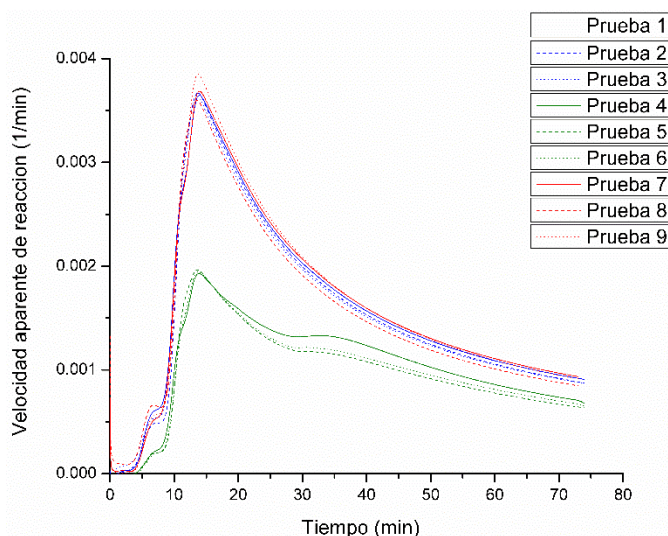


Figura 4.2. Velocidad aparente de reacción para las pruebas de gasificación PMzc1 a PMzc9.

La velocidad aparente de reacción indica, que las pruebas de gasificación realizadas con vapor de agua como agente gasificador, tiene menor rapidez; este comportamiento concuerda con las variaciones observadas para las mismas pruebas en la relación de conversión de masa; sin embargo, por tratarse de una velocidad aparente, se debe evaluar bajo procedimientos que incluyan los parámetros cinéticos.

Como procedimiento complementario, se grafica la relación de conversión en función de la velocidad aparente de reacción (Figura 4.3) (Anexo 7), para magnificar los comportamientos y diferencias de las pruebas con respecto a los agentes gasificadores.

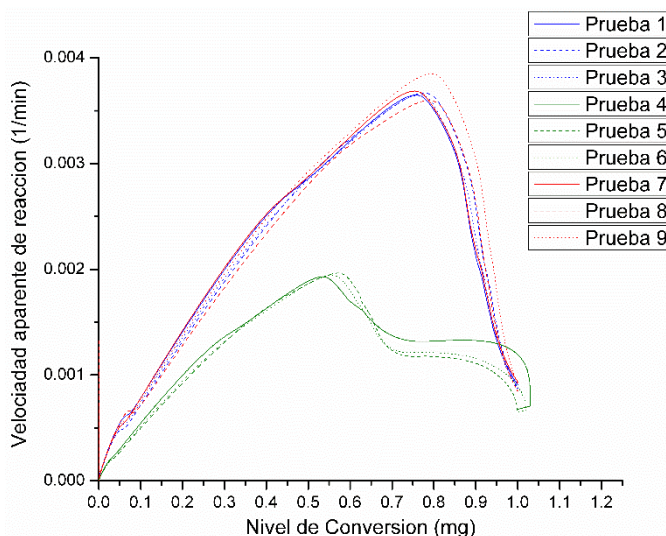


Figura 4.3. Nivel de conversión (α) vs velocidad aparente de reacción para las pruebas de gasificación PMzc1 a PMzc9.

En la figura 4.3 se observa que la velocidad de conversión de las pruebas de gasificación con vapor de agua, disminuye cuando la relación de conversión es de 0.5 mg/min, mientras que para las muestras gasificadas con aire y CO_2 , la reducción de velocidad inicia a 0.8 mg/min; es decir, que el comportamiento de bajo rendimiento se mantiene. Jayaraman [4] explica el efecto del método de generación de char con vapor de agua y CO_2 en gasificación de mezclas de carbón, considerando que los compuestos que conforman el carbón influyen significativamente en la reactividad, y que la gasificación también se ve afectada por condiciones de operación como: temperatura de reacción, condiciones de producción del char y tamaño de partícula.

4.1.2 Constante cinética de velocidad (k). La constante cinética de velocidad (k), es el parámetro que gobierna la velocidad y el orden de reacción en cualquier proceso [5]; explica el comportamiento a partir de las expresiones del triplete cinético (energía de activación, orden de

reacción y factor pre exponencial o factor de frecuencia) [6]. Para el proceso de gasificación de las mezclas carbón-biomasa analizadas, se obtiene un valor estimado de k_{est} por medio de la ecuación Ec. (4.2) (obtenida de la ecuación Ec. (2.10) capítulo 2) [1], con la información experimental de tiempo (t), masa (m) y temperatura (T), proveniente de las pruebas de gasificación realizadas en el analizador termogravimétrico para la producción de gas, y dentro de un rango de temperatura de 700 a 950 °C, que corresponde al intervalo en el cual se produce la reacción.

$$k_{est} = \frac{\frac{d\alpha}{dt}}{(T)f(\alpha)} \quad \text{Ec. (4.2)}$$

Los modelos de reacción $f(\alpha)$ se calcularon para cada valor de tiempo y masa instantáneos, y se reemplazaron en la ecuación Ec. (4.2) para obtener los valores estimados de k_{est} , a las temperaturas establecidas. Según diferentes autores, la cinética de la reacción de combustión es de primer orden; por lo tanto, es posible expresar su comportamiento como una función lineal a través de la expresión $-\ln k$ en función de la temperatura [1], [4], [7]–[10]; los datos obtenidos se graficaron para cada uno de los modelos propuestos en la Tabla 4.1, de acuerdo con la relación $-\ln k$ vs. $1000/T$, y se realizó un análisis de regresión lineal a las curvas obtenidas (Figuras 4.4 a 4.12), de acuerdo con los criterios aplicados en otras investigaciones [1]–[4], [7]–[10], donde se establece que el valor de R^2 más cercano a 1 determina el modelo que más se ajusta a la reacción. Para esta investigación se tuvieron en cuenta los modelos que tienen un valor $R^2 > 0.9$.

Tabla 4.1. Modelos de reacción propuestos para la gasificación de las mezclas.

No.	Símbolo	MODELO DE REACCIÓN	FORMA DIFERENCIAL $f(\alpha)$
1	D ₁	Difusión unidimensional	$1/2 \alpha$
2	D ₂	Difusión bidimensional	$1/[-\ln(1-\alpha)]$
3	D ₃	Difusión tridimensional (simetría cilíndrica)	$\frac{3}{2}[(1-\alpha)^{\frac{2}{3}} - 1]$
4	D ₄	Difusión tridimensional (simetría esférica)	$\frac{3}{2}(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}[1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{3}}]$
5	A ₁	Nucleación Aleatoria (n=1)	$1 - \alpha$
6	A ₂	Nucleación Aleatoria (n=2)	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{2}}$
7	A ₃	Nucleación Aleatoria (n=3)	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$
8	R ₂	Modelo de Núcleo Reducido (simetría cilíndrica)	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$
9	R ₃	Modelo de Núcleo Reducido (simetría cilíndrica)	$3(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}$

Fuente: [1], [2].

Se encontró que de los nueve modelos probados, el de Difusión tridimensional (simetría cilíndrica – D3), no opera bajo las condiciones experimentales dadas, debido a que no plantea un supuesto

de relación entre la constante cinética k , con respecto a la temperatura; por lo tanto, se infiere que no sigue la ley de Arrhenius, de donde se deduce que este modelo es independiente de una energía de activación constante [11]. Por lo anterior, el modelo 3 no se tiene en cuenta para el estudio.

A partir de los modelos propuestos más ajustados al proceso de gasificación de las mezclas PMzc1 a PMzc9, se obtienen los parámetros: A (Factor pre-expónencial de Arrhenius – (Intercepto)) y, E_a (Energía de Activación (Pendiente)) desde la regresión calculada, para sustituir en la ecuación tipo Arrhenius Ec. (2.9) (capítulo 2) (Anexo 8). Esta información se registran en las Tablas 4.2 a 4.10.

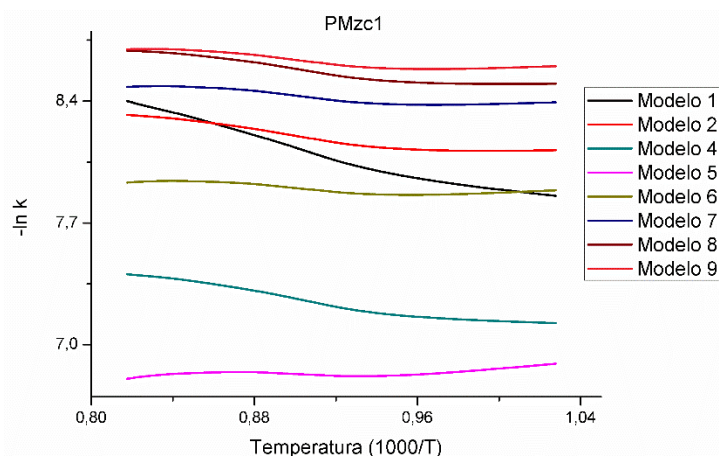


Figura 4.4. Curvas modelos de reacción propuestos, aplicados a la prueba de gasificación PMzc1.

Tabla 4.2. Parámetros de Regresión Lineal PMzc1.

PMzc1					
"-ln K"	Intercepto (A)		Pendiente (E)		R2
	Valor	Error	Valor	Error	
Modelo 1	10,77228	0,0132	-2,91756	0,01467	0,98102
Modelo 2	9,36362	0,01114	-1,27966	0,01239	0,93313
Modelo 4	8,74782	0,00997	-1,63884	0,01108	0,96622
Modelo 5	6,72026	0,00783	0,1264	0,00871	0,21505
Modelo 6	8,36155	0,00835	-0,50744	0,00928	0,79611
Modelo 7	9,08306	0,00855	-0,71871	0,00951	0,8819
Modelo 8	9,68322	0,00998	-1,21047	0,0111	0,93956
Modelo 9	9,33209	0,00912	-0,76484	0,01014	0,88145

Se observa que para el proceso de gasificación de la mezcla carbón - chenopodium, con inyección de aire como agente gasificador, los modelos que ajustan son 1, 4, 8 y 2 en su orden según el valor de R^2 , los cuales corresponden a: Difusión unidimensional, Difusión tridimensional (simetría esférica), Núcleo Reducido (simetría cilíndrica) y el modelo de Difusión bidimensional, respectivamente.

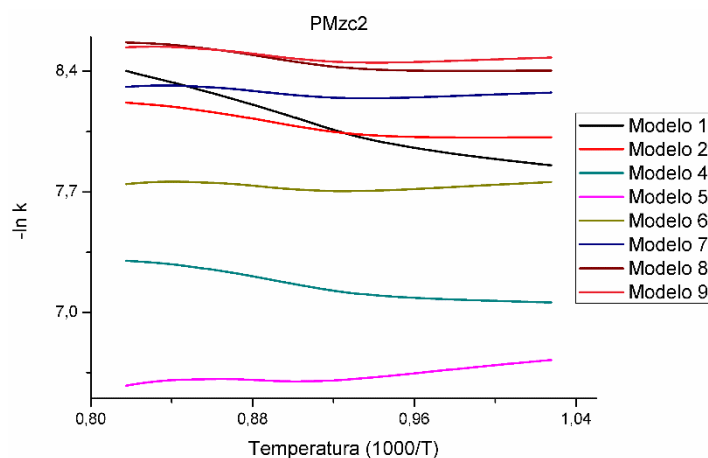


Figura 4.5. Curvas de los modelos de reacción propuestos para la gasificación de PMzc2.

Tabla 4.3. Parámetros de Regresión Lineal PMzc2

PMzc2					
"-ln K"	Intercepto (A)		Pendiente (E)		R ²
	Valor	Error	Valor	Error	
Modelo 1	10,79237	0,01315	-2,93897	0,01463	0,98133
Modelo 2	9,23023	0,01328	-1,25187	0,01476	0,90348
Modelo 4	8,47724	0,01088	-1,44104	0,0121	0,94861
Modelo 5	6,1926	0,01024	0,47425	0,01138	0,69309
Modelo 6	7,90933	0,01017	-0,19562	0,01131	0,27956
Modelo 7	8,656	0,01017	-0,41891	0,01131	0,6409
Modelo 8	9,42815	0,01169	-1,05868	0,013	0,89615
Modelo 9	8,98615	0,01115	-0,5477	0,0124	0,71739

La gasificación de mezclas aglomerada de carbón con aserrín de eucalipto se rige por los modelos cinéticos 1, 4 y 2; siendo el modelo de Difusión unidimensional, el que muestra mayor capacidad de ajuste, con respecto a los demás modelos.

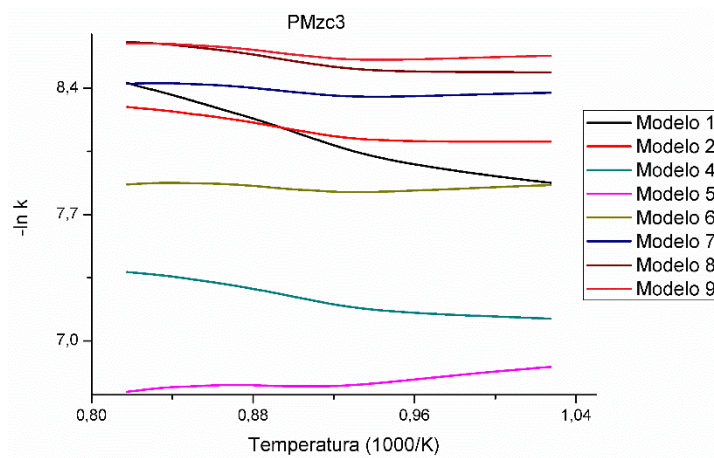


Figura 4.6. Curvas de los modelos de reacción propuestos para la gasificación de PMzc3.

Tabla 4.4. Parámetros de Regresión Lineal PMzc3.

PMzc3					
"-ln K"	Intercepto (A)		Pendiente (E)		R2
	Valor	Error	Valor	Error	
Modelo 1	10,84173	0,01314	-2,96756	0,01461	0,98167
Modelo 2	9,25614	0,01218	-1,18883	0,01355	0,90907
Modelo 4	8,60282	0,01003	-1,49717	0,01116	0,959
Modelo 5	6,34326	0,00802	0,4641	0,00892	0,77845
Modelo 6	8,06034	0,00847	-0,23208	0,00942	0,44017
Modelo 7	8,80712	0,00864	-0,46414	0,00961	0,75176
Modelo 8	9,51678	0,01053	-1,05855	0,01171	0,91391
Modelo 9	9,09545	0,00964	-0,551	0,01072	0,77418

El proceso de gasificación de la muestra PMzc3, se rige cinéticamente por los mismo modelos de la prueba con PMzc1; esto sugiere que las mezclas de carbón con chenopodium y, de carbón con semilla de guayaba, presentan comportamiento similares cuando se inyecta aire como agente gasificador.

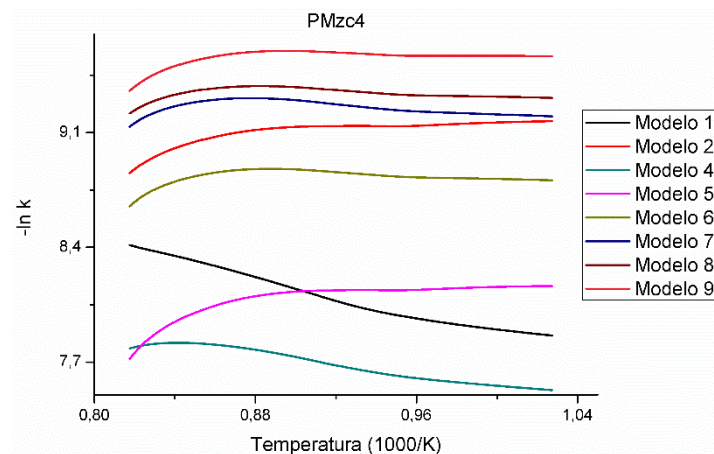


Figura 4.7. Curvas de los modelos de reacción propuestos para la gasificación de PMzc4.

Tabla 4.5. Parámetros de Regresión Lineal PMzc4.

PMzc4					
"-ln K"	Intercepto (A)		Pendiente (E)		R ²
	Valor	Error	Valor	Error	
Modelo 1	10,81842	0,01258	-2,95625	0,01398	0,98306
Modelo 2	8,04908	0,02747	1,15942	0,03053	0,65153
Modelo 4	9,18394	0,01273	-1,62824	0,01415	0,94499
Modelo 5	6,60178	0,04017	1,63028	0,04464	0,63354
Modelo 6	8,57904	0,02853	0,28235	0,0317	0,09222
Modelo 7	9,41254	0,02479	-0,16695	0,02755	0,04429
Modelo 8	9,30269	0,02229	0,04693	0,02477	0,00335
Modelo 9	9,0389	0,02815	0,57471	0,03128	0,30385

A diferencia de las pruebas de gasificación con inyección de aire como agente gasificador, para los procesos realizados con vapor de agua, solo ajustan los modelos 1 y 4.

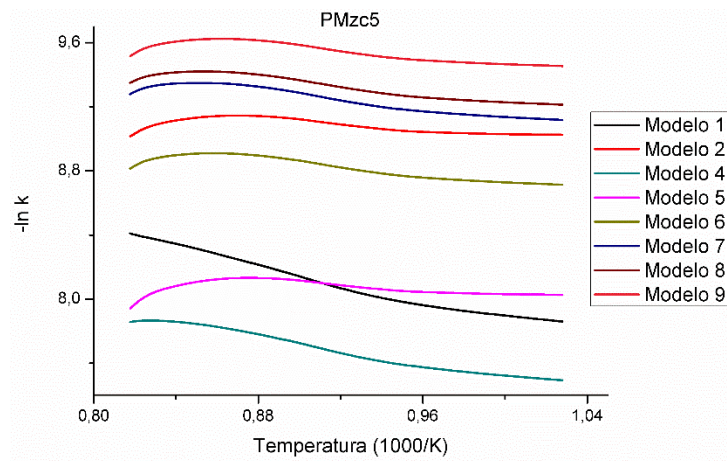


Figura 4.8. Curvas de los modelos de reacción propuestos para la gasificación de PMzc5.

Tabla 4.6. Parámetros de Regresión Lineal PMzc5.

PMzc5					
"-ln K"	Intercepto (A)		Pendiente (E)		R2
	Valor	Error	Valor	Error	
Modelo 1	10,80806	0,01299	-2,94939	0,01444	0,98183
Modelo 2	9,50726	0,02003	-0,45786	0,02226	0,35338
Modelo 4	9,66441	0,0106	-2,15895	0,01178	0,97754
Modelo 5	8,25575	0,0258	-0,19447	0,02867	0,05507
Modelo 6	9,74975	0,01819	-1,00882	0,02022	0,76323
Modelo 7	10,42217	0,01591	-1,28027	0,01769	0,87155
Modelo 8	10,37551	0,01557	-1,14051	0,0173	0,84908
Modelo 9	10,30544	0,01878	-0,82517	0,02087	0,66925

De la misma manera que en la prueba PMzc4, los modelos que se ajustan al proceso son el 1 y el 4.

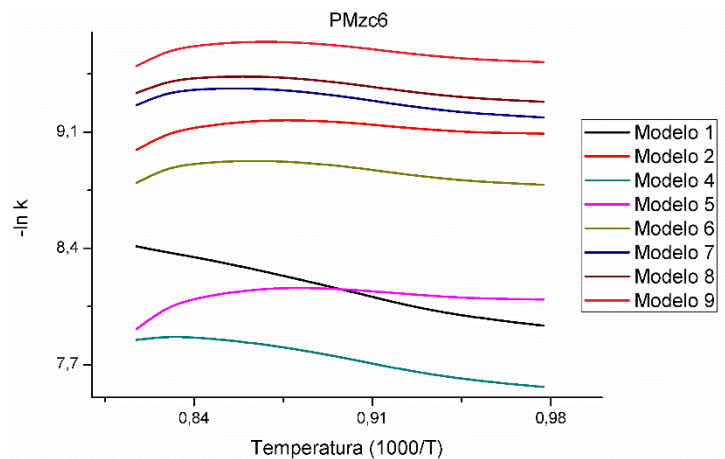


Figura 4.9. Curvas de los modelos de reacción propuestos para la gasificación de PMzc6.

Tabla 4.7. Parámetros de Regresión Lineal PMzc6.

PMzc6					
"-ln K"	Intercepto (A)		Pendiente (E)		R2
	Valor	Error	Valor	Error	
Modelo 1	11,07934	0,00692	-3,25749	0,0078	0,99605
Modelo 2	9,0398	0,03132	0,10042	0,03529	0,01015
Modelo 4	9,68919	0,01419	-2,17894	0,01599	0,96409
Modelo 5	7,68938	0,03972	0,47815	0,04475	0,14053
Modelo 6	9,42686	0,02924	-0,62159	0,03294	0,33916
Modelo 7	10,18043	0,02579	-0,98817	0,02905	0,62549
Modelo 8	10,10207	0,02507	-0,81045	0,02824	0,54307
Modelo 9	9,93435	0,02992	-0,38092	0,03371	0,15476

Se corrobora que el comportamiento cinético de las tres mezclas es muy similar, independientemente del tipo de agente gasificador que se utilice en el proceso.

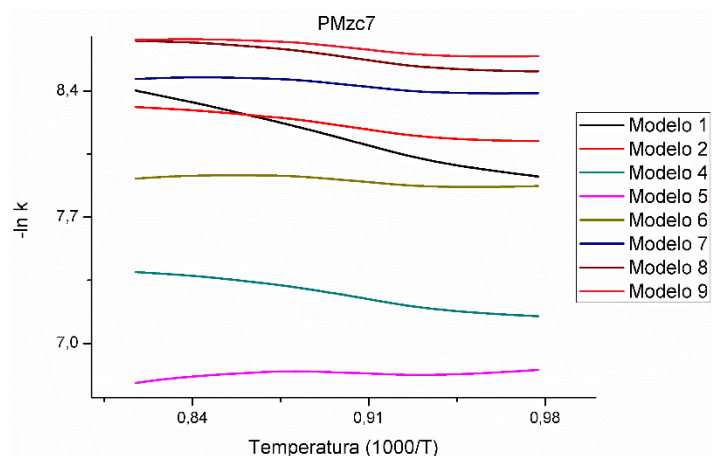


Figura 4.10. Curvas de los modelos de reacción propuestos para la gasificación de PMzc7.

Tabla 4.8. Parámetros de Regresión Lineal PMzc7.

PMzc7					
"-ln K"	Intercepto (A)		Pendiente (E)		R ²
	Valor	Error	Valor	Error	
Modelo 1	11,06655	0,00698	-3,25356	0,00786	0,99597
Modelo 2	9,4972	0,00669	-1,43476	0,00754	0,98125
Modelo 4	8,8667	0,0072	-1,77699	0,00812	0,98575
Modelo 5	6,63846	0,01016	0,2144	0,01146	0,33538
Modelo 6	8,34691	0,00907	-0,4951	0,01022	0,77204
Modelo 7	9,09081	0,00874	-0,73159	0,00985	0,8886
Modelo 8	9,77628	0,00722	-1,31968	0,00814	0,97437
Modelo 9	9,36686	0,008	-0,80832	0,00902	0,9207

A diferencia de los procesos de gasificación con vapor de agua, la inyección de CO₂ como agente gasificador promueve una cinética de reacción más flexible, que puede describirse con cinco modelos; los modelos 1, 2, 4 y 8 registran R² mayor a 0.97.

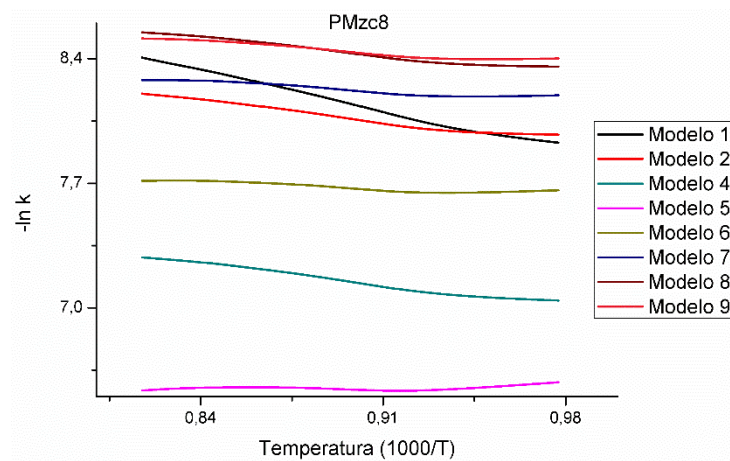


Figura 4.11. Curvas de los modelos de reacción propuestos para la gasificación de PMzc8.

Tabla 4.9. Parámetros de Regresión Lineal PMzc8.

PMzc8					
"-ln K"	Intercepto (A)		Pendiente (E)		R ²
	Valor	Error	Valor	Error	
Modelo 1	11,07209	0,00684	-3,25682	0,0077	0,99614
Modelo 2	9,60965	0,00773	-1,71699	0,00871	0,98248
Modelo 4	8,74446	0,00666	-1,77647	0,00751	0,98778
Modelo 5	6,5201	0,00725	0,03091	0,00818	0,01882
Modelo 6	8,2062	0,00694	-0,59052	0,00782	0,8916
Modelo 7	8,94266	0,00684	-0,79767	0,00771	0,93912
Modelo 8	9,75098	0,00712	-1,46448	0,00803	0,97959
Modelo 9	9,31053	0,00715	-0,96601	0,00806	0,95398

La gasificación de carbón mezclado con aserrín de eucalipto presenta el mismo comportamiento que el proceso con la mezcla carbón chenopodium; sin embargo, incluye un modelo más, de los cuales m_1 , m_2 , y m_3 , registran R^2 mayor a 0.98 y, m_8 , m_9 , registran R^2 mayor a 0.95.

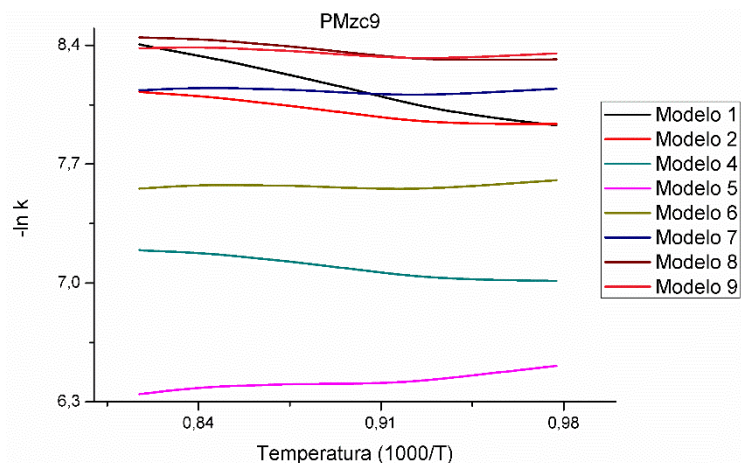


Figura 4.12. Curvas de los modelos de reacción propuestos para la gasificación de PMzc9.

Tabla 4.10. Parámetros de Regresión Lineal PMzc9.

PMzc9					
"-ln K"	Intercepto (A)		Pendiente (E)		R ²
	Valor	Error	Valor	Error	
Modelo 1	11,0612	0,0071	-3,24452	0,008	0,99582
Modelo 2	9,32937	0,00892	-1,47053	0,01006	0,96879
Modelo 4	8,34866	0,00727	-1,4017	0,00819	0,97701
Modelo 5	5,74466	0,00871	0,74971	0,00982	0,89422
Modelo 6	7,54957	0,00804	0,02277	0,00907	0,00764
Modelo 7	8,32563	0,00784	-0,21954	0,00883	0,47223
Modelo 8	9,34193	0,00807	-1,08735	0,0091	0,954
Modelo 9	8,77935	0,00826	-0,475	0,00931	0,79056

Teniendo en cuenta que todas las mezclas tienen una relación carbón – biomasa de 3:1, se infiere que la semilla de guayaba requiere de mayor energía de activación, cuando el proceso de gasificación se lleva a cabo con CO₂ como agente gasificador.

La Tabla 4.11 registra la información de los modelos de reacción con un coeficiente de correlación de Pearson [12] mayor a 0.9, propuestos para probar el nivel de ajuste a la descripción cinética de las reacciones químicas en las pruebas de gasificación realizadas. El análisis se realiza con base en las Figuras 4.13 y 4.14, que muestran los modelos propuestos, aplicables en cada una de las pruebas, y los modelos probados con coeficiente de correlación de Pearson (R²), mayor a 0.9, respectivamente.

Tabla 4.11. Modelos Aceptados para la determinación de los parámetros cinéticos.

ENSAYO	Intercepto (A)	Pendiente (E)	R^2	MODELO REACCIÓN
PMzc1	10,77228	-2,91756	0,98102	Modelo 1 = m_1
	9,36362	-1,27966	0,93313	Modelo 2 = m_2
	8,74782	-1,63884	0,96622	Modelo 4 = m_4
	9,68322	-1,21047	0,93956	Modelo 8 = m_8
PMzc2	10,7924	-2,93897	0,98133	Modelo 1 = m_1
	9,23023	-1,25187	0,90348	Modelo 2 = m_2
	8,47724	-1,44104	0,94861	Modelo 4 = m_4
PMzc3	10,8417	-2,96756	0,98167	Modelo 1 = m_1
	9,25614	-1,18883	0,90907	Modelo 2 = m_2
	8,60282	-1,49717	0,95900	Modelo 4 = m_4
	9,51678	-1,05855	0,91391	Modelo 8 = m_8
PMzc4	10,8184	-2,95625	0,98306	Modelo 1 = m_1
	9,18394	-1,62824	0,94499	Modelo 4 = m_4
PMzc5	10,8081	-2,94939	0,98183	Modelo 1 = m_1
	9,66441	-2,15895	0,97754	Modelo 4 = m_4
PMzc6	11,0793	-3,25749	0,99605	Modelo 1 = m_1
	9,68919	-2,17894	0,96409	Modelo 4 = m_4
PMzc7	11,0666	-3,25356	0,99597	Modelo 1 = m_1
	9,49720	-1,43476	0,98125	Modelo 2 = m_2
	8,86670	-1,77699	0,98575	Modelo 4 = m_4
	9,77628	-1,31968	0,97437	Modelo 8 = m_8
	9,36686	-0,80832	0,92070	Modelo 9 = m_9
PMzc8	11,0721	-3,25682	0,99614	Modelo 1 = m_1
	9,60965	-1,71699	0,98248	Modelo 2 = m_2
	8,74446	-1,77647	0,98778	Modelo 4 = m_4
	8,94266	-0,79767	0,93912	Modelo 7 = m_7
	9,75098	-1,46448	0,97959	Modelo 8 = m_8
	9,31053	-0,96601	0,95398	Modelo 9 = m_9
PMzc9	11,0611	-3,24435	0,99584	Modelo 1 = m_1
	9,32932	-1,47048	0,96890	Modelo 2 = m_2
	8,34820	-1,40120	0,97705	Modelo 4 = m_4
	9,34162	-1,08702	0,95412	Modelo 8 = m_8

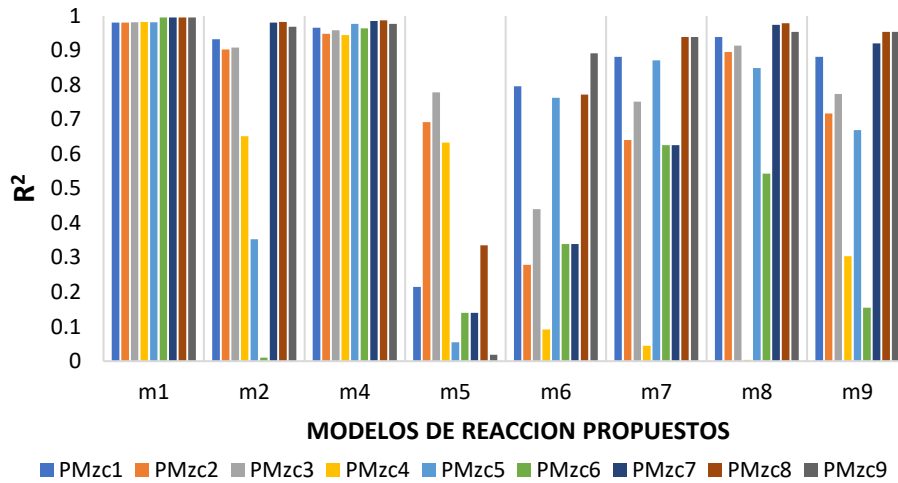


Figura 4.13. Modelos de reacción propuestos.

La figura 4.13 muestra que los modelos 1 y 4 se ajustan a todos los procesos de gasificación realizados; el modelo 2 se ajusta a las reacciones de seis pruebas, el modelo 8 a cinco pruebas, el modelo 9 a dos pruebas, el modelo 7 a una prueba y los modelos tres, cinco y seis no presentan ningún tipo de correlación.

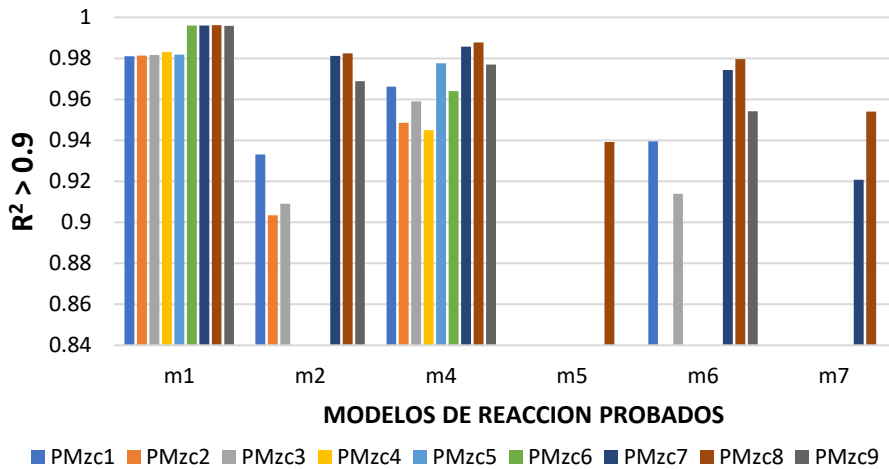


Figura 4.14. Modelos de reacción probados.

La figura 4.14 presenta los modelos probados con coeficiente de correlación de Pearson (R^2), mayor a 0.9. Bajo esta condición confirma que los modelos 1 y 4 son aplicables para el estudio cinético.

4.1.3 Modelo de Difusión unidimensional (modelo 1). De acuerdo con la tabla 4.11 y la figura 4.13, el modelo 1, se ajustan a todas las pruebas de gasificación. El análisis de ajuste de este modelo con respecto al proceso en las nueve mezclas, se observa en la Figura 4.15. (Anexo 9)

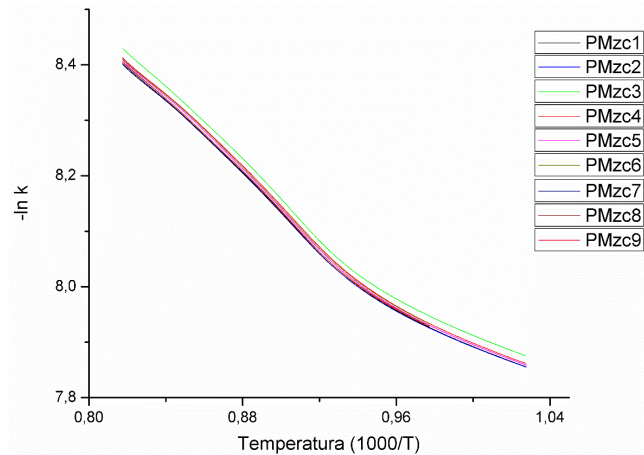


Figura 4.15. Gráfica de Arrhenius para el modelo de difusión unidimensional en el proceso de gasificación de mezclas carbón biomasa.

Las curvas en la gráfica de Arrhenius para el modelo de difusión lineal, se obtienen a partir de los los datos experimentales aplicados al modelo 1 (m_1), de acuerdo con la ecuación Ec. (4.3):

$$m_1 = 1/2 \alpha \tag{Ec. (4.3)}$$

Donde la función $f(\alpha) \equiv m_1$ es proporcional 0.5 veces de la relación de conversión de masa (α). Este modelo fue propuesto como una de las alternativas para comprender el efecto de la difusión sobre la velocidad del proceso a través de una nucleación por ley parabólica [13].

En un sistema de reacciones heterogéneas (fluido - sólido), no catalíticas [14], [15], como es el caso en la gasificación, la interacción entre partículas porosas (numeral 1.7.3 del capítulo 1) [16], y el control de la velocidad pueden depender de la transferencia de calor y masa, la difusión y la reacción química; estas etapas no siempre pueden ser evidenciadas de forma experimental. De acuerdo con Pope [17], cuando $0 \leq \alpha \leq 0.05$, la reacción se rige por el proceso de nucleación; por otro lado, si $0.1 \leq \alpha \leq 0.9$, se considera que la reacción es interfacial, mientras que para valores de $\alpha > 0.9$ la difusión de los productos explica la etapa final del proceso. Teniendo en cuenta la información obtenida a partir de los datos experimentales del TGA, dentro del rango de temperatura establecido para el seguimiento de la reacción (750 - 950°C), los valores obtenidos $0.8918 = \alpha =$

0.939992, de los cuales se infiere que el punto de interés del análisis está regido por la difusión de los productos, como lo explica la ecuación Ec. 4.3.

Indicó que en la reacción interfacial, la velocidad de reacción no es uniforme, siendo imposible representarla mediante un modelo simple. Sin embargo, para ciertos valores de orden de reacción n , existe un modelo simple de representación del mecanismo de reacción; así:

- Para $n=0$, el proceso corresponde a la reacción teniendo lugar uniformemente sobre la superficie de un plano infinito (no tiene lugar la reacción interfacial).
- para $n=0.5$ corresponde a un disco contrayéndose a lo largo de su perímetro, sin tener en cuenta las reacciones en las bases.
- Para $n=0.66$, corresponde a la reacción interfacial avanzando con idéntica velocidad a lo largo de los planos cristalinos; según Pope, solo para este orden de reacción, puede asociarse un modelo simple en la mayor parte del estado sólido [17], [18].
- Para $n=1$ el proceso se asocia a reacciones homogéneas, en fase líquida o cuando se forma un eutéctico entre el reactivo y el producto.

4.1.4 Modelo de Difusión tridimensional para simetría esférica (modelo 4). De acuerdo con la tabla 4.11 y la figura 4.14, el modelo 4, se ajustan para todas las pruebas de gasificación. El análisis de ajuste de este modelo con respecto al proceso en las nueve mezclas, se observa en la Figura 4.16. (Anexo 9)

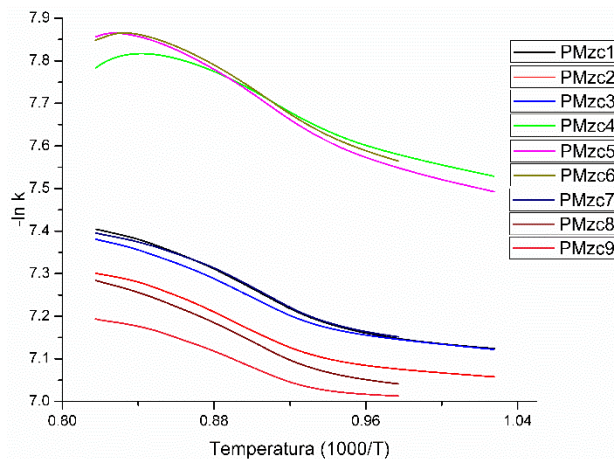


Figura 4.16. Gráfica de Arrhenius para el modelo de difusión tridimensional - simetría esférica, en el proceso de gasificación de mezclas carbón biomasa.

Las curvas en la gráfica de Arrhenius para el modelo de difusión en tres dimensiones con simetría esférica, se obtienen a partir de los los datos experimentales aplicados al modelo 4 (m_4), de acuerdo con la ecuación diferencial de Jander (Ec. (4.4)) [19], [20]:

$$m_4 = \frac{3}{2}(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} \left[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} \right] \quad \text{Ec. (4.4)}$$

Donde la función $f(\alpha) \equiv m_4$ representa una relación controlada por difusión. Esta ecuación (Ec. 4.4) adopta la forma de la solución de la expresión de forma integral propuesta por Holba y sestak (Ec. (4.5)) [21], para obtener una relación lineal en tres dimensiones empleada en sistemas de reacción líquido – sólido.

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \alpha^m [-\ln(1 - \alpha)]^p \quad \text{Ec. (4.5)}$$

En la que n , m y p son constantes, y cuyos valores corresponden a: $m=0$, $n=1/3$ y $p=-1$.

De esta manera se observa que m_4 permite diferenciar el comportamiento del proceso de gasificación de las mezclas según el tipo de agente gasificador inyectado, de donde se infiere el efecto de este factor sobre la cinética y la velocidad de la reacción.

4.1.5 Cálculos de la velocidad de reacción del sistema. A partir de los datos experimentales de tiempo, temperatura y gasto de masa registrados durante las pruebas de gasificación en el analizador termogravimétrico (Anexo 10), se obtuvo el valor de k_{est} para realizar las gráficas de Arrhenius y de esta manera calcular los valores del triplete cinético; reemplazando estos valores en la ecuación de Arrhenius se obtiene el valor de la constante cinética real k_{real} que rige el proceso de gasificación.

$$k_{real} = Ae^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad \text{Ec. (4.6)}$$

Las Tablas 4.12 y 4.13 registran los valores de k_{est} , calculados a partir de la ecuación Ec. (4.2), que relaciona la primera derivada de la relación de conversión de masa con la temperatura (T) y $f(\alpha)$, para los modelos de reacción aceptados (m_1 y m_4).

Tabla 4.12. Valores k_{est} para m_1 .

Temperatura (°C)	PMzc1	PMzc2	PMzc3	PMzc4	PMzc5	PMzc6	PMzc7	PMzc8	PMzc9
750	0,0003609	0,0003614	0,0003537	0,0003585	0,0003597	0,0003587	0,0003614	0,0003606	0,0003599
850	0,0002834	0,0002828	0,0002760	0,0002798	0,0002813	0,0002804	0,0002829	0,0002821	0,0002823
950	0,0002248	0,0002242	0,0002182	0,0002220	0,000223	0,0002224	0,0002242	0,0002235	0,0002235

En la Tabla 4.12, se puede ver que el valor de k_{est} disminuye con el incremento de la temperatura, en todas las pruebas; esto se explica por la relación inversa con el producto de la primera derivada de la relación de consumo de masa y la función $f(\alpha)$, teniendo en cuenta que cuando α tiende a 1 el valor de $f(\alpha)$ tiende a 0.5. Se deduce entonces, que el consumo de masa es inversamente proporcional al valor de k_{est} .

Tabla 4.13. Valores de k_{est} para m_4 .

Temperatura (°C)	PMzc1	PMzc2	PMzc3	PMzc4	PMzc5	PMzc6	PMzc7	PMzc8	PMzc9
750	0,000786	0,000845	0,0007884	0,000510	0,000527	0,000518	0,000783	0,000875	0,0009004
850	0,000683	0,000756	0,0006989	0,000429	0,000430	0,000425	0,000682	0,000774	0,0008258
950	0,000608	0,000674	0,0006230	0,000410	0,000387	0,000390	0,000614	0,000686	0,0007512

En la Tabla 4.13, se observa el mismo comportamiento en el valor de k_{est} con respecto a la temperatura, en todas las pruebas; esto se explica igualmente por la relación inversa con el producto de la primera derivada de la relación de consumo de masa y la función $f(\alpha)$, con la diferencia que cuando α tiende a 1 el valor de $f(\alpha)$ tiende a cero; por lo tanto, se entiende que el modelo considera que en el proceso no se alcanza el consumo total de la masa; de lo contrario el valor de k_{est} sería indeterminado.

Las Tablas 4.14 y 4.15 registran los valores de k_{real} , calculados a partir de la ecuación Ec. (4.6), que incluye la constante universal de los gases en términos de energía (8.3145 J/mol*k), para los modelos de reacción aceptados (m_1 y m_4).

Tabla 4.14. Valores calculados de k_{real} para m_1 .

Temperatura (°C)	PMzc1	PMzc2	PMzc3	PMzc4	PMzc5	PMzc6	PMzc7	PMzc8	PMzc9
750	10,7672412	10,7872848	10,8365718	10,8132925	10,8029493	11,0735539	11,0607776	11,0663089	11,0552968
850	10,7678339	10,7878829	10,8371785	10,8138956	10,8035504	11,0742345	11,0614565	11,0669889	11,0559734
950	10,7683018	10,7883551	10,8376575	10,8143718	10,8040250	11,0747718	11,0619926	11,0675257	11,0565077

En la Tabla 4.14, se puede ver que el valor de k_{real} aumenta con el incremento de la temperatura, en todas las pruebas; esto se explica por la relación directa del logaritmo de k_{real} con el producto entre el factor exponencial de Arrhenius y el logaritmo R por T sobre E_a ; por lo tanto, para el cálculo del k_{real} , no se considera el cambio de masa como una variable determinante para la velocidad del proceso.

Tabla 4.15. Valores calculados de k_{real} para m_4 .

Temperatura (°C)	PMzc1	PMzc2	PMzc3	PMzc4	PMzc5	PMzc6	PMzc7	PMzc8	PMzc9
750	8,7455210	8,4752812	8,6007540	9,18154231	9,6610646	9,6858050	8,8641736	8,7419692	8,3463243
850	8,7457917	8,4755116	8,6009977	9,18182436	9,6614581	9,6862031	8,8644708	8,7404312	8,3465450
950	8,7460051	8,4756935	8,6011895	9,18204704	9,6617688	9,6865175	8,8647054	8,7424935	8,3467192

En la Tabla 4.15, al igual que en la Tabla 4.14, el valor de k_{real} aumenta con el incremento de la temperatura, en todas las pruebas, y se explica de la misma forma, considerando que el modelo 4 depende de la relación de conversión de masa y no de la temperatura.

Las Tablas 4.16 y 4.17, registran los valores de la velocidad de reacción (r), calculada a partir de la ecuación Ec. (4.7), para los modelos de reacción aceptados.

$$r = k_{real} T f(\alpha) \quad \text{Ec. (4.7)}$$

Tabla 4.16. Velocidad de reacción (r) para m_1 .

Temperatura (°C)	PMzc1	PMzc2	PMzc3	PMzc4	PMzc5	PMzc6	PMzc7	PMzc8	PMzc9
750	4,6059664	4,7227112	4,6722748	3,3364364	3,471593	0,3154545	4,7228497	4,8957951	4,9298864
850	4,7563779	4,8848213	4,8469343	3,6809544	3,662227	3,7174373	4,8838117	5,0388007	5,0926210
950	4,8891721	4,9927525	4,9708560	4,3263609	4,117843	4,2488812	5,0339307	5,1380297	5,1967377

En la Tabla 4.16. Se observa que la velocidad de reacción (r) para el modelo 1, aumenta en función de la temperatura, lo cual confirma que este modelo interactúa de forma directamente proporcional con la temperatura, considerando que $f(\alpha)$ tiende a 0.5, cuando el consumo de masa es idealmente completo.

Tabla 4.17. Velocidad de reacción (r) para m_4 .

Temperatura (°C)	PMzc1	PMzc2	PMzc3	PMzc4	PMzc5	PMzc6	PMzc7	PMzc8	PMzc9
750	1,7165663	1,5865344	1,6636546	1,9887066	2,1190607	2,1132404	1,745457	1,5939102	1,4878393
850	1,6012062	1,4355490	1,5194336	2,0364690	2,1417897	2,1443335	1,624916	1,4492017	1,3143075
950	1,4662073	1,3032084	1,3818035	1,9554913	2,1163041	2,1158788	1,472861	1,3215415	0,1398586

La Tabla 4.17 muestra una relación inversamente proporcional entre la temperatura y la velocidad de reacción, demostrando que el modelo 4 presenta una dependencia de la relación del consumo de masa, donde $f(\alpha)$ tiende a cero cuando el consumo de masa tiende a ser ideal; por lo tanto la reacción alcanzaría el equilibrio una velocidad que tiende a cero.

La Figura 4.16 (Anexo 9) muestra las velocidades de reacción, calculadas a partir de la ecuación Ec. (4.7), para los modelos aceptados (m_1 y m_4).

Las expresiones cinéticas resultantes se representan mediante las ecuaciones Ec. (4.8 y 4.9). Los valores de T , se tomaron de los registros primarios generados durante las pruebas de gasificación en el analizador termogravimétrico.

$$r = k_{real}T \left(\frac{1}{2}\alpha\right) \quad \text{Ec. (4.8)}$$

$$r = k_{real}T \left(\frac{3}{2}(1-\alpha)\right)^2 \left[1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{3}}\right] \quad \text{Ec. (4.9)}$$

Las ecuaciones Ec.(4.8 y 4.9), expresan dos formas del modelo cinetico para el proceso de gasificación de briquetas de carbon con biomasa en reactor de lecho fijo, de acuerdo a los modelos de reacción aceptados y validados, bajo los criterios de aceptación propuestos por diferentes autores [1]–[4], [7]–[10].

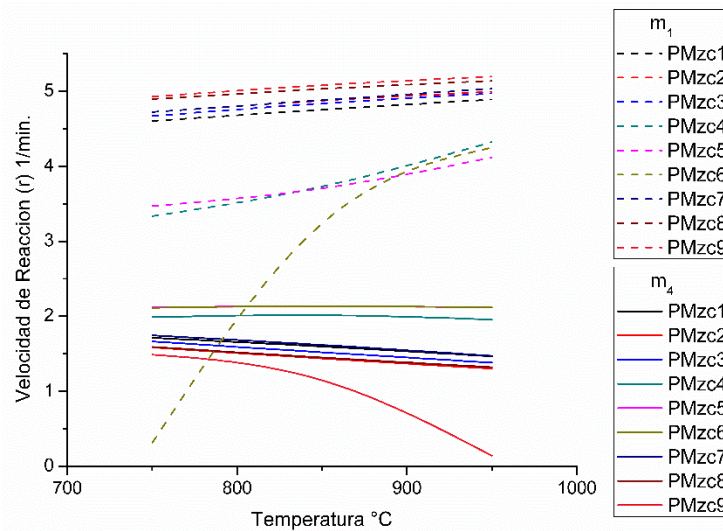


Figura 4.17. Velocidad de reacción para m_1 y m_4 . en función de la temperatura.

La figura 4.17 (líneas segmentadas) muestra las velocidades de reacción de las pruebas de gasificación, aplicando el modelo 1 para su determinación. Se observa una relación directamente proporcional con la temperatura (T), la constante cinética (k_{real}), y la relación de conversión de masa (α). Bajo el supuesto de una relación ideal de conversión de masa, donde $\alpha = 1$, la velocidad de reacción será 0.5 veces el producto de T y k_{real} . Esto demuestra que la velocidad depende de k_{real} y es acorde con el comportamiento de la ley de Arrhenius.

La gasificación de las mezclas PMzc 4 a 6 con vapor de agua, registra velocidades menores a 4 min^{-1} ; mientras que las pruebas restantes (PMzc 1, 2, 7, 8 y 9), presentan velocidades superiores a 5 min^{-1} ; este comportamiento permite inferir que, el agente gasificador es un factor determinante para la velocidad de reacción (r), en el proceso. De esta manera se evidencia que el modelo explica la reacción como un proceso favorecido cinéticamente; en el cual, la energía de activación es menor que la energía libre de Gibbs para todas las muestras, de donde se deduce que la reacción es exotérmica [5], y se comprueba con la pendiente positiva de las curvas de velocidad (r). Esta tendencia es comparable con la velocidad aparente de reacción (R) representada en la figura 4.3, que describe la variación de la rapidez del consumo de masa, durante el tiempo total de la prueba, en función del agente gasificante. Las pruebas realizadas con vapor de agua presentan una menor rapidez en la relación de conversión de masa, y tienden a llegar más rápido al equilibrio, lo que demuestra un comportamiento de tipo endotérmico que conlleva a una menor velocidad de reacción.

Las velocidades de reacción (r) determinadas mediante la aplicación del modelo 4 (Figura 4.17, líneas continuas), registran valores por debajo de 2.5 min^{-1} , y presentan un comportamiento inversamente proporcional con respecto a la temperatura; lo que en contraste con el modelo 1, no explica adecuadamente la reacción, cuando se asume $\alpha = 1$, ya que la velocidad de reacción será igual a cero; infringiendo el comportamiento de la ley de Arrhenius, donde se establece que la velocidad depende de k_{real} [5], [11]; esto se verifica con la pendiente negativa de las curvas de velocidad. De esta forma se demuestra que el modelo 4, aún cuando cumple con el criterio de R^2 mayor a 0.9, no describe adecuadamente el comportamiento cinético del proceso de gasificación.

REFERENCIAS

- [1] Ke-Chang Xie, *Structure and reactivity of Coal*. New York Dordrecht London: Springer Heidelberg, 2015.
- [2] J. B. Dahiya, K. Kumar, M. Muller-Hagedorn, and H. Bockhorn, "Kinetics of isothermal and non-isothermal degradation of cellulose: Model-based and model-free methods," *Polym. Int.*, vol. 57, no. 5, pp. 722–729, 2008.
- [3] L. M. Aranzazu Ríos, P. V. Cárdenas Muñoz, J. M. Cárdenas Giraldo, G. H. Gaviria, A. F. Rojas González, and J. I. Carrero Mantilla, "Kinetic Models of Polymer Thermal Decomposition: a Review," *Rev. Ing. Univ. Medellín*, vol. 12, no. 23, pp. 113–129, 2013.
- [4] K. Jayaraman and I. Gokalp, "Effect of char generation method on steam, CO₂ and blended mixture gasification of high ash Turkish coals," *Fuel*, vol. 153, pp. 320–327, 2015.
- [5] I. N. Levine, *Fisicoquímica Vol. 2*, 5ta Edició. Madrid: Mc Graw Hill, 2004.
- [6] A. F. González-Rojas and L. M. Aranzazu-Ríos, "Análisis Termogravimétrico y Estudio Cinético de la Pirólisis de Residuos Sólidos Veterinarios Thermogravimetric Analysis and Kinetic Study on Pyrolysis of Veterinarian Solid Waste," *Rev. Ing.*, pp. 276–289, 2016.
- [7] S. Vyazovkin, *Isoconversional kinetics of thermally stimulated processes*. 2015.
- [8] Z. Ma, D. Chen, J. Gu, B. Bao, and Q. Zhang, "Determination of pyrolysis characteristics and kinetics of palm kernel shell using TGA-FTIR and model-free integral methods," *Energy Convers. Manag.*, vol. 89, pp. 251–259, 2015.
- [9] H. E. Kissinger, "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis," *Anal. Chem.*, vol. 29, no. 11, pp. 1702–1706, 1957.
- [10] C. F. Valdés, G. Marrugo, F. Chejne, J. I. Montoya, and C. A. Gómez, "Pilot-Scale Fluidized-Bed Co-gasification of Palm Kernel Shell with Sub-bituminous Coal," *Energy and Fuels*, vol. 29, no. 9, pp. 5894–5901, 2015.
- [11] M. El Souaidi, "Estudio de los mecanismos de cristalización primaria y eutéctica de aleaciones del sistema Sb₂Se₃-GeSe₂," Universitat Autònoma de Barcelona, 1998.
- [12] G. A. Pinchao, "Modelo matemático de para el proceso de gasificación de pellets de cuesco

de palma,” Nacional de Colombia, 2015.

- [13] M. M. Romero Ramirez, “Expresiones analíticas de los modelos cinéticos para la reducción a temperatura programada en la ecuación generalizada de Kissinger.,” *Minería y Geol.*, vol. 3–4, pp. 78–86, 2004.
- [14] O. Levenspiel, *Ingeniería de las Reacciones Químicas*, Segunda. México D.F., 1987.
- [15] R. W. Missen, C. A. Mims, and B. A. Saville, *Introduction to Chemical Reaction Engineering and Kinetics*. 1999.
- [16] H. Y. Sohn and M. E. Wadsworth, *Rate Processes of Extractive Metallurgy*. New York: Plenum Press, 1979.
- [17] M. I. Pope, “Problems concern the derivation of kinetic parameters for reactions involving solids from DTA or DSC data,” *Fundam. Appl. DTA DSC*, pp. 231–239, 1980.
- [18] _E.Cesari, J.Muntalell, and J.Navarro, “Estudio de la cinética de reacciones en estado sólido mediante técnicas dinámicas de análisis térmico,” *Quad. D’enginyeria*, pp. 183–216, 1984.
- [19] W. Jander, “Neuere Forschungen uber die Reaktionen im festen Zustand,” *Zeitschrift fur Angew. Chemie*, vol. 41, no. 3, pp. 73–96, 1928.
- [20] W. Jander, “Reaktionen im festen Zustande bei hoheren Temperaturen.,” *Zeitschrift fur Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 190, no. 1, pp. 397–406, 1930.
- [21] P. Holba, M. Nevřiva, and J. Sesták, “Analysis of DTA curves and calculation of kinetic data using computer technique,” *Thermochim. Acta*, vol. 23, no. 2, pp. 223–231, 1978.

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- Se fabricaron briquetas a partir de mezclas de un carbón subbituminoso tipo A de la provincia Centro de Boyacá, con: cenizo (*Chenopodium album*) como biomasa vegetal de flora arvense en cultivos agrícolas, aserrín de eucalipto como biomasa vegetal postproceso y, semilla de guayaba como biomasa vegetal postcosecha, aglomeradas con parafina; las propiedades fisicoquímicas fueron determinadas por análisis próximos, elementales y tecnológicos que incluyen: valor calorífico alto, Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Difracción de Rayos X (DRX), Análisis Termogravimétrico (TGA), fusibilidad de cenizas y determinación de lignina y celulosa; también se realizan pruebas físicas para determinar resistencia a la compresión y resistencia al impacto. Este combustible sólido densificado se produce para optimizar el proceso de cogasificación de mezclas carbón-biomasa vegetal, en reactores de lecho fijo; suministrando carga de flujo constante y composición homogénea, para favorecer el efecto cinérgico de la biomasa sobre la gasificación del carbón, lo cual no sucede cuando la biomasa se quema por separado y de forma prematura.

Las características y propiedades del carbón se analizaron y evaluaron frente a datos reportados por diferentes autores, en otras investigaciones sobre gasificación y cogasificación con biomazas; los resultados indican que es un carbón de bajo rango, normalmente usado de forma unitaria o en mezclas, para la producción de gas de síntesis. Se concluye entonces que, el carbón analizado se puede gasificar, y permite promover esta aplicación para dar uso racional y sostenible a otros carbones de la región y del entorno nacional, con rasgos similares.

De acuerdo con la revisión del estado del arte realizada para el proceso de cogasificación, las biomazas vegetales probadas no reportan datos de caracterización ni aplicaciones en este campo; sin embargo, los resultados de los análisis próximos y elementales, indican que las propiedades del cenizo son comparables con las de pastos y hiervas; el aserrín de eucalipto mantiene las propiedades de su planta de origen con mayor contenido de cenizas extrínsecas y humedad, debido al proceso de aserrado, almacenamiento y transporte, y la semilla de guayaba presenta características similares a las del aserrín. Se concluye entonces que, bajo las condiciones de prueba y los rendimientos del proceso, el *Chenopodium album* (cenizo) se puede utilizar en la preparación de mezclas con carbón y fabricación de combustibles sólidos densificados, para la obtención de gas de síntesis en lecho fijo.

Bajo estas consideraciones se recomienda analizar el potencial de uso en procesos industriales, por tratarse de una planta clasificada como maleza en el subgrupo de residuos herbáceos, y ser de reproducción espontánea, que compite en diferentes terrenos por agua, luz solar, aire y nutrientes del suelo, con las plantas de interés alimenticio y económico para el hombre. De igual manera, puede proyectarse como plantación industrial alternativo para substituir parcialmente el consumo de bosques maderables, cuyo ciclo de cultivo requiere de 15 a 20 años en terrenos y climas específicos, mientras que el cenizo se produce desde al nivel del mar hasta los 3600 msnm, en latitudes desde 70° N hasta más de 50° S, y es tolerante a una amplia gama de condiciones culturales, climas, fertilidad y pH de suelos.

- Se realizaron pruebas de gasificación con briquetas en un microgasificador a nivel de laboratorio, con el fin de evaluar la factibilidad del proceso e identificar variables y parámetros de referencia, necesarios para hacer el análisis termodinámico y la simulación de las composiciones de equilibrio del sistema, basado en el método de minimización de energía libre de Gibbs; sumado a lo anterior, se hicieron pruebas de gasificación con muestras de briquetas y diferentes agentes gasificadores (aire, CO₂ y vapor de agua), bajo condiciones de lecho fijo en un analizador termogravimétrico, con el propósito de obtener información diferencial, que permitiera evidenciar la tendencia equivalente de las curvas de composición obtenidas a partir de la experimentación, con respecto a las simuladas. El balance de masa y energía se efectuó a partir de: producción de gas (Y_g), conversión de carbono (E_{cc}), eficiencia térmica (E_{th}) y, valor calorífico alto del gas (VCA_g).

El análisis termodinámico indica que, el proceso de cogasificación de la mezcla aglomerada carbón-cenizo, inyectando aire como agente gasificador, es el de mayor rendimiento con relación a las demás pruebas realizadas en analizador termogravimétrico, bajo condiciones de lecho fijo; se concluye también que, técnicamente es factible la obtención de gas de síntesis, a mayores escalas de producción, utilizando briquetas en gasificadores de lecho fijo para lograr alta homogeneidad en el flujo y la composición de la carga. De otra parte y teniendo en cuenta que, el uso de briquetas no es posible en procesos de cogasificación carbón-biomasa en reactores de lecho fluidizado y lecho arrastrado, se recomienda proyectar nuevos estudios sobre el uso de finos aglomerados, aptos para estas condiciones de carga.

- Se determinaron los valores de los parámetros cinéticos de la ecuación de Arrhenius: Energía de activación (E_a), Factor pre-exponencial de Arrhenius (A) y la relación de conversión de masa (α), para calcular las constantes cinéticas k_{est} y k_{real} a fin de determinar la velocidad de reacción del proceso de gasificación bajo condiciones de lecho fijo en TGA, de muestras de

briquetas fabricadas a partir de mezclas de un carbón de bajo rango con biomasa de plantas invasivas en cultivos agrícolas, y residuos vegetales pos-cosecha y pos-proceso. En primera instancia se estimó k_{est} con base en los datos de la experimentación (masa y tiempo en función de la temperatura). A continuación, probando nueve modelos de reacción y mediante regresión lineal se obtuvieron los valores de E_a (*pendiente*) y A (*intercepto*) (procedimiento analógico reportado en la literatura, como el más aplicable para el análisis cinético de métodos isotérmicos y no isotérmicos), para calcular los valores de k_{real} , reemplazando estos parámetros en la ecuación de Arrhenius. Con base en esta información se concluye que, solamente los modelos de difusión unidimensional y tridimensional de simetría esférica, cumplen con las condiciones necesarias para calcular la velocidad de reacción del proceso; esto se debe a que la reacción gas-sólido tiene lugar en un lecho fijo, en el cual, las partículas estáticas de un combustible sólido están expuestas al flujo unidireccional de un agente gasificador (gas), donde la difusión a través de la masa depende a la presión y concentración del gas, las cuales son variables no controladas para las condiciones de operación.

- Para validar los modelos cinéticos aceptados en la presente investigación, se recomienda aplicar un diseño experimental, aplicado a la gasificación de mezclas carbón-biomasa de composición y propiedades fisicoquímicas similares, en analizador termogravimétrico, bajo condiciones de lecho fijo, a fin de evidenciar que la cinética del proceso no varía significativamente.