

**MODELAMIENTO MATEMÁTICO DE UN GASIFICADOR DE CISCO DE
CAFÉ DE LECHO FIJO DOWNDRAFT**

**ÁLVARO JOSÉ ABAUNZA GÓMEZ
KEVIN FERNANDO GARCÍA GAMBOA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍA FÍSICO-MECÁNICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA MECÁNICA
BUCARAMANGA**

2019

**MODELAMIENTO MATEMÁTICO DE UN GASIFICADOR DE CISCO DE
CAFÉ DE LECHO FIJO DOWNDRAFT**

ÁLVARO JOSÉ ABAUNZA GÓMEZ

KEVIN FERNANDO GARCÍA GAMBOA

Proyecto de grado para optar al título de:

Ingeniero Mecánico

Director

Yesid Javier Rueda Ordóñez

PhD. Ingeniero Mecánico

Codirector

Raúl Andrés Serrano Bayona

Ingeniero Mecánico

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍA FÍSICO-MECÁNICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA MECÁNICA

BUCARAMANGA

2019

DEDIATORIA

A mi madre por su amor, paciencia, apoyo incondicional y por siempre creer en mí.

A mi padre por enseñarme que el trabajo es la voz del respeto.

A mi hermano por siempre sacarme una sonrisa.

A mi hermana por su apoyo.

A mi familia por los excelentes momentos compartidos, buenos consejos y enseñanzas.

A mis amigos que siempre me han apoyado, transmitiéndome lo mejor de ellos para guiarme.

A mi compañero de proyecto, por la paciencia y el esfuerzo realizado por sacar este proyecto adelante.

Álvaro José Abaunza Gómez

DEDIATORIA

Dedico mi trabajo de grado a mi madre la cual fue la voz de aliento en todo momento, gracias a ella por su amor, su comprensión y la sabiduría con la cual pasamos los momentos difíciles, su apoyo incondicional me permite hoy alcanzar mis sueños.

A mi familia por el apoyo brindado, los consejos, y el entusiasmo que me transmitieron.

Kevin Fernando Garcia Gamboa

AGRADECIMIENTOS

Al profesor Yesid Javier Rueda Ordoñez, por la confianza, apoyo y su orientación en el desarrollo del proyecto.

A Raúl Andrés Serrano Bayona, por ayudarnos a sacar este proyecto adelante, su apoyo incondicional y su orientación en el proyecto.

A la profesora María Paola Maradei García, por su apoyo, por orientarnos y por todos los equipos prestados con los cuales pudimos culminar el proyecto.

A todos los profesores por los conocimientos y sabiduría transmitida.

A el equipo de mantenimiento de planta física de la UIS, por colaborarnos con su conocimiento técnico.

TABLA DE CONTENIDO

	pg
INTRODUCCIÓN	19
1 OBJETIVO.	21
1.1 OBJETIVO GENERAL.	21
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.	21
2 MARCO TEÓRICO	22
2.1 ESTADO DEL ARTE	22
2.2 REFERENTES TEÓRICOS	24
2.2.1 Biomasa:	24
2.2.2 Materia prima: cascarilla (o cisco) de café :	27
2.2.3 Procesos de gasificación:	31
2.2.4 Gasificadores de lecho fijo:	36
2.2.5 Modelos matemáticos para la gasificación:	37
2.2.6 Cinética de la reacción:	39
3 CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DEL CISCO DE CAFÉ	43
3.1 PREPARACIÓN DE LA BIOMASA.	43
3.2 ANÁLISIS PRÓXIMO	43
3.2.1 Humedad:	43
3.2.2 Cenizas:	44
3.2.3 Volátiles:	46
3.2.4 Carbón fijo:	46
3.3 PODER CALORÍFICO	47
3.4 ANÁLISIS ÚLTIMO.	50

3.5 COMPARACIÓN CON DATOS DE LA LITERATURA.	52
4 ESTUDIO CINÉTICO DE LA REACCIÓN	56
4.1 SECCIÓN EXPERIMENTAL	56
4.1.1 Procedimiento experimental:.....	56
4.1.2 Resultados de los experimentos en atmósfera de aire sintético:	61
4.1.3 Resultados de los experimentos en atmósfera de nitrógeno:	70
4.1.4 Resultados de los experimentos en atmósfera de dióxido de carbono CO ₂ :	78
5 TRATAMIENTO TÉRMICO DEL CISCO DE CAFÉ	86
5.1 TORREFACCIÓN	86
5.2 VOLUMEN EXPERIMENTAL DEL GAS PRODUCIDO.....	94
6 CARACTERIZACIÓN DEL GAS DE SÍNTESIS	98
6.1 CROMATOGRAFÍA DE GASES	98
6.2 PODER CALORÍFICO DEL GAS PRODUCIDO	101
7 MODELO TERMODINÁMICO.....	104
7.1 VALIDACIÓN	109
8 CONCLUSIONES	118
9 RECOMENDACIONES	120
ANEXOS	128

LISTA DE TABLAS

	pg
Tabla 1 Composición del fruto de café.....	29
Tabla 2 Resultados de caracterización cascarilla de café (% en masa).	29
Tabla 3 Reacciones típicas de gasificación a 25 °C	35
Tabla 4 Humedad de la cascarilla.....	44
Tabla 5 Contenido de ceniza	45
Tabla 6 Materia volátil.....	47
Tabla 7 Peso por muestra y poder calorífico del cisco de café	50
Tabla 8 Análisis último	52
Tabla 9 Comparación de la composición elemental del presente trabajo con datos de la literatura	54
Tabla 10 Comparación del análisis próximo y poder calorífico del presente trabajo con datos encontrados en la literatura	55
Tabla 11 Plan experimental para pruebas de termogravimetría de cisco de café.	59
Tabla 12 Parámetros cinéticos del cisco de café en atmósfera de aire sintético. ...	65
Tabla 13 Porcentaje de error del modelo cinético del cisco de café en atmósfera de aire sintético.....	70
Tabla 14 Parámetros cinéticos del cisco de café en atmósfera de nitrógeno.	73
Tabla 15 Porcentaje de error del modelo cinético del cisco de café en atmósfera inerte.....	77
Tabla 16 Modelos de reacción	82
Tabla 17 porcentaje de error del modelo cinético del cisco de café en atmósfera de dióxido de carbono.....	85

Tabla 18 Parámetros cinéticos del cisco de café en atmósfera de dióxido de carbono	85
Tabla 19 Promedio de pérdida de masa de la torrefacción del cisco de café a 250°C.	87
Tabla 20 Promedio de pérdida de masa de la torrefacción del cisco de café a 275°C.	88
Tabla 21 Promedio de pérdida de masa de la torrefacción del cisco de café a 300°C	88
Tabla 22 Datos experimentales y teóricos de la simulación de torrefacción con el modelo cinético en aire sintético	89
Tabla 23 Análisis elemental y próximo para la biomasa normal y con tratamiento térmico.	92
Tabla 24 Liberación de volátiles en los diferentes rangos de temperatura.	93
Tabla 25 Poder calorífico para el cisco de café tratado térmicamente y sin torrefactar.	94
Tabla 26 Volumen del gas producido.....	97
Tabla 27 Propiedades de los gases producidos.	102
Tabla 28 Fracción molar, densidad real, factor de compresibilidad y poder calorífico ideal del gas producido	103
Tabla 29 Formula química de la biomasa usada como referencia.....	110
Tabla 30 Resultados experimentales, comparados con los obtenidos por medio del modelo matemático.....	110
Tabla 31 Composición del gas obtenido para las biomosas torrefactadas; T=800°C, $\varphi=0,2$	117

LISTA DE FIGURAS

	pg
Figura 1 Partes constitutivas del fruto de café.	28
Figura 2 Esquema de la operación de un gasificador downdraft y el gradiente de temperatura.....	37
Figura 3 Programas de calentamiento para pruebas de termogravimetría.	58
Figura 4 TGA, Descomposición térmica de la masa normalizada del cisco de café en atmósfera de aire sintético.	61
Figura 5 DTG. Derivada de la descomposición térmica de la masa normalizada del cisco de café en atmósfera de aire sintético.	62
Figura 6 Curva de concentración en función de la temperatura, $\beta=2,5$ °C/min, atmósfera de aire sintético	67
Figura 7 Curva de concentración en función de la temperatura, $\beta=5$ °C/min, atmósfera de aire sintético	67
Figura 8 Curva de concentración en función de la temperatura, $\beta=10$ °C/min, atmósfera de aire sintético	68
Figura 9 Velocidad de conversión en función de la temperatura, $\beta=2,5$ °C/min, atmósfera de aire sintético	68
Figura 10 Velocidad de conversión en función de la temperatura, $\beta=5$ °C/min, atmósfera de aire sintético	69
Figura 11 Velocidad de conversión en función de la temperatura, $\beta=10$ °C/min, atmósfera de aire sintético	69
Figura 12 TGA. Descomposición térmica de la masa normalizada del cisco de café en atmósfera de nitrógeno	71
Figura 13 : DTG. Derivada de la descomposición térmica de la masa normalizada del cisco de café en atmósfera de nitrógeno.	71

Figura 14 Curva de concentración en función de la temperatura, $\beta=2,5$ °C/min, atmósfera de nitrógeno.	74
Figura 15 Curva de concentración en función de la temperatura, $\beta=5$ °C/min, atmósfera de nitrógeno.	75
Figura 16 Curva de concentración en función de la temperatura, $\beta=10$ °C/min, atmósfera de nitrógeno.	75
Figura 17 Velocidad de conversión en función de la temperatura, $\beta=2,5$ °C/min, atmósfera de nitrógeno.	76
Figura 18 Velocidad de conversión en función de la temperatura, $\beta=5$ °C/min, atmósfera de nitrógeno.	76
Figura 19 : Velocidad de conversión en función de la temperatura, $\beta=10$ °C/min, atmósfera de nitrógeno.	77
Figura 20 Descomposición térmica de la biomasa en función del tiempo, $\beta=5^{\circ}\text{C/min}$	78
Figura 21 Descomposición térmica de la masa normalizada en función del tiempo, para una atmósfera de dióxido de carbono.....	79
Figura 22 Energía de activación obtenida por el método de Friedman.....	81
Figura 23 Comparación teórica y experimental de los principales modelos de reacción	83
Figura 24 Descomposición térmica del cisco de café en atmósfera de dióxido de carbono	84
Figura 25 Rampa de calentamiento para la torrefacción.	86
Figura 26 Análisis TG para el cisco de café sin y con tratamiento térmico.	91
Figura 27 Análisis próximo en función de la temperatura en atmósfera de nitrógeno.	93
Figura 28 Composición de los gases a los 700°C	100

Figura 29 Composición de los gases a los 800°C	100
Figura 30 Variación de la composición en función de la relación de equivalencia	112
Figura 31 Variación del poder calorífico inferior en función de la relación de equivalencia.....	113
Figura 32 Variación de la temperatura ideal de gasificación en función de la relación de equivalencia.	114
Figura 33 Variación de la composición en función de la temperatura.....	115
Figura 34 Variación del poder calorífico inferior en función de la temperatura	115
Figura 35 Composición del gas obtenido para las biomásas torrefactadas; T=800°C, $\varphi=0,2$	116

LISTA DE FOTOGRAFÍAS

	pg
Fotografía 1 Bomba calorimétrica isoperibolico	49
Fotografía 2 Analizador termogravimétrico TG 5500.	56
Fotografía 3 Cisco de café.....	90
Fotografía 4 Cisco de café torrefactada a 300°C	90
Fotografía 5 Cisco de café torrefactada a 275°C	90
Fotografía 6 Cisco de café torrefactada a 250°C	90
Fotografía 7 Diseño esquemático del experimento para medición de volumen.	95
Fotografía 8 Gas producto del cisco torrefactado a 250°C a una temperatura de 365°C.....	96
Fotografía 9 Cromatógrafo de gases	99

LISTA DE ANEXOS

	pg
Anexo A. Procedimiento para la preparación de la biomasa.....	128
Anexo B. Procedimiento para la determinación del contenido de humedad.....	130
Anexo C. Procedimiento para la determinación de la cantidad de ceniza.....	131
Anexo D. Procedimiento para la determinación de la materia volátil.....	133
Anexo E. Procedimiento para la determinación del poder calorífico de la biomasa.....	135
Anexo F. Procedimiento para la realización del tratamiento térmico (torrefacción).....	138
Anexo G. Procedimiento para la determinación del volumen del gas producto.....	140
Anexo H. Procedimiento para medición de la composición del gas producto.....	142
Anexo I. Código EES modelo termodinámico.....	146

RESUMEN

TITULO: MODELAMIENTO MATEMÁTICO DE UN GASIFICADOR DE CISCO DE CAFÉ DE LECHO FIJO DOWNDRAFT*

AUTORES: ÁLVARO JOSÉ ABAUNZA GÓMEZ
KEVIN FERNANDO GARCÍA GAMBOA^{1**}

PALABRAS CLAVE: Gasificador, cisco de café, termogravimetría, cinética de la reacción, torrefacción, cromatografía, caracterización fisicoquímica, equilibrio termodinámico, descomposición térmica, poder calorífico.

DESCRIPCIÓN: Colombia basa parte de su economía en el sector agrícola, siendo uno de los principales productores de café en el mundo. La dificultad en el secado tradicional de café en patios a cielo abierto o marquesinas obliga a los caficultores al uso de silos convencionales, estos silos operan con combustibles tradicionales lo cual aumenta los costos de producción. En este trabajo se propuso la gasificación del cisco de café como una alternativa viable para remplazar los combustibles tradicionales y producir el calor necesario para el secado de café.

Realizando pruebas experimentales de caracterización, como el análisis proximal y el análisis elemental, se determinó que el cisco de café presenta un bajo contenido de humedad, y un alto poder calorífico, propiedades óptimas para ser usadas en aplicaciones térmicas. Utilizando los resultados obtenidos en pruebas de termogravimetría, se logró generar modelos cinéticos que describen la descomposición térmica de la biomasa en diferentes atmósferas, simulando los procesos térmicos que ocurren al interior de un gasificador de lecho fijo downdraft. Aplicando tratamientos térmicos se mejoraron las características de la biomasa, principalmente el aumento en la densidad energética, mejorando la eficiencia del proceso, como también la calidad del gas producido.

A partir de un modelo termodinámico, el cual fue validado con datos experimentales obtenidos por literatura, se logró predecir la composición del gas producto de un proceso de gasificación del cisco de café en condiciones ideales. Conociendo las condiciones de operación más favorables, se desarrollaron pruebas experimentales, y con ayuda de un cromatógrafo de gases se analizó la composición del gas producto, al igual que su poder calorífico. Los resultados encontrados a lo largo de este trabajo presentan la gasificación de cisco de café como una alternativa energéticamente viable y eficiente.

* Trabajo de grado

** Facultad de ingeniería físico-mecánicas. Escuela de ingeniería mecánica. Director: Yesid Javier Rueda Ordóñez, PhD. Ingeniero Mecánico

ABSTRACT

TITLE: MATHEMATICAL MODELO OF A DOWNDRAFT FIXED-BED-GASIFIER FOR COFFEE CISCO*

AUTHORS: ÁLVARO JOSÉ ABAUNZA GÓMEZ
KEVIN FERNANDO GARCÍA GAMBOA**

KEYWORDS: Gasifier, coffee cisco, thermogravimetry, reaction kinetics, torrefaction, chromatography, physicochemical characterization, thermodynamic equilibrium, thermal decomposition, calorific power.

DESCRIPTION: Colombian economy is based in part on the agricultural sector, being one of the main producers of coffee in the world. The difficulty of traditional drying by means of open patios or canopies, forces coffee farmers to use conventional silos for coffee drying, these silos work with traditional fuels which increases production costs.

In this work, coffee cisco gasification was analyzed as a feasible option to replace traditional fuels and produce enough heat for coffee drying. Performing experimental characterization tests, such as proximal analysis and elemental analysis, it was determined that coffee cisco has a low moisture content and a high heating value, optimal values in properties to be used in thermal applications.

Using results obtained in thermogravimetry tests, it was possible to generate kinetic models that describe the thermal decomposition of biomass in different atmospheres, simulating thermal processes that occur inside a downdraft fixed bed gasifier. Applying thermal treatments, biomass characteristics were improved, mainly the energy density rise, improving the process efficiency, as well as syngas quality.

From a thermodynamic model, which was validated with experimental data obtained by literature, it was possible to predict the gas composition produced by a gasification process at ideal conditions. Knowing the best operating conditions, experimental tests were developed and, with a gas chromatograph, the composition of the product gas was analyzed experimentally, as well as its heating value. The results found throughout this work present the gasification of coffee cisco as an energy-efficient alternative.

* Bachelor thesis

** Facultad de ingeniería físico-mecánicas. Escuela de ingeniería mecánica. Director: Yesid Javier Rueda Ordóñez, PhD. Ingeniero Mecánico

INTRODUCCIÓN

Colombia basa parte de su economía en el sector agrícola, siendo uno de los principales productores de café en el mundo, con lo que adquiere la responsabilidad de fortalecer cada aspecto posible en su ciclo productivo. Uno de los grandes problemas que afrontan los caficultores, es la carencia de condiciones climáticas optimas en la época de cosecha, lo que dificulta el secado tradicional por medio de los patios a cielo abierto o marquesinas.

Otra alternativa para el secado, es la utilización de silos, que consisten en cuartos cerrados donde se almacena el café y es inyectado aire caliente, aproximadamente a 50°C. Este procedimiento puede llegar a ser costoso dependiendo del tipo de combustible utilizado.

La gasificación de biomasa es una alternativa viable para remplazar los combustibles tradicionales y producir el calor necesario para el secado de café. El equipo de gasificación puede ser acoplado a los silos convencionales por medio de intercambiadores de calor. Como combustible los caficultores pueden utilizar los residuos orgánicos del procesamiento del café (tallos, cereza y cisco) para la gasificación.

Para este trabajo se escogió como material de estudio el cisco de café, debido a su bajo porcentaje de humedad, alto poder calorífico y fácil obtención. Razón por la cual, la gasificación de esta biomasa puede convertirse en una alternativa económica y eficiente.

Como metodología de trabajo se realizaron pruebas experimentales para la caracterización del cisco de café, mediante análisis próximo y análisis elemental.

Utilizando el trabajo de Rueda-Ordóñez & Tannous² como guía, se realizaron pruebas de termogravimetría para generar modelos cinéticos que permitieron analizar la descomposición térmica de la biomasa en diferentes atmósferas, simulando los procesos térmicos que ocurren al interior de un gasificador de lecho fijo downdraft.

Se estudió la influencia de aplicar tratamientos térmicos y como estos pueden mejorar las características de la biomasa, principalmente el aumento en la densidad energética, mejorando la eficiencia del proceso. Estos tratamientos térmicos fueron utilizados para validar los resultados de los modelos cinéticos.

Con ayuda de un equipo de cromatografía se analizó la composición del gas producto de 2 pruebas a condiciones previamente determinadas, con lo cual fue posible determinar un valor experimental del poder calorífico del gas producido en un proceso de gasificación de cisco de café.

Esta metodología de trabajo se realizó con el fin de entender el proceso de gasificación y deducir parámetros de operación óptimos que permitan aumentar la eficiencia del proceso.

Estos parámetros, podrán ser tenidos en cuenta al momento del diseño de equipos, lo que mejorara las tecnologías existentes, incentivando el uso de residuos agrícolas como alternativa energética. Este tipo de alternativas podrán suplir las necesidades energéticas en comunidades apartadas, generando progreso económico con un bajo impacto ambiental.

² Rueda-Ordóñez, Y. J., & Tannous, K. (2015). Isoconversional kinetic study of the thermal decomposition of sugarcane straw for thermal conversion processes. *Bioresource technology*, 196, pp. 136-144.

1 OBJETIVO.

1.1 OBJETIVO GENERAL.

Modelar matemáticamente el proceso de gasificación de cisco de café en un gasificador de lecho fijo downdraft y su validación experimental.

1.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS.

- Caracterizar fisicoquímicamente la biomasa (cisco de café).
- Determinar una expresión matemática basada en la ley de Arrhenius para predecir el comportamiento térmico, así como para predecir la cinética del proceso de gasificación, obteniendo valores de energía de activación, modelo de reacción y factor pre-exponencial.
- Caracterizar el gas de síntesis (poder calorífico y composición).
- Validar los datos simulados con respecto a los experimentales, comparando las características principales del gas de síntesis (poder calorífico y composición).

2 MARCO TEÓRICO

2.1 ESTADO DEL ARTE

OROSCO, Jair et al³, realizaron el diseño conceptual, construcción y puesta en marcha de un gasificador de corriente descendente (downdraft gasificador), el cual utiliza como combustible biomasa residual del cultivo de café. El trabajo se desarrolló en la fundación para la producción agropecuaria tropical sostenible-UTA en la vereda Morario, municipio de Guapota, Santander. Su principal objetivo fue la comparación de tres tipos de biomasa, escoger la que ofrezca mayores beneficios y su comparación con GLP (gas licuado del petróleo) en el proceso de secado de café. Los tres tipos de biomasa utilizados fueron la cascarilla de arroz (CA), cascarilla de café o cisco (CC) y pulpa de café (PC), de las cuales se escogió la PC por su baja producción de alquitranes y su fácil adquisición. La PC se comparó en el proceso de secado de café con el combustible GLP, produciendo resultados similares para los dos procesos.

BARAJAS, Fabián⁴ realizó el diseño y construcción de un gasificador de corriente descendente, con el objetivo de aprovechar la capacidad energética de la biomasa residual forestal de la universidad industrial de Santander. Para la construcción del reactor de gasificación se tomaron como parámetros la eficiencia térmica del mismo y la carga del hogar necesaria para producir una potencia aproximada de 48 [KW]. En este trabajo se realizó una caracterización de la biomasa (residuos forestales de la universidad industrial de Santander), se plantearon las reacciones

³ OROSCO, Jair; PATIÑO, Franklin; QUINTERO, Mabel; RODRIGUEZ, Lyian. Gasificación de biomasa residual a pequeña escala y aprovechamiento térmico para secado de café. Trabajo de investigación Bucaramanga. Universidad industrial de Santander; universidad pontificia bolivariana; fundación para la producción agropecuaria tropical sostenible. 2017.

⁴ BARAJAS, Fabián. Diseño y construcción de un gasificador para el aprovechamiento energético de la biomasa residual forestal de la universidad industrial de Santander. Proyecto de grado Bucaramanga.: Universidad industrial de Santander. 2013.

estequiométricas presentes durante el proceso de gasificación, el diseño y la construcción del gasificador y la puesta en marcha de este. Se determinó la cantidad de gas de síntesis producido por unidad de masa, la relación de aire /combustible y se realizó un estudio en el cual se varía la distancia entre la entrada de aire y la garganta analizando las zonas donde se produce la combustión.

GARCIA, Luis⁵ realizó diseño y construcción de un gasificador de lecho fijo de corrientes paralelas a escala piloto con calentamiento indirecto por medio de la combustión de gases. El proceso se realiza a presión atmosférica utilizando como agente gasificante vapor de agua. Esta variante del proceso permite la producción de una mezcla gaseosa con poder calorífico entre 15 y 18 MJ/kg, que duplica en valor el poder calorífico de las mezclas de gas obtenidas a través de la gasificación con calentamiento directo y alimentación de aire, que oscilan entre 4 y 7 MJ/kg.

La segunda parte se compone de la realización de pruebas, puesta a punto, y calibración del equipo. Adicionalmente, fue desarrollado un modelo termodinámico basado en el uso de constantes de equilibrio para predecir la composición del gas obtenido en el gasificador de lecho fijo con corrientes paralelas.

Los autores presentaron una caracterización de la biomasa utilizada, analizando parámetros de gran influencia en la obtención de un gas con aceptable poder calorífico, y como este puede variar según la relación vapor-biomasa utilizada.

BRYDEN & RAGLAND⁶ presentaron un modelo matemático de un gasificador de lecho fijo de corriente ascendente, donde se analizaron los tamaños de las partículas y su capacidad para la liberación de calor. Las pruebas fueron realizadas

⁵GARCIA, Luis. "Obtención de gas combustible a partir de la gasificación de biomasa en un reactor de lecho fijo". Bogotá D.C; Tesis para Magíster en Ingeniería Mecánica; Universidad Nacional de Colombia; 2011; disponible en " <http://www.bdigital.unal.edu.co/4133/1/291461.2011.pdf> "

⁶ BRYDEN, Kenneth; RAGLAND, Kenneth. Numerical Modeling of a Deep, Fixed Bed Combustor. Madison. 1992. Trabajo de investigación. Universidad de Wisconsin, departamento de ingeniería mecánica.

utilizando madera(hardwood), como resultado se obtuvo una tasa de liberación de calor por unidad de área de $10,1 \text{ MW}/\text{m}^2$ con un pico de $12,9 \text{ MW}/\text{m}^2$.

Los autores realizaron una simulación del modelo, donde se tomó un tamaño de combustible de 20 cm de diámetro, temperatura y velocidad de aire a la entrada de 400°C y 3,95 m/s respectivamente, tasa de consumo de biomasa de $2630 \text{ Kg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$, y como resultado de la simulación se obtuvo una tasa de liberación de calor por unidad de área de $9,6 \text{ MW}/\text{m}^2$. En base al modelo matemático que proponen los autores, es posible cambiar parámetros para obtener el calor deseado, variando la cantidad y temperatura del aire a la entrada, la altura del lecho, tamaño del combustible y la humedad del combustible.

2.2 REFERENTES TEÓRICOS

2.2.1 Biomasa⁷: La biomasa es toda aquella fracción biodegradable de los productos, los desechos y los residuos procedentes de la agricultura, de la silvicultura y de las industrias conexas (incluidas las sustancias de origen animal), así como la fracción biodegradable de los residuos industriales y municipales. Por sus características fisicoquímicas y caloríficas, la biomasa puede ser una materia primaria para la producción de energía (calor y electricidad), de biocombustibles y de productos químicos alternativos a los producidos a partir de recursos no-renovable (petróleo, gas y carbón).

La energía que se puede obtener de la biomasa proviene de la luz solar, la cual gracias al proceso de fotosíntesis, es aprovechada por las plantas verdes mediante reacciones químicas en las células, las que toman CO_2 del aire y lo transforman en sustancias orgánicas, según una reacción del tipo: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{H} - \text{COH}) + \text{O}_2$ En

⁷ ACVEDO, Carlos; ROJAS, Hemerson. cuantificación del potencial energético de los residuos agrícolas de la caña de azúcar en el departamento de Cundinamarca." monografía para optar al título de ingenieros eléctricos; Univer sidad Distrital Francisco José de Caldas; BOGOTÁ, COLOMBIA

estos procesos de conversión, la energía solar se transforma en energía química que se acumula en diferentes compuestos orgánicos (polisacáridos, grasas) y que es incorporada y transformada por el reino animal, incluyendo al ser humano, el cual invierte en la transformación para obtener bienes de consumo.

2.2.1.1 Composición de la biomasa:⁸ La biomasa empleada como materia prima durante el proceso de pirólisis es un conjunto de materiales complejos y heterogéneos, que, en el caso de las plantas, son derivados de diferentes tipos de células vegetales vivas y muertas, cuya estructura y composición varía para diferentes tipos y partes de las plantas. Los materiales con apariencia de madera contienen principalmente componentes presentes en la pared celular, tales como, la celulosa, la hemicelulosa y la lignina.

Cada uno de los tres componentes principales de una biomasa lignocelulósica tiene su respectivo rango de descomposición térmica, cada compuesto se descompone de manera diferente, haciendo contribuciones variables al proceso.

Celulosa:⁹ Se descompone en un estrecho rango de temperatura de 250 a 300 ° es un generador primario de vapor condensable con una formación de carbón baja, contribuyendo así principalmente a los rendimientos de gas.

Hemicelulosa:¹⁰ Produce más gas y menos alquitrán, pero también produce menos carbón en comparación con la celulosa. La hemicelulosa sufre una rápida descomposición térmica, que comienza a una temperatura inferior a la de la celulosa o la lignina. Contiene más humedad combinada que la lignina. En la pirólisis lenta

⁸ BASU, Prabir. Biomass Gasification and Pyrolysis, "Practical Design and Theory". 1 ed. Kidlington.: Elsevier, 2010. 364p. ISBN 978-0-12-374988-8

⁹ Solar Energy Research Institute. A survey of biomass gasification: Kinetics of char gasification reactions above 500 °C (Chapter 7). 3rd ed. Colorado.: SERI, 1979. Pg 289

¹⁰ M MOHAN, Disnesh; PITTMAN, Charles U; STEELE, Philip H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. [en línea]. EN: Energy & Fuels. Vol., 20, (2006). Pg. 848–889. [consultado: 28 de junio 2018]. Disponible en internet: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ef0502397>

de madera, la descomposición de hemicelulosa comienza a una temperatura de 130 a 194 ° C, con la mayor parte de la descomposición ocurriendo por encima de 180 ° C.

Lignina: ¹¹ Se descompone en un rango de temperatura amplio de 280 a 500 ° C, con una tasa de liberación máxima de 350 a 450 ° C, debido, a su contenido aromático, la lignina se degrada lentamente, lo que supone una importante contribución a la creación de carbón fijo. El pirólisis de la lignina produce típicamente alrededor del 55% de carbón, 15% de alquitrán, 20% de componentes acuosos y aproximadamente 10% de gases. La descomposición de la lignina en la madera puede comenzar a 280 ° C, continuando a 450 a 500 ° C, y puede alcanzar una tasa máxima de 350 a 450 ° C.

2.2.1.2 Biomasa como fuente de energía ¹²: Desde el punto de vista del aprovechamiento energético, la biomasa se caracteriza por tener un bajo contenido de carbono, un elevado contenido de oxígeno y compuestos volátiles. Estos compuestos volátiles (formados por cadenas largas del tipo C_nH_m , y presencia de CO_2 , CO e H_2) son los que concentran una gran parte del poder calorífico de la biomasa. El poder calorífico de la biomasa depende mucho del tipo de biomasa considerada y de su humedad. Así, normalmente estos valores de poder calorífico de la biomasa se pueden dar en base seca o en base húmeda.

En general, se puede considerar que el poder calorífico de la biomasa puede oscilar entre los 3000 – 3500 kcal/kg para los residuos lignocelulósicos, los 2000 – 2500 kcal/kg para los residuos urbanos, y finalmente de 10000 kcal/kg para los combustibles líquidos provenientes de cultivos energéticos. Estas características,

¹¹ KUDO, K.; Yoshida, E. The decomposition process of wood constituents in the course of carbonization I: the decomposition of carbohydrate and lignin in Mizunara EN: Journal of the Japan Wood Research Society , 1957. Pg 125–127.

¹² Ibid.,pg.18

juntamente con el bajo contenido de azufre de la biomasa, la convierten en un producto especialmente atractivo para ser aprovechado energéticamente.

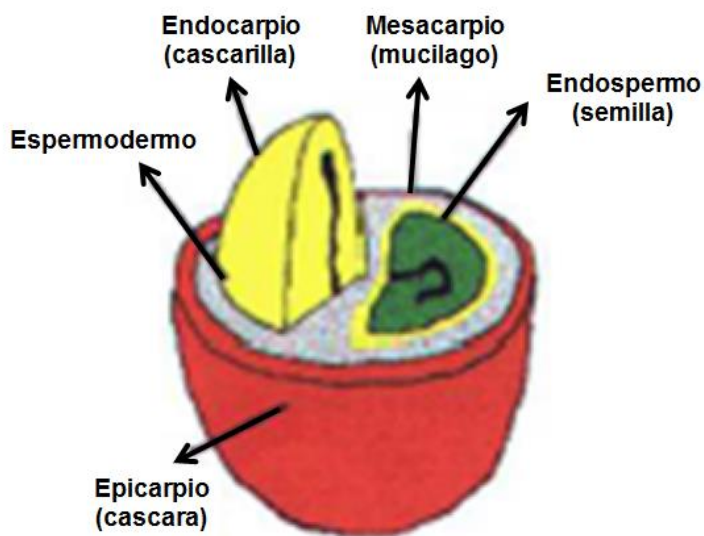
Cabe destacar que, desde el punto de vista ambiental, el aprovechamiento energético de la biomasa no contribuye al aumento de los gases de efecto invernadero, dado que el balance de emisiones de CO_2 a la atmósfera es neutro. En efecto, el CO_2 generado en la combustión de la biomasa es reabsorbido mediante la fotosíntesis en el crecimiento de las plantas necesarias para su producción y, por lo tanto, no aumenta la cantidad de CO_2 presente en la atmósfera.

La importancia de la biomasa radica principalmente en que pueda ser aprovechable como fuente de energía eléctrica o en forma de energía térmica, ya que los desechos o residuos de algunos materiales tienen un buen potencial calorífico y pocas emisiones de CO_2 , protegiendo a largo plazo el medioambiente, caso contrario a los combustibles fósiles (petróleo, gas y Carbón).

2.2.2 Materia prima: cascarilla (o cisco) de café¹³: El fruto del cafeto es de forma ovalada o elipsoidal ligeramente aplanada. Contiene normalmente dos semillas planoconvexas separadas por el tabique (surco) interno del ovario. Los arbustos y árboles de café son del tipo perenne, leñoso y de un tallo resistente. En la **figura 1**, se ilustran las partes constitutivas del fruto de café.

¹³ GARCIA, Luis. "Obtención de gas combustible a partir de la gasificación de biomasa en un reactor de lecho fijo". Bogota D.C; Tesis para Magíster en Ingeniería Mecánica; Universidad Nacional de Colombia; 2011; pg 8; disponible en " <http://www.bdigital.unal.edu.co/4133/1/291461.2011.pdf> "

Figura 1 Partes constitutivas del fruto de café.



Fuente GARCIA, Luis. Obtención de gas combustible a partir de la gasificación de biomasa en un reactor de lecho fijo.

El café es un cultivo ampliamente producido en Colombia, principalmente se cultiva en la zona comprendida por los departamentos de Quindío, Risaralda, Caldas y Antioquia. La cascarilla de café se obtiene como residuo del proceso de trillado realizado a los granos. Entre los principales usos que se le dan, están el ser empleada como materia prima para quemas y proveer calor a los cultivos, evitando el que se vean afectados por heladas.

Grandes cantidades de la cascarilla producida no son aprovechados de ninguna forma. Por tal razón, su uso como materia prima para procesos de generación de energía es una opción viable para darle un valor agregado a este tipo de residuos. En la **tabla 1**, se hace una descripción sobre la composición de los frutos del cafeto.

Tabla 1 Composición del fruto de café

Frutos maduros del café, 100 kg corresponden a:	Café pergamino húmedo, 100 kg corresponden a:
Pulpa fresca: 39 kg	Café comercial seco :54 kg
Mucilago: 22 kg	Humedad :21 kg
Café pergamino húmedo:39 kg	Cascarilla: 25 kg

Fuente: GARCIA, Luis. Obtención de gas combustible a partir de la gasificación de biomasa en un reactor de lecho fijo.

2.2.2.1 Caracterización de la materia prima ¹⁴: Con el fin de establecer el potencial energético que tiene la cascarilla de café se realizan el análisis próximo, análisis último y se determina el poder calorífico de la misma.

En la **tabla 2**, se observa el resultado de pruebas de caracterización para la cascarilla de café obtenidas de la literatura.

Tabla 2 Resultados de caracterización cascarilla de café (% en masa).

Biomasa	Análisis ultimo				Análisis próximo				Poder calorífico	
	%				%				MJ/Kg	
	c_{waf}	h_{waf}	n_{waf}	o_{waf}	w	F	C_f	a	H_o	H_s
Cascarilla de café	50,3	5,3	≤ 1	43,8	10,1	72,7	16	1,2	18,7	17,5

Fuente: GARCIA, Luis. Obtención de gas combustible a partir de la gasificación de biomasa en un reactor de lecho fijo

Donde, c_{waf} , h_{waf} , n_{waf} y o_{waf} son el contenido de carbón, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno, respectivamente, en base libre de agua y ceniza, y w , F , C_f , a , H_o y H_s son el contenido de humedad, materia volátil, carbón fijo, ceniza, poder calorífico superior y poder calorífico inferior, respectivamente.

¹⁴ GARCIA, Luis. "Obtención de gas combustible a partir de la gasificación de biomasa en un reactor de lecho fijo". Bogota D.C;Tesis para Magíster en Ingeniería Mecánica;Universidad Nacional de Colombia;2011;pg 9-12;disponible en " <http://www.bdigital.unal.edu.co/4133/1/291461.2011.pdf> "

Se puede observar que la cascarilla de café contiene un buen poder calorífico y bajos valores de contenido de cenizas, la cual la hace óptima para su utilización en el proceso de gasificación.

A continuación, se muestran los métodos y las normas utilizadas para la realización de estas pruebas.

Análisis próximo: Este análisis está compuesto por contenido de cenizas, humedad, materia volátil y carbón fijo.

- **Contenido de cenizas:**

Las cenizas son compuestos inorgánicos que pueden actuar como catalizadores propiciando las reacciones químicas en procesos termoquímicos. Sin embargo, estas pueden ocasionar problemas de operación, relacionados con la posibilidad de fundición de este residuo, lo cual ocasiona obstrucción de los equipos. La determinación de estas se puede realizar mediante la norma ASTM E1755 – 01¹⁵

- **Contenido de humedad:**

La humedad en la biomasa es un compuesto que no es aprovechable energéticamente, por lo tanto, es importante mantener los niveles de humedad al mínimo. En general, el contenido de humedad en la biomasa afecta la calidad del gas y además reduce la energía obtenible, debido a que se requiere energía para vaporizarla. El contenido de humedad se determinó utilizando la norma ASTM E1756 – 08¹⁶ para la determinación de sólidos totales en la biomasa.

- **Proporción de materia volátil y carbón fijo:**

¹⁵ ASTM E1755-01. Método de prueba estándar para cenizas en biomasa. [En línea]. (aprobada en 2015). [consultada: 15 de octubre de 2018]. Disponible en internet: [https://compass.astm.org/EDIT/html_annot.cgi?E1755+01\(2015\)](https://compass.astm.org/EDIT/html_annot.cgi?E1755+01(2015))

¹⁶ ASTM E1756 – 08. Método de prueba estándar para la determinación de sólidos totales en biomasa. [en línea]. (aprobada 2015). [consultada: 15 de octubre de 2018] disponible en internet: [https://compass.astm.org/EDIT/html_annot.cgi?E1756+08\(2015\)](https://compass.astm.org/EDIT/html_annot.cgi?E1756+08(2015))

El contenido de materia volátil y carbón fijo sirve para medir con qué facilidad la biomasa puede ser empleada en los procesos de conversión termoquímica. La cantidad de materia volátil se calcula mediante la norma ASTM E872¹⁷. El carbón fijo se halla por diferencia entre la biomasa, la cantidad de humedad, volátiles y cenizas.

- **Poder Calorífico:**

El poder calorífico se define como el calor liberado cuando un combustible se quema por completo en un proceso de flujo estacionario; este puede ser expresado de dos formas: poder calorífico inferior (PCI o LHV por sus siglas en inglés, lower heating value), y poder calorífico superior (PCS o HHV por sus siglas en inglés, higher heating value).

El poder calorífico superior: Es la energía total liberada cuando el combustible es quemado en presencia de aire, incluyendo el calor latente contenido en el vapor de agua y por lo tanto representa la máxima cantidad de energía potencialmente obtenible de un combustible.

El poder calorífico inferior: Es la energía total liberada cuando el combustible es quemado en presencia de aire, excluyendo el calor latente contenido en el vapor de agua. En términos prácticos, el calor latente contenido en el vapor de agua no puede ser usado efectivamente.

2.2.3 Procesos de gasificación¹⁸: La gasificación es un proceso de conversión termoquímica de sólidos o líquidos a altas temperaturas (por encima de los 700°C) en productos gaseosos combustibles, por la acción de un agente de reacción que generalmente puede ser aire, O_2 , H_2 , y H_2O . El proceso de gasificación incluye los subprocesos de:

¹⁷ ASTM E872-82. Método de prueba estándar para materia volátil en el análisis de combustible de madera particulada. [en línea]. (aprobada en 2013). [consultada: 15 de octubre de 2018]. Disponible en internet: [https://compass.astm.org/EDIT/html_annot.cgi?E872+82\(2013\)](https://compass.astm.org/EDIT/html_annot.cgi?E872+82(2013))

¹⁸ BASU. Prabir. Biomass Gasification and Pyrolysis, "Practical Design and Theory". 1 ed. Kidlington.: Elsevier, 2010. 364p. ISBN 978-0-12-374988-8

- Secado.
- Torrefacción.
- Pirolisis.
- Combustión parcial de gases, vapores y carbonizado (para gasificación con aire o oxígeno)

La gasificación empaqueta energía en enlaces químicos en el gas producto, la combustión rompe esos enlaces para generar energía.

2.2.3.1 Secado: El secado ocurre una vez se introduce la biomasa en el reactor, gracias al calor que se genera en la zona de combustión y se transporta por convección hasta la zona de secado. Este proceso se da desde la temperatura ambiente hasta aproximadamente 150°C. La biomasa, generalmente tiene una humedad que oscila entre los 10 y 50%, y en algunas, este valor puede llegar a superar el 90%. Para evaporar un kilogramo de humedad contenido en la biomasa, es necesario un mínimo de 2260 kJ de energía, la cual no es recuperable. La mayoría de los procesos de gasificación utilizan biomásas con humedades entre 10 y 20%.

2.2.3.2 Torrefacción: La torrefacción, es un proceso de pirolisis leve que se lleva a cabo en el rango de temperaturas de los 230 a 300°C en ausencia de oxígeno. Este tratamiento térmico se realiza con el fin de mejorar la densidad energética de la biomasa, reducir la masa, así como la eliminación de H_2O y CO_2 de esta. También, mejora las propiedades hidrofóbicas, reduciendo la absorción de humedad, siendo más sencillo el almacenamiento por periodos largos de tiempo y reduciendo la descomposición. Asimismo, reduce su relación de oxígeno a carbón (O/C) y de hidrógeno a carbón (H/C) aumentando el contenido de carbón relativo de la biomasa¹⁹.

¹⁹ BASU. Prabir. Biomass Gasification and Pyrolysis, "Practical Design and Theory". 1 ed. Kidlington.: Elsevier, 2010. 364p. ISBN 978-0-12-374988-8

Entre las principales ventajas se encuentra la reducción de tamaño y manejo de la biomasa, combustión más limpia con poco ácido en el humo, aumento en el poder calorífico del gas producto de la gasificación y reducción de la producción de alquitranes durante la gasificación.

La disminución de la energía relativa presente en la biomasa producto de la devolatilización de la hemicelulosa, se ve compensada por la disminución de los costos de transporte, almacenamiento y procesamiento de esta.

2.2.3.3 Pirolisis: La pirolisis es la descomposición termoquímica de la biomasa en ausencia de oxígeno para producir líquidos, vapores condensables, gases y carbonizados. Durante la pirolisis, las moléculas grandes y complejas de hidrocarburos de la biomasa se descomponen en moléculas relativamente más pequeñas. Esta, generalmente se presenta en un rango de temperatura relativamente bajo de 300 a 650°C.

La pirolisis se da después de el secado de la biomasa, e implica un calentamiento gradual a una velocidad específica hasta una temperatura máxima (conocida como temperatura de pirolisis). La composición de los productos depende de factores como la temperatura máxima y la velocidad de calentamiento.

2.2.3.4 Combustión: En la gasificación, es necesario un suministro de calor que garantice que las reacciones endotérmicas de gasificación se completen, así como los procesos de calentamiento, secado y pirolisis. Por tal razón, es que en esta se permite que ocurra un proceso de combustión exotérmica. La reacción de $C + O_2 \rightarrow CO_2$ es la que mayor cantidad de calor proporciona (349 kJ) por kmol de carbón consumido. La reacción $C + 1/2O_2 \rightarrow CO$ proporciona 111 kJ/mol de calor, pero la velocidad de reacción es relativamente lenta.

2.2.3.5 Gasificación²⁰: La gasificación, es la conversión termoquímica de la biomasa en una mezcla de gas combustible por medio de reacciones químicas propiciadas por la adición de calor y la exposición a agentes de reacción.

El proceso se lleva a cabo a temperaturas de alrededor de 700 a 1000 °C. Durante la gasificación se consigue la transformación de un sólido en un gas, susceptible de ser aprovechado como combustible o como materia prima para la producción de otros compuestos químicos.

Este proceso de gasificación puede ser dividido en dos etapas, las cuales se pueden realizar de forma continua en un solo gasificador, o se pueden realizar de forma separada, cada una en un equipo diferente. La primera etapa, es la descomposición térmica de la biomasa (pirólisis), y la segunda etapa, es la conversión termoquímica del carbonizado obtenido de la primera etapa en gas combustible bajo la influencia de agentes de reacción.

De acuerdo con el agente de reacción empleado (Aire, vapor de H_2O , H_2 , O_2), puede establecerse una primera clasificación de los procesos de gasificación. Con aire, la reacción de gasificación da lugar a una reacción exotérmica, donde se obtiene un gas de bajo poder calorífico. Con oxígeno, se produce un gas de poder calorífico medio, el cual tiene aplicaciones de carácter energético y puede utilizarse como gas de síntesis para la obtención de metanol. Con vapor de agua, se produce un gas enriquecido en H_2 y CO , que se puede utilizar como gas de síntesis para diversos compuestos como el amoníaco, metanol, gasolinas, etc. Con hidrógeno, se produce un gas de alto contenido energético, este gas por tener altos porcentajes de metano puede utilizarse como sustituto del gas natural.

²⁰ GARCIA, Luis. "Obtención de gas combustible a partir de la gasificación de biomasa en un reactor de lecho fijo". Bogota D.C; Tesis para Magíster en Ingeniería Mecánica; Universidad Nacional de Colombia; 2011; pg 16; disponible en " <http://www.bdigital.unal.edu.co/4133/1/291461.2011.pdf> "

Tabla 3 Reacciones típicas de gasificación a 25 °C

TIPO DE REACCIÓN	REACCIÓN
Reacciones de carbono	
R1 -Bourdouard	$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 172 \text{ kJ/mol}$
R2- Agua-gas o vapor	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2 + 131 \text{ kJ/mol}$
R3- Hidrogasificación	$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4 - 74.8 \text{ kJ/mol}$
R4	$C + 0.5 O_2 \rightarrow CO - 111 \text{ kJ/mol}$
Reacciones de oxidación	
R5	$C + O_2 \rightarrow CO_2 - 394 \text{ kJ/mol}$
R6	$CO + 0.5O_2 \rightarrow CO_2 - 284 \text{ kJ/mol}$
R7	$CH_4 + 2O_2 \leftrightarrow CO_2 + 2H_2O - 803 \text{ kJ/mol}$
R8	$H_2 + 0.5 O_2 \rightarrow H_2O - 242 \text{ kJ/mol}$
Reacción de cambio	
R9	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 - 41.2 \text{ kJ/mol}$
Reacción de metanización	
R10	$2CO + 2H_2 \rightarrow CH_4 + CO_2 - 247 \text{ kJ/mol}$
R11	$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O - 206 \text{ kJ/mol}$
R14	$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O - 165 \text{ kJ/mol}$
Reacciones de reformado con vapor	
R12	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2 + 206 \text{ kJ/mol}$
R13	$CH_4 + 0.5 O_2 \rightarrow CO + 2H_2 - 36 \text{ kJ/mol}$

Fuente: BASU. Prabir. Biomass Gasification and Pyrolysis, "Practical Desing and Theory"

En la **tabla 3**, se presentan las principales reacciones de gasificación, la energía liberada por las reacciones exotérmicas y la energía requerida para que las reacciones endotérmicas se completen.

2.2.4 Gasificadores de lecho fijo²¹: Son de construcción simple, apropiados para pequeña escala y generalmente operan con alta conversión de carbono, largos tiempos de residencia, baja velocidad del gas y bajo transporte de cenizas.

Asimismo, los gasificadores de lecho fijo pueden operar satisfactoriamente con biomasa que tenga un tamaño uniforme en sus partículas y un contenido de humedad y cenizas menor de 20% y 5%, respectivamente.

Respecto al sentido de flujo del gas y del sólido a gasificar, estos equipos se clasifican en dos grandes grupos: gasificadores a contracorriente (normalmente llamados updraft) y gasificadores en corriente paralela (normalmente llamados downdraft).

Gasificador en contracorriente (updraft): La alimentación de la biomasa se hace desde la parte superior del equipo. La alimentación del agente de reacción se hace por la parte inferior del equipo. Esto implica que el sólido y el gas se mueven en el sentido opuesto. El gas obtenido del proceso se evacua por la parte superior del reactor.

Gasificador de corrientes paralelas (Downdraft²²): La alimentación de la biomasa se hace desde la parte superior del equipo, esto implica que el sólido y el gas se mueven en el mismo sentido, normalmente de forma descendente. La alimentación del agente de reacción se hace por un conjunto de boquillas, colocado alrededor de la periferia del gasificador, el cual fluye hacia abajo y se encuentra con las partículas de carbón pirolizadas, desarrollando una zona de combustión (zona III mostrada en la **figura 2**).

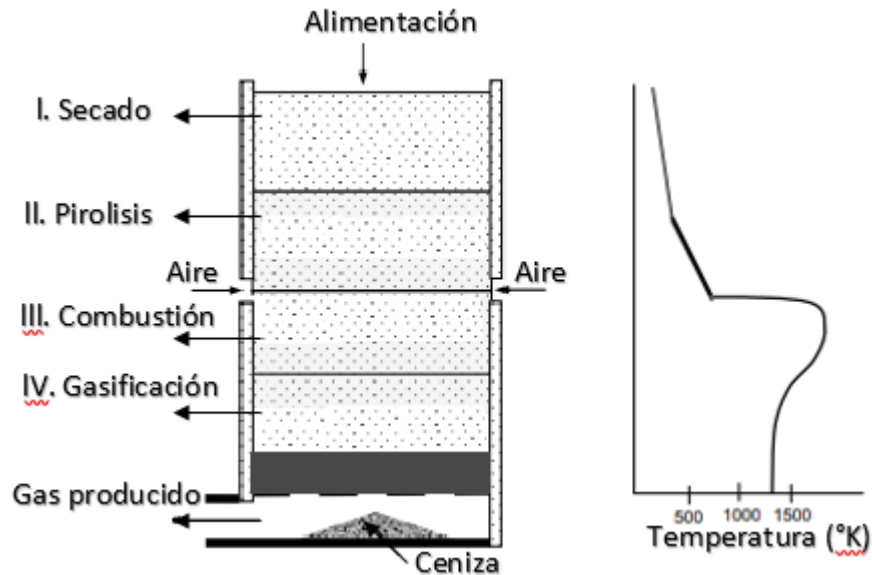
Un Gasificador Downdraft (**figura 2**) es un reactor de corrientes paralelas, donde el gas producido fluye hacia abajo y sale a través de un lecho de cenizas calientes, el paso por estas zonas de alta temperatura genera las condiciones favorables para

²¹ Ibid.,p.17-19

²² BASU, Prabir. Biomass gasification and pyrolysis, "Practical design and theory". 1 ed. Kidlington: Elsevier. 2010. 364p. ISBN 978-0-12-374988-8.

que el alquitrán del gas se fisure, por lo cual el gasificador de corriente descendente tiene la tasa de producción de alquitranes más bajas.

Figura 2 Esquema de la operación de un gasificador downdraft y el gradiente de temperatura



Fuente: BASU, Prabir. Biomass gasification and pyrolysis, "Practical Desing and Theory".

El proceso sigue un camino descendente con un intervalo de temperaturas entre secciones. Dependiendo de la temperatura de la zona de combustión y el tiempo de paso que tienen los vapores con alquitrán, se logra una transformación en gases permanentes de hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono y metano.

2.2.5 Modelos matemáticos para la gasificación²³: Los modelos matemáticos, se aplican a procesos termoquímicos como es el caso de la gasificación, con el fin de predecir y describir el comportamiento del proceso desde un punto de vista físico y químico en las zonas que los componen (secado, pirólisis, combustión y

²³ BASU. Prabir. Biomass Gasification and Pyrolysis, "Practical Desing and Theory". 1 ed. Kidlinggton.: Elsevier, 2010. 364p. ISBN 978-0-12-374988-8

gasificación). La validación de cualquier proceso termoquímico, requiere datos experimentales para su confrontación.

2.2.5.1 Modelo de equilibrio termodinámico²⁴: El modelo de equilibrio termodinámico es una herramienta que sirve para calcular el rendimiento máximo que puede ser alcanzado por un producto deseado en un sistema de reacción. Los cálculos de los modelos son independientes del diseño de gasificador, este tipo de modelos suelen ser más adecuados para estudiar la influencia de diferentes parámetros del combustible sobre el proceso.

En el equilibrio termodinámico, un sistema de reacción está en su estado más estable, este equilibrio se basa en la segunda ley de la termodinámica, específicamente en el principio de incremento de entropía. Para un sistema adiabático, el equilibrio químico se establece cuando la entropía del sistema reactivo alcanza un valor máximo esta condición se consigue cuando la energía libre de Gibbs se minimiza. Existen dos métodos para el modelado de equilibrio.

Método estequiométrico: Usa mecanismos de reacción claramente definidos, donde se incorporan las reacciones químicas y las especies involucradas en el proceso.

Método de equilibrio no estequiométrico: ²⁵ Se basa en la minimización de la energía libre de Gibbs del sistema, sin necesidad de especificar las posibles reacciones que se llevan a cabo.

²⁴ Bridgwater, A. Progress in thermochemical biomass conversion. Birmingham: Blackwell science. Vol., 1. 2001.

²⁵ MATHIEU, Philippe; Dubuisson, Raphael. Performance analysis of a biomass gasifier. EN: Energy Conversion and Management. Vol., 43. (jun-agos 2002); pg 1291-1299.

2.2.5.2 Modelo cinético²⁶: Los modelos cinéticos, permiten evaluar y simular el comportamiento del gasificador relacionando los parámetros de diseño con la composición final del gas producido. Los modelos cinéticos permiten comprender parámetros de diseño y operación como velocidad de reacción, tiempo de residencia e hidrodinámica del reactor (Velocidad superficial, velocidad de difusión y la longitud del gasificador).

Este modelo, ofrece un campo amplio para investigar el comportamiento de un gasificador a través de la simulación y aunque son más precisos en los resultados, el trabajo computacional es más complejo. Una gran parte de los modelos representan el modelado para la reacción de reducción, y a menudo separan en sub-modelos la pirolisis, oxidación y reducción lo que ayuda en la simplificación del modelo general y además proporcionan una mejor comprensión del comportamiento del gasificador downdraft.²⁷

2.2.6 Cinética de la reacción²⁸: El estudio de la cinética de la reacción tiene como objetivo la determinación de una expresión matemática que permita predecir la variación en la concentración de las especies que toman parte en una reacción química con el tiempo. Esta ecuación es posteriormente utilizada en el escalamiento a reactores con mayores capacidades de producción.

²⁶ PUIG-Arnavat, Maria; BRUNO, Joan C; CORONAS, Alberto. Review and analysis of biomass gasification models. [en línea]. EN: Renewable and sustainable energy reviews. Vol., 14, (Dic 2010). Pg. 2841-2861. [consultado: 24 de enero de 2019] disponible en internet: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032110002108>

²⁷ PATRA, Tapas K; SETH, Pratik N. Biomass gasification models for downdraft gasifier: A state-of-art review. [en línea]. EN: Renewable and sustainable Energy Reviews. Vol., 50, (oct 2015). Pg. 583-593. [consultado: 24 de enero de 2019]. Disponible en internet: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032115004700>

²⁸ RINCON, Sonia; GOMEZ, Alexander; KLOSE, Wolfgang. Gasificación de biomasa residual de procesamiento agroindustrial. Bogotá: universidad nacional de Colombia. Facultad de ingeniería. Departamento de ingeniería mecánica y mecatrónica.2011. p.27.

Para obtener la ecuación cinética se requiere especificar un mecanismo de reacción que incluya las reacciones elementales que componen el proceso. En la descomposición térmica de la biomasa, se presentan una variedad infinita de reacciones químicas sucesivas, paralelas y competitivas. El estudio de un problema de estas características es posible mediante simplificaciones que contemplan la descripción de la reacción o grupo de reacciones que limitan la velocidad global de reacción. La determinación exacta de este mecanismo es normalmente difícil, pues existen muchos productos y reacciones intermedias que no es posible cuantificar.

2.2.6.1 Métodos para la determinación de los parámetros cinéticos: En la actualidad se han realizado innumerables estudios cinéticos sobre la descomposición térmica de la biomasa, utilizando análisis termogravimétricos (TG/DTG). Sin embargo, existen métodos que se adaptan mejor a las condiciones de descomposición térmica establecidas en el análisis TG de la biomasa. El modelado cinético puede ser realizado por métodos isoconversionales, por métodos de reacciones paralelas independientes o por el método de reacciones consecutivas.

RUEDA-ORDOÑEZ²⁹ realizó un estudio cinético isoconversional a la descomposición térmica de la paja de caña de azúcar, implementando el método isoconversional de Friedman, obteniendo un valor de 149.71 [KJ/mol] para la energía de activación. Este modelo de reacción global infiere en errores debido a que los datos modelados son sobrestimados.

MARTIN-LARA³⁰ realizó un estudio cinético de la poda de olivo, haciendo una relación de los diferentes componentes de la biomasa, planteando cuatro reacciones independientes en paralelo, donde cada reacción corresponde a las

²⁹ RUEDA-ORDOÑEZ, Yesid; TANNOUS, Katia. Isoconversional kinetic study of the thermal decomposition of sugarcane straw for thermal conversion processes. EN: Bioresource Technology. Vol.,196. (Nov,2015); pg136-144

³⁰ MARTIN-LARA, M.A; BLÁZQUEZ, G; ZAMORA, M.C; CALERO, M. Kinetic modelling of torrefaction of olive tree pruning. EN: Applied Thermal Engineering. Vol., 113. (feb, 2017); pg 1410-1418

fracciones de humedad, celulosa, hemicelulosa y lignina. Este método, describe adecuadamente el comportamiento de descomposición térmica de la biomasa, siendo un buen método para ser implementado en nuevos estudios cinéticos de esta biomasa, obteniendo una energía de activación de 74.55, 151.65, 209.25 y 76.56 [KJ/mol] para la humedad, hemicelulosa, celulosa y lignina respectivamente.

En un estudio de descomposición térmica al residuo de semilla de guaraná por TG/DTG. REZENDE y otros³¹ identificaron dos etapas principales, la pirólisis oxidativa y la combustión, descritas por reacciones de primer orden y modelos de difusión bidimensional, respectivamente. Estas dos etapas fueron modeladas por el método de reacciones consecutivas, obteniendo energías de activación de 149.57 y 77.98 [KJ/mol] para la pirólisis oxidativa y la combustión, respectivamente.

2.2.6.2 Análisis termogravimétrico³²: La biomasa lignocelulósica, es una mezcla compleja de polímeros de carbohidratos conocidos como celulosa, hemicelulosa, lignina y pequeñas cantidades de otras sustancias como extractivos y cenizas, los cuales están contenidos en la pared celular de las plantas. El análisis termogravimétrico (TGA), es una técnica comúnmente utilizada para estudiar las reacciones de descomposición térmica de este tipo de materiales, determinando las características de la devolatilización y los parámetros cinéticos, tales como, la energía de activación y el factor pre-exponencial. También, es posible determinar la influencia de la temperatura y la velocidad de calentamiento en el desarrollo de las reacciones de descomposición térmica y los mecanismos de reacción.

En los procesos de termo-conversión, la información relativa a la distribución de los productos y el desarrollo cinético se obtiene, en general, por dos vías clásicas:

- A partir de la curva de pérdida de masa, o curva termogravimétrica.

³¹ REZENDE, Fernanda; TANNOS, Katia; RUEDA-ORDOÑEZ, Yesid. Combustion reaction kinetics of guarana seed residue applying isoconversional methods and consecutive reaction scheme. EN: Bioresource Technology. Vol., 219. (Nov, 2016). Pg 392-402

³² CUTIÑO, Enma; MEDINA, Margarita; ORTEGA, Giselle. Análisis termogravimétrico y térmico diferencial de diferentes biomásas vegetales. En: RTQ. Vol 31(may-ago,2011); p3

- A partir de la dinámica de formación de los productos en reactores de pirolisis a pequeña escala.

El análisis térmico, ha sido definido como un grupo de técnicas en la cual una propiedad de una muestra es monitoreada con relación al tiempo o temperatura, en una atmósfera específica, a un régimen programado de temperatura. En el análisis termogravimétrico, se registra la pérdida de peso de una muestra en la medida en que se incrementa la temperatura, hasta temperaturas de 1200°C, bajo condiciones controladas de velocidad de calentamiento y diferentes atmósferas de reacción. Obteniéndose por esta vía las curvas denominadas TG o curvas de termogravimetría y las curvas de análisis termogravimétrico diferencial (DTG, por sus siglas en idioma inglés).

3 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL CISCO DE CAFÉ

3.1 PREPARACIÓN DE LA BIOMASA.

Se seleccionó el cisco de café como la biomasa a estudiar debido a su gran abundancia en la zona Andina, además de su potencial energético como sustituto de los combustibles convencionales (e.g., carbón, gas, etc.). Para esto, se tomó una muestra de 30 kg de una pila de cascarilla, de una trilladora ubicada en el municipio de Girón, Santander (latitud N 7° 5' 3,772", longitud O 73° 9' 31,823").

Para la preparación de la muestra, se tomó como documento de referencia la práctica estándar para la preparación de biomasa para análisis compositivo (norma ASTM E1757-01³³). Se utilizó el método de prueba A, ideal para cantidades de masa superiores a 20g.

3.2 ANÁLISIS PRÓXIMO

Los análisis próximos corresponden a la determinación en porcentaje en masa de humedad, cenizas, material volátil y carbono fijo.

3.2.1 Humedad: El contenido de humedad se determinó utilizando como referencia el método de prueba para la determinación de sólidos totales en biomasa (Norma ASTM E1756-08³⁴). Este procedimiento se utiliza para ajustar la masa de la biomasa de modo que todos los resultados analíticos se puedan informar sin humedad.

³³ ASTM E1757-01. Práctica estándar para la preparación de biomasa para análisis compositivo. [en línea]. (aprobada 2015). [consultado: 15 de octubre de 2018]. Disponible en internet: https://compass.astm.org/EDIT/html_annot.cgi?E1757

³⁴ ASTM E1756 – 08. Método de prueba estándar para la determinación de sólidos totales en biomasa. [en línea]. (aprobada 2015). [consultada: 15 de octubre de 2018] disponible en internet: [https://compass.astm.org/EDIT/html_annot.cgi?E1756+08\(2015\)](https://compass.astm.org/EDIT/html_annot.cgi?E1756+08(2015))

Para la determinación de la humedad se utilizó la ecuación **3.1** donde w , m_i y m_f son el porcentaje de humedad, la masa inicial y masa final (masa libre de humedad), respectivamente.

$$w = \frac{m_i - m_f}{m_i} * 100 \quad (3.1)$$

Análisis de resultados:

En la **tabla 4** se presentan los datos de la masa inicial de la muestra, masa después de 18 horas, masa de las repeticiones, el porcentaje de humedad de cada muestra y la humedad promedio del cisco. El porcentaje de humedad promedio del cisco fue de 9,1739%. En la muestra #2 se presentaron valores negativos en la variación de la masa, esto se debe a que, en los desplazamientos para el pesaje, la biomasa posiblemente absorbió humedad del ambiente.

Tabla 4 Humedad de la cascarilla.

Muestra #	Peso inicial [g]	Peso después 18h [g]	Numero de repeticiones						% Humedad(w)
			#1 [g]	Variación [mg]	#2 [g]	Variación [mg]	#3 [g]	Variación [mg]	
1	0,5003	0,4650	0,4556	9,4000	0,4540	1,6	0,4537	0,3	9,3144
2	0,4997	0,4602	0,4564	3,8000	0,4548	1,6	0,4549	-0,1	8,9654
3	0,4999	0,4583	0,4558	2,5000	0,4538	2	0,4537	0,1	9,2418
Promedio									9,1739

3.2.2 Cenizas: La ceniza es el material que queda después de que se realiza una combustión completa de la biomasa, está compuesta principalmente por sustancias

inorgánicas no combustibles, tales como sales minerales. Para el estudio se tomó como guía el método de prueba estándar para cenizas en biomasa (Norma ASTM E1755-01³⁵). La cual define la ceniza como el residuo inorgánico que queda después de la ignición a 575±25°C, siendo una medida aproximada del contenido de minerales y materia inorgánica en la biomasa.

El cálculo de ceniza se realizó en base seca y se utilizó la ecuación **3.2** para el cálculo de esta, donde ash , m_{ash} , m_{cont} y m_{od} son el porcentaje de ceniza, la masa de ceniza más el crisol, la masa del crisol, y la masa inicial de la muestra más el crisol, respectivamente.

$$ash = \left[\frac{m_{ash} - m_{cont}}{m_{od} - m_{cont}} \right] * 100 \quad (3.2)$$

Análisis de resultados:

En la **tabla 5**, se muestran los datos tabulados de la masa inicial de la muestra seca, la cantidad de ceniza, el porcentaje de ceniza en base seca y en base húmeda. Se determinó que la cantidad de ceniza promedio para el cisco de café en base húmeda es de 1,8269% y en base seca de 2,0114%.

Tabla 5 Contenido de ceniza

Muestra #	Peso crisol [g]	Peso crisol más muestra [g]	Masa de muestra [g]	Peso después de 6h [g]	Cantidad de ceniza [g]	% de ceniza (ash)*	% de ceniza (ash)**
1	29,2909	29,9906	0,6997	29,3041	0,0132	1,886	2,077
2	30,3455	30,9519	0,6064	30,3566	0,0111	1,830	2,015
3	23,6396	24,2406	0,601	23,6502	0,0106	1,763	1,941
Promedio						1,826	2,011

* % de ceniza en base húmeda.

³⁵ ASTM E1755-01. Método de prueba estándar para cenizas en biomasa. [En línea]. (aprobada en 2015). [consultada: 15 de octubre de 2018]. Disponible en internet: [https://compass.astm.org/EDIT/html_annot.cgi?E1755+01\(2015\)](https://compass.astm.org/EDIT/html_annot.cgi?E1755+01(2015))

**% de ceniza en base seca.

3.2.3 Volátiles: Los materiales volátiles son los desprendimientos gaseosos de la biomasa durante el calentamiento. Los constituyentes gaseosos son principalmente agua, hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano, entre otros. Para la caracterización del cisco, se utilizó el método de prueba estándar para materia volátil en el análisis de combustible de madera molida (Norma ASTM E872-82³⁶). La materia volátil se determina estableciendo la pérdida de masa resultante del calentamiento del material.

Para la determinación del porcentaje de materia volátil se utilizó la ecuación **3.3** donde W_c , W_i , W_f , y V_t son la masa del crisol más la tapa, la masa inicial de la muestra con el recipiente, la masa final de la muestra con el recipiente y el porcentaje de materia volátil, respectivamente.

$$V_t = \frac{W_i - W_f}{W_i - W_c} * 100 \quad (3.3)$$

Análisis de resultados:

En la **tabla 6**, se tabularon las masas de los crisoles, la masa inicial y final de la muestra y el porcentaje de volátiles. Se obtuvo un promedio de 75,0642% de material volátil, siendo este un valor similar a los encontrados en la literatura.

3.2.4 Carbón fijo: El carbón fijo es la parte que no es volátil y se quema en estado sólido. Este se determina como la diferencia de la biomasa inicial y el porcentaje de humedad, cenizas y materia volátil. Mediante la ecuación **3.4** Se determina el porcentaje de carbón fijo, donde C_f , w , V_t y ash son el porcentaje de carbón fijo, humedad, materia volátil y ceniza.

$$C_f = 100 - (w + V_t + ash) \quad (3.4)$$

³⁶ ASTM E872-82. Método de prueba estándar para materia volátil en el análisis de combustible de madera particulada. [en línea]. (aprobada en 2013). [consultada: 15 de octubre de 2018]. Disponible en internet: [https://compass.astm.org/EDIT/html_annot.cgi?E872+82\(2013\)](https://compass.astm.org/EDIT/html_annot.cgi?E872+82(2013))

$$C_f = 100 - (9.1739 + 1.8269 + 75.0642)$$

$$C_f = 13,935 \%$$

Para la biomasa estudiada se encontró un porcentaje de carbón fijo de 13,935, valor cercano a los encontrados en la literatura para diferentes biomásas.

Tabla 6 Materia volátil.

# Muestra	Peso crisol más tapa [g]	Peso recipiente más muestras [g]	Masa muestra [g]	Masa después de la muestra [g]	Masa del carbonizado [g]	% de materia volátil
1	39,7554	40,2569	0,5015	39,8368	0,0814	74,7686
2	41,6014	42,1427	0,5413	41,6808	0,0794	76,3316
3	41,2262	41,7177	0,4915	41,3093	0,0831	74,0925
					Promedio	75,0642

3.3 PODER CALORÍFICO

Conocer el valor del poder calorífico de una biomasa es indispensable para realizar la valorización energética de esta y el rendimiento que proporcionaría.

Cengel³⁷ define el poder calorífico como el calor liberado cuando un combustible se quema por completo en un proceso de flujo estacionario. La ecuación **3.5** relaciona el poder calorífico inferior con el superior, donde m es la masa de agua en los productos por unidad de masa del combustible, y h_{fg} es la entalpía de vaporización del agua.

$$PCS = PCI + (mh_{fg})_{H_2O} \quad (3.5)$$

³⁷ CENGEL, Yunes; BOLES, Michael. Termodinámica, reacciones químicas. 7 ed. México: MCGraw-Hill. 2012. 784p.

La combustión del hidrógeno contenido en la biomasa produce vapor de agua, el cual, en la bomba calorimétrica se condensa desprendiendo calor, debido a que los gases de combustión se enfrían hasta las condiciones iniciales. El calor determinado por la bomba es la suma del calor del combustible más el calor de condensación del vapor de agua formado en la combustión. La suma de los dos calores es el PCS. La energía contenida en la biomasa se determina dentro del calorímetro adiabático, igualando las temperatura interna y externa durante la combustión, siendo el calor interno el aprovechable, ya que no hay fuga en la bomba.

Según BUDI, Alicia³⁸ los productos de combustión no pueden ser enfriados hasta las condiciones ambientales, por tanto, no se puede aprovechar el calor de condensación del vapor del agua formado en la combustión. Por lo cual, es necesario definir el PCI como el poder calorífico que se desarrolla en los procesos de combustión real, debido a que todos los productos de la combustión se encuentran en fase gaseosa.

Para la caracterización de la biomasa se determinó el poder calorífico del cisco de café utilizando una bomba calorimétrica Parr 6200 (**fotografía 1**) ubicada en el parque tecnológico Guatiguará.

³⁸ BUDI, Alicia. Estimación del potencial energético de la biomasa residual agrícola y análisis de aprovechamiento en los municipios de la comarca del alto Palancia. Castellón de la plana, 2016, 46 pg. Máster en eficiencia energética y sostenibilidad. Universidad Jaume I.

Fotografía 1 Bomba calorimétrica isoperibolico



Equipos y materiales utilizados para el estudio del poder calorífico fueron:

- Bomba calorimétrica parr 6200.
- Sistema de llenado de O_2 .
- Sistema de control de la operación de análisis.
- Sistema de calentamiento del agua.
- Prensa de pastilla CAVER modelo # 3912.
- Impresora.
- Balanza analítica SHIMAOZU modelo ATY224 con una precisión de 0.1 mg.
- Molino de cuchillas ELITE cuisine.
- Hilo de ignición.
- Caja Petri

Análisis de resultados:

En la **tabla 7**, se tabularon los datos del tamaño de partícula, peso de la pastilla, cantidad de ácido benzoico utilizado y el poder calorífico. No se notaron diferencias

significativas de las tres pruebas asegurando una buena repetitividad. Para el cisco de café se obtuvo un poder calorífico promedio de 17,6718 [MJ/Kg] el cual se asemeja a valores encontrados para cisco de café en la literatura, ver **tabla 12**

Tabla 7 Peso por muestra y poder calorífico del cisco de café

# de prueba	Tamaño de la partícula	Masa muestra (pastilla) [g]	Masa acido benzoico [g]	Poder calorífico [MJ/Kg]
7	180 µm	0,9925	0,1998	17,6354
8	180 µm	0,9962	0,2024	17,5308
9	180 µm	1,0485	0,2026	17,8493
Promedio				17,6718

3.4 ANÁLISIS ÚLTIMO.

El análisis último proporciona información acerca de los elementos que componen la biomasa, tales como el carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre. Este análisis se utiliza para hallar la fórmula química, poder calorífico, así como determinar los requerimientos de aire para la combustión y ayuda a determinar el uso limpio y eficiente para las biomásas. Para el presente trabajo se utilizaron dos métodos para la determinación de la composición elemental del cisco.

PARIKH, Jigsha et al.³⁹ propusieron un método para la determinación de una correlación general, basada en el análisis próximo, con 200 puntos de datos de diferentes biomásas obtenidas en la literatura. También, establecieron que el contenido de carbono, hidrógeno y oxígeno son una función del porcentaje de peso

³⁹ PARIKH, Jigsha; CHANNIWALA, S.A; GHOSAL, G.K. A correlation for calculating elemental composition from proximate analysis of biomass materials [en línea]. En: FUEL. Vol., 86, (2017). Pag 1710-1719. [consultado: 24 de octubre de 2018]. Disponible en internet: https://www.researchgate.net/publication/244067708_A_correlation_for_calculating_elemental_composition_from_proximate_analysis_of_biomass_materials

en base seca de carbón fijo(C_f^*) y materia volátil (V_t^*). Las ecuaciones **3.6**, **3.7** y **3.8** se utilizan para el cálculo del análisis último, donde C , H , O , C_f^* y V_t^* son el contenido de carbono, hidrógeno, oxígeno, carbón fijo en base seca y la materia volátil en base seca, respectivamente.

$$C = 0.637C_f^* + 0.455 V_t^* \quad (3.6)$$

$$H = 0.052C_f^* + 0.062 V_t^* \quad (3.7)$$

$$O = 0.304C_f^* + 0.476 V_t^* \quad (3.8)$$

La determinación experimental del análisis elemental CHN se realizó mediante combustión de la muestra en oxígeno de alta pureza en el laboratorio de ingeniería metalúrgica, de la universidad industrial de Santander. El contenido de hidrógeno y carbón se realizó mediante detectores de absorción de radiación infrarroja, el contenido de nitrógeno mediante un detector de conductividad térmica y el contenido de oxígeno se halló por diferencia. La cantidad de azufre se desprecia, debido a que en la biomasa su presencia es mínima.

Para las pruebas se utilizó el equipo SDCHN435 Carbon Hydrogen & Nitrogen Analyzer marca SUNDY. La norma ASTM D5373—16⁴⁰ (Standard Test Methods for Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Analysis Samples of Coal and Carbon in Analysis Samples of Coal and Coke) se utilizó como referencia para el análisis.

La muestra analizada fue preparada de acuerdo al numeral **3.1**. y se seleccionó un tamaño de partícula $>180 \mu\text{m}$. También, fue necesario la eliminación de la humedad, dado que, el análisis se debe realizar en base seca.

El contenido de materia volátil, carbón fijo y ceniza en base seca, para el análisis por medio de las correlaciones, son 82,6461, 15,3425 y 2,0114%, respectivamente.

⁴⁰ ASTM D5373-16. Standard Test Methods for Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Analysis Samples of Coal and Carbon in Analysis Samples of Coal and Coke. [en línea]. (última revisión 2016). [consultada: 18 de enero de 2019]. Disponible en internet: https://compass.astm.org/EDIT/html_annot.cgi?D5373+16#fn00001

En la **tabla 8**, se presentan los datos del análisis último en base seca para el cisco de café por medio de las correlaciones teóricas y resultados experimentales, donde se observa una diferencia de 1,98 % de C, -0,11% de H y -3,91% O de análisis teórico con respecto al experimental, siendo los dos análisis válidos.

Tabla 8 Análisis último

Método empelado	Análisis último (base seca)			
	%C	%H	%O	%N
PARIHH, Jigisha et al	47,38	5,92	44,00	--
Experimental	45,40	6,03	47,91	0,67

3.5 COMPARACIÓN CON DATOS DE LA LITERATURA.

En las **tablas 9 y 10** se hace un comparativo de las características fisicoquímicas del cisco de café y otras biomásas. Los diferentes autores realizaron estudios en los cuales encontraron, con ayuda de la caracterización fisicoquímica, parámetros que permitieron la caracterización y optimización energética, y su potencial para la utilización como sustituto de los combustibles convencionales. RODRIGUEZ & GORDILLO⁴¹ realizaron un estudio de la gasificación adiabática de cascarilla de café utilizando termogravimetría (TG), usando mezclas de aire y vapor para la oxidación parcial, planteando un modelado cinético para la pirolisis de la biomasa, y hallando la energía de activación. En el estudio de las características fisicoquímicas de la cascarilla de café, el autor encontró que esta tiene un poder calorífico de 17.671 MJ/Hg.

COUTO, Nuno et al⁴² desarrolló un modelo computacional bidimensional para describir el proceso de gasificación de biomasa en un reactor de lecho fluidizado

⁴¹ RODRIGUEZ, Catalina; GORDILLO, Gerardo. Adiabatic Gasification and Pyrolysis of Coffee Husk Using Air-Steam for Partial Oxidation. EN: Journal of Combustion. Vol., 14, (abr, 2011), pag 9

⁴² COUTO, Nuno; SILVA, Valter; MONTEIRO, Eliseu; BRITO, P.SD; ROUBOA, Abel. Experimental and Numerical Analysis of Coffee Husks Biomass Gasification in a Fluidized Bed Reactor. EN: Energy Procedia. Vol.,36 (2013), pag 591-595

usando cascarilla de café en la prueba experimental los autores probaron tasas de ingreso al gasificador de 40 y 63 kg/h de cascarilla de café, con el fin de estudiar la composición del gas de síntesis en función de la composición de la materia prima.

KORE, Sileshi et al⁴³ centran la investigación en el estudio experimental de cascarilla de café en un gasificador de lecho fluidizado burbujeante, donde los parámetros que se investigaron fueron la composición del gas de síntesis y el contenido de alquitrán. En este estudio, los autores consideran que la cascarilla de café es un buen material para la producción de energía utilizando un gasificador de lecho fluidizado burbujeante.

BRAZ & CRNKOVIC⁴⁴ realizaron la caracterización fisicoquímica de 6 diferentes biomásas lignocelulósicas encontradas abundantemente en Brasil, las características fueron evaluadas mediante el análisis elemental, la calorimetría y la termogravimetría. También, plantearon un modelo matemático que predijo los parámetros cinéticos de la descomposición térmica de cada material en atmósfera inerte.

En el análisis último realizado en el presente trabajo y por los diferentes autores se encontró que el contenido de carbón en el cisco varió desde 41,1 hasta 48,09%, el contenido de hidrógeno varió en un rango de 5,02 a 6,77%, el contenido de oxígeno varió entre 33,39 y 49,1%, el contenido de nitrógeno estuvo en el rango de 0,43 a 1,69%, y el porcentaje de azufre en la biomasa varió entre 0,09 y 5,5%. Por tal razón, el análisis realizado concuerda con los realizados por otros autores. Cabe aclarar, que el contenido de cada especie en la biomasa depende de la región

⁴³ KORE, Sileshi; ASSEFA, Ababayhu; MATTHIAS, Mayerhofer; SPLIETHOFF, Hartmut. Steam Gasification of Coffee Husk in Bubbling Fluidized Bed Gasifier. EN: BIONATURE 2013 : The Fourth International Conference on Bioenvironment, Biodiversity and Renewable Energies. [consultado: 21 de octubre de 2018]. Disponible en internet: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.686.9913&rep=rep1&type=pdf>

⁴⁴ BRAZ, Carlos Eduardo; CRNKOVIC, Paula M: Physical – Chemical Characterization of Biomass Samples for Application in Pyrolysis Process[en línea]. En: CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS. 2014, Vol. 37, p. 523-528. ISBN 978-88-95608-28-0. [Consultado: 21 de octubre de 2018]. Disponible en internet: <https://uao.libguides.com/c.php?g=529806&p=4412778>

geográfica en la cual se produjo la biomasa y la especie. La cascarilla de café tiene una composición elemental cercana a la de la caña de azúcar y el aserrín de pino.

En el análisis próximo presentado en la **tabla 10**, los porcentajes de ceniza variaron de 0,68 y 6,99% siendo el encontrado en nuestro trabajo de 1,83%. El contenido de humedad varió de 7,22 a 25,3%, el porcentaje de materia volátil está en el rango de 72,3 y 76,6% y el porcentaje de carbón fijo varió de 13,93 a 20,71% siendo para nuestro trabajo de 13,93%.

Al igual de que el análisis elemental, el contenido de ceniza, materia volátil y carbón fijo varían con la región geográfica y la especie. Estos valores concuerdan con los valores hallados en el presente trabajo.

Tabla 9 Comparación de la composición elemental del presente trabajo con datos de la literatura

		Composición elemental				
Referencia	Biomasa	% C	% H	% O	% N	%S
Nuestro trabajo	Cascarilla de café**	45,40	6,03	47,91	0,67	
	Cascarilla de café*	47,37	5,92	44,00	-	-
Rodriguez & Gordillo	Cascarilla de café	46,51	6,77	46,2	0,43	0,09
Couto, Nuno et al.	Cascarilla de café	41,1	5,6	49,1	5,2	-
Kore, Assefa et al.	Cascarilla de café	48,09	5,24	33,39	1,69	5,5
Braz & crnkovic	Cascarilla de café	43,13	5,02	32,78	1,55	0,67
	Semilla de tucuman	48,83	6,12	32,2	0,88	-
	Caña de azúcar	45,05	5,57	37,91	0,25	-
	Cáscara de maní	41,52	7,43	27,96	2,12	0,6
	Cáscara de arroz	31,47	6,67	23,03	1,04	0,5
	Aserrín de pino	45,95	7,47	34,2	0,32	0,57

** Método experimental.

*Correlación de PARIHH, Jigisha et al.

El poder calorífico de la cascarilla de café promedio para los cuatro referentes es de 18,211 MJ/Kg y el hallado fue de 17,671 MJ/kg, variando solo 3,05% con los referentes de la cascarilla y 1,34% con otras biomásas. El poder calorífico del cisco de café se asemeja al de la caña de azúcar y el aserrín de pino.

Tabla 10 Comparación del análisis próximo y poder calorífico del presente trabajo con datos encontrados en la literatura

Referencia	Biomasa	Análisis próximo				Poder calorífico [MJ/Kg]
		% cenizas	% humedad	% carbón fijo	% materia volátil	
Nuestro trabajo	cascarilla de café	1,8269	9,1739	13,935	75,0642	17,671
Rodríguez & Gordillo	cascarilla de café	0,68	7,22	15,22	76,6	17,954
Couto, Nuno et al.	cascarilla de café	-	25,3	-	-	20,9
Kore, Assefa, Matthias, & spliethoff	cascarilla de café	6,99	8,36	20,71	72,3	17,2
Braz & crnkovic	cascarilla de café	7,4	8,44	82,54*		16,79
	semilla de tucuman	5,97	6,08	88,18*		20,77
	caña de azúcar	3,21	6,95	89,82*		17,46
	cáscara de maní	12,8	-	79,1*		16,52
	cáscara de arroz	29,53	8,19	61,68*		15,39
	aserrín de pino	4,71	6,9	88,37*		17,03

* Contenido de materia volátil y carbón fijo

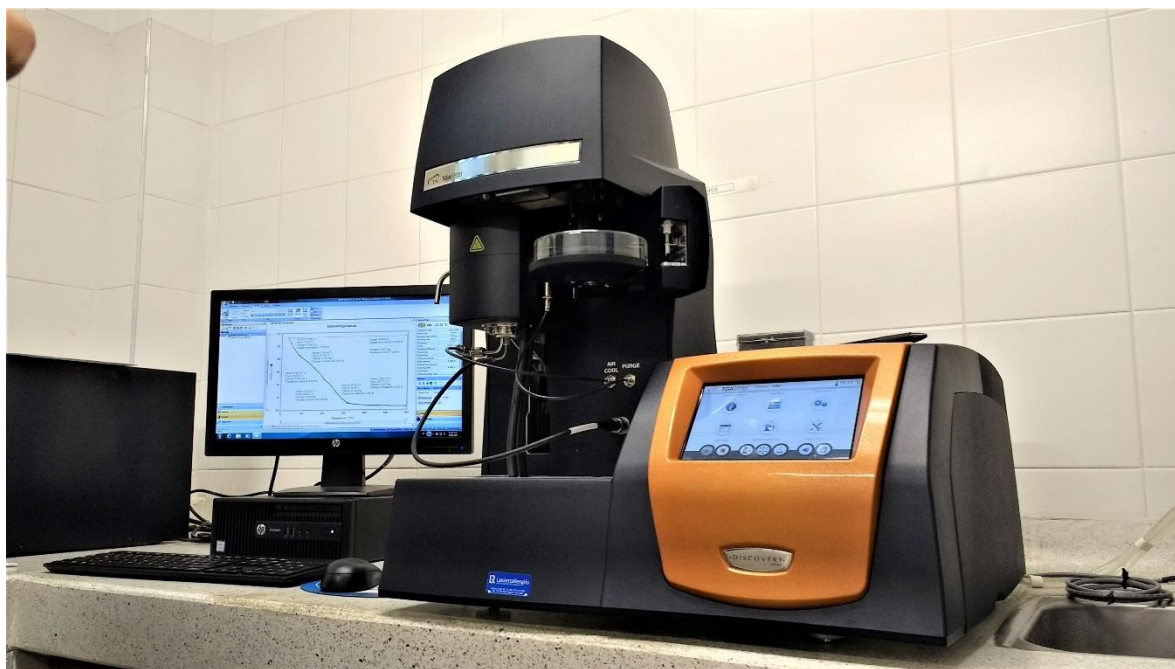
4 ESTUDIO CINÉTICO DE LA REACCIÓN

4.1 SECCIÓN EXPERIMENTAL

4.1.1 Procedimiento experimental: El análisis de la descomposición térmica de la biomasa (cisco de café) se llevó a cabo utilizando un analizador termogravimétrico marca TA Instruments, modelo TG 5500, fabricado en Inglaterra, ubicado en la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander, en el laboratorio de calorimetría y termogravimetría.

La pérdida de masa de la muestra se midió desde temperatura ambiente (25°C) utilizando tres diferentes velocidades de calentamiento 2,5 °C/min, 5 °C/min, y 10 °C/min. La pérdida de masa de la muestra se midió cada 5 segundos o 12 toma de datos / min.

Fotografía 2 Analizador termogravimétrico TG 5500.



Fuente: Laboratorio de Ingeniería Química - UIS

El equipo de termogravimetría permite la realización de experimentos en atmósfera inerte (N_2), o en presencia de un agente de reacción (aire sintético, o, CO_2). El flujo se mantiene constante para todos los experimentos en 50ml/min ($p = 101,325$ kPa, 20 °C).

Para garantizar la precisión en los resultados antes de cada experimento las muestras fueron trituradas y tamizadas de acuerdo al numeral **3.1**, obteniendo así un tamaño de grano entre 250 y 100 μm , con el fin de evitar fenómenos de transferencia de calor y masa. Cada muestra contiene una masa inicial de 10 miligramos aproximadamente, la cual se acomodó de forma uniforme en el crisol del analizador termogravimétrico evitando la aglomeración de las partículas, permitiendo uniformidad de condiciones en la muestra.

El analizador termogravimétrico se evacuó con una bomba de vacío mediante un flujo de gas inerte (N_2), siguiendo las normas para formulación de experimentos por análisis termogravimétricos.

Para los análisis termogravimétricos de gasificación de cisco de café desarrollados en este trabajo se establece un programa de calentamiento en el controlador de temperatura para cada muestra, de tal manera, que se obtiene un perfil de operación del equipo, presentado en la **Figura 3**.

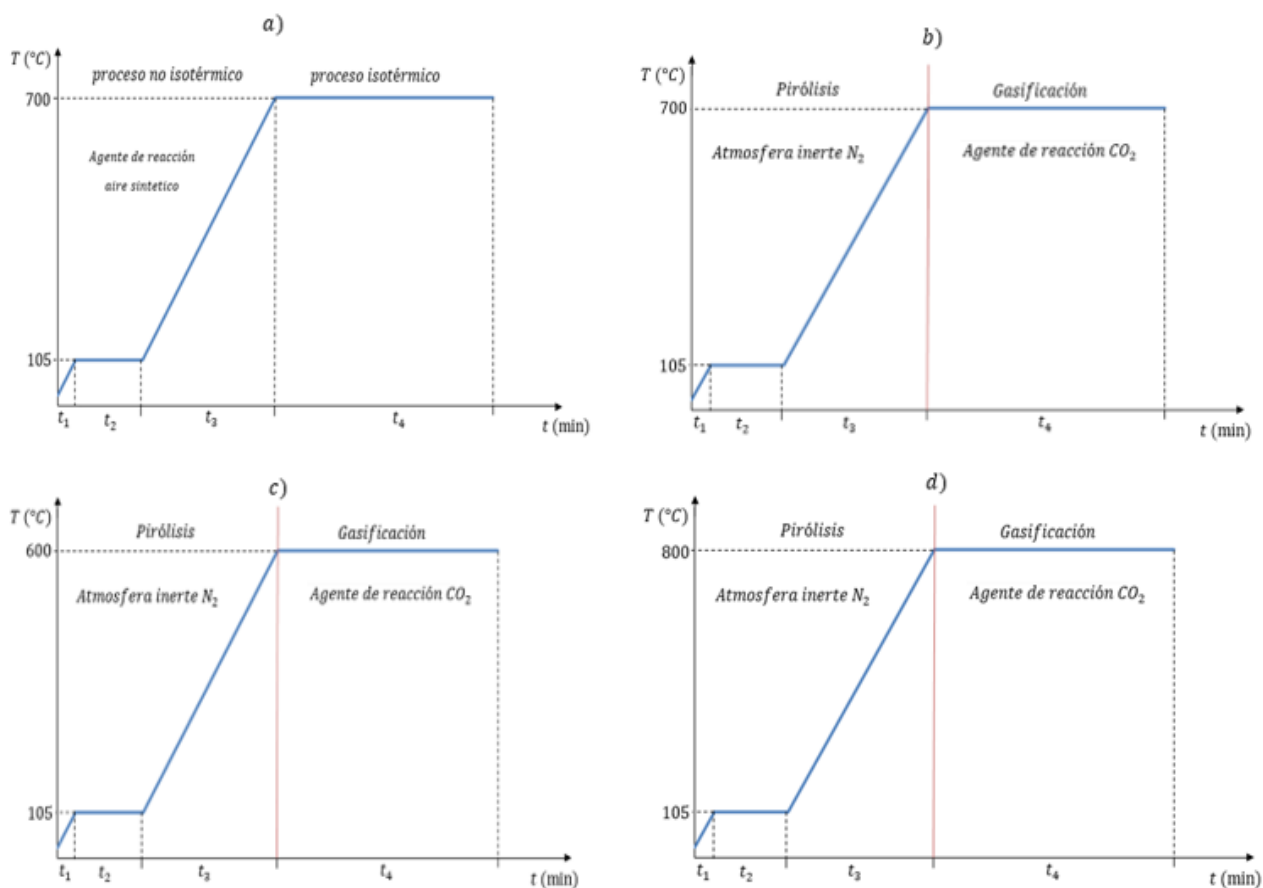
En cada experimento se incluyó una etapa de secado a $105^\circ C$ por un periodo de tiempo de 60 min. Después del secado, se programó una rampa no isotérmica, donde las muestras se llevan desde la temperatura de secado hasta la temperatura de $700^\circ C$, en este punto se mantiene a temperatura constante hasta el final de la prueba.

Para el caso de la Figura **3(a)**, el proceso de calentamiento de la biomasa se hace en una atmósfera de aire sintético (marca Linde $20\%O_2$, $80\%N_2$) para las tres velocidades de calentamiento.

La prueba de la Figura **3(b)**, la biomasa se calienta en atmósfera inerte (N_2) hasta alcanzar los $700^\circ C$ para las tres velocidades de calentamiento, posteriormente se

cambia por un flujo de dióxido de carbono (CO_2) y se mantiene a temperatura constante hasta finalizar la prueba.

Figura 3 Programas de calentamiento para pruebas de termogravimetría.



En la Figura 3(c), y la Figura 3(d), la biomasa se calienta en atmósfera inerte (N_2) hasta alcanzar los 600°C y 800°C, respectivamente, a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, posteriormente se cambia por un flujo de dióxido de carbono (CO_2) y se mantiene a temperatura constante hasta finalizar la prueba.

Con el objetivo de poder comparar las pruebas y generar una discusión sobre los resultados, todas las pruebas de termogravimetría demoraron un tiempo total de seis horas y 30 minutos (6h:30min), en la **tabla 11**, se describe el plan experimental propuesto.

Tabla 11 Plan experimental para pruebas de termogravimetría de cisco de café.

Experimento	$\beta \left[\frac{^{\circ}C}{min} \right]$	t_1 [min]	t_2 [min]	t_3 [min]	t_4 [min]	t_{total} [min]	Atmósfera
<i>csc – a – 2,5</i>	2,5	32	60	238	60	390	<i>Aire</i>
<i>csc – a – 5</i>	5	16	60	119	195	390	<i>Aire</i>
<i>csc – a – 10</i>	10	8	60	59	263	390	<i>Aire</i>
<i>csc – b – 2,5</i>	2,5	32	60	238	60	390	<i>N₂ – CO₂</i>
<i>csc – b – 5</i>	5	16	60	119	195	390	<i>N₂ – CO₂</i>
<i>csc – b – 10</i>	10	8	60	59	263	390	<i>N₂ – CO₂</i>
<i>csc – c – 600</i>	5	16	60	99	215	390	<i>N₂ – CO₂</i>
<i>csc – d – 800</i>	5	16	60	139	175	390	<i>N₂ – CO₂</i>

Análisis de resultados:

El procesamiento de los datos tiene como objetivo comparar cuantitativamente los datos generados en el plan experimental con una expresión matemática que describa el comportamiento de las curvas de descomposición térmica (TGA) y su derivada (DTG).

Para lograr esto, las curvas (TGA) y (DTG) se normalizaron utilizando las ecuaciones (4.1) y (4.2), respectivamente, en las que ***mi*** es la masa inicial expresada en miligramos (*mg*), ***m*** es la masa en el tiempo (***t***) y ***w*** es la masa normalizada. En la ecuación (4.2) ***dm/dt*** representa el DTG experimental en miligramos sobre segundos (*mg/s*), y ***dw / dt*** es el DTG normalizado.

$$w = \frac{m_t}{m_0} \quad (4.1)$$

$$\frac{dw}{dt} = \frac{dm}{dt} \left(\frac{1}{m_i} \right) \quad (4.2)$$

La ecuación **(4.3)** determina la conversión experimental (α_{exp}), que representa la cantidad de masa que reacciona para convertirse en gas en el rango de descomposición seleccionado. La ecuación **(4.4)** determina la derivada de la conversión experimental $(d\alpha / dt)_{exp}$, que representa la velocidad con la que ocurren las reacciones, donde w_0 es la masa normalizada inicial, w es la masa normalizada a cualquier temperatura (T), y w_f es la masa normalizada final.

$$\alpha_{exp} = \frac{w_0 - w}{w_0 - w_f} \quad (4.3)$$

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{exp} = -\frac{dw}{dt} \left(\frac{1}{w_0 - w_f}\right) \quad (4.4)$$

Para determinar la velocidad de conversión teórica utilizamos la ley de Arrhenius descrita en la ecuación **(4.5)**; donde E , es la energía de activación (kJ/mol), R es la constante universal de los gases ($8,314 J/mol K$), A es el factor pre-exponencial o factor de frecuencia (s^{-1}), T es la temperatura absoluta (K), β es la velocidad de calentamiento, y $f(\alpha)$ es la función de conversión, que depende de la conversión (α), el orden de la reacción (n), y la concentración de sus componentes reactivos de acuerdo al modelo de reacción propuesto en este trabajo.

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = A \cdot [f(\alpha)] \cdot \left[\exp\left(\frac{-E}{R \cdot T}\right)\right] \quad (4.5)$$

Para el procesamiento de los datos se utilizó el software de cálculo Microsoft Office 365 ProPlus Excel (versión 1808).

4.1.2 Resultados de los experimentos en atmósfera de aire sintético: Las siguientes figuras presentan las curvas de la variación de la masa normalizada con respecto a la temperatura w *vs* T , obtenidas de las pruebas de termogravimetría con su respectiva derivada normalizada (dw / dt) *VS* T .

En la descomposición térmica del cisco de café en atmósfera oxidante se observan tres principales etapas del proceso: secado, liberación de volátiles y combustión de carbono fijo.

La **figura 4** y la **figura 5** representa las curvas TGA y DTG respectivamente del experimento **CSC-a** desarrollado en una atmósfera de aire sintético a velocidades de calentamiento 2,5 °C/min, 5 °C/min, y 10 °C/min.

Figura 4 TGA, Descomposición térmica de la masa normalizada del cisco de café en atmósfera de aire sintético.

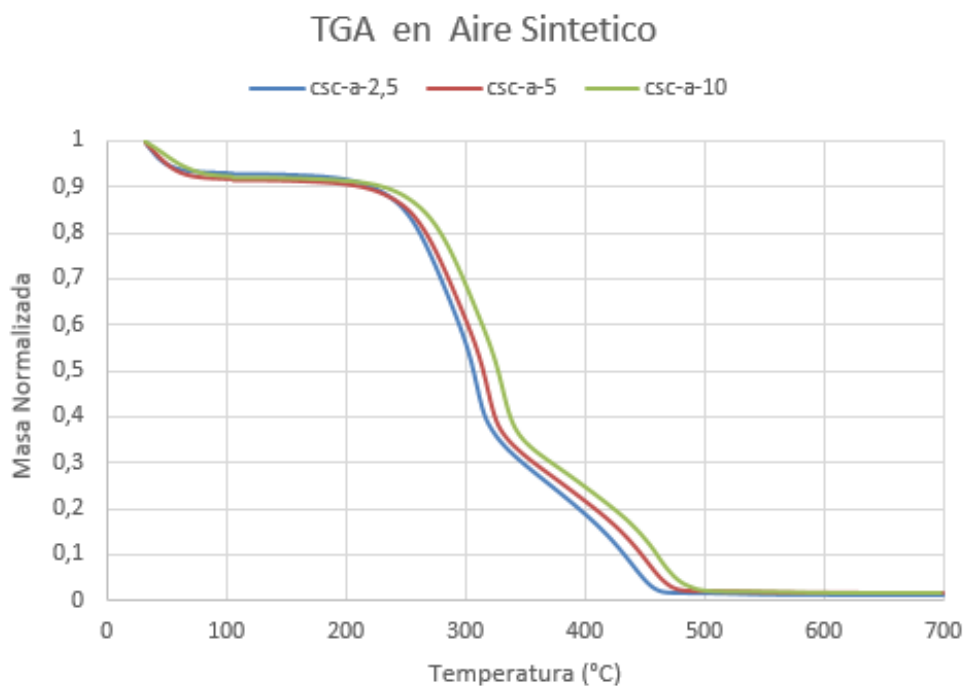
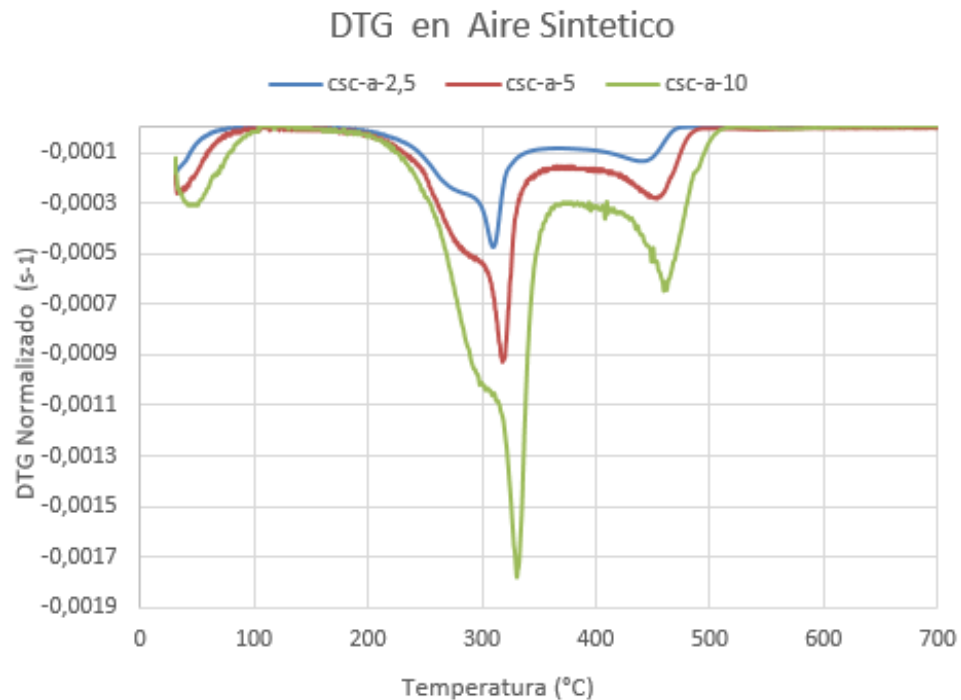


Figura 5 DTG. Derivada de la descomposición térmica de la masa normalizada del cisco de café en atmósfera de aire sintético.



Secado: Este proceso es descrito por la curva TGA entre el rango de temperatura ambiente y los 150 °C, donde la pérdida en masa es de 7,58%, 8,8% y 8,28% para las velocidades de calentamiento 2,5 °C/min, 5 °C/min, y 10 °C/min, respectivamente, lo que corresponde a la humedad contenida en la biomasa, en el rango de 150 a 200 °C la pérdida de masa es casi despreciable, menor al 1%, la curva DTG ratifica lo descrito mostrando picos entre la temperatura ambiente y los 100°C, estos picos indican una alta velocidad de reacción y la mayor pérdida de masa del proceso de secado.

Liberación de volátiles: Ocupa el rango entre los 200°C y 400°C, donde la pérdida en masa es de 72,49%, 68,58% y 66,55% para velocidades de calentamiento 2,5 °C/min, 5 °C/min, y 10 °C/min, respectivamente, la biomasa libera sus principales componentes, en el caso del cisco de café libera su contenido de hemicelulosa, celulosa y lignina, dejando el carbón fijo para el siguiente proceso.

Como se muestra en el DTG en este rango de temperatura se presentan los mayores picos, por lo cual, la velocidad de reacción es mayor generando una mayor pérdida de masa, generando picos máximos a temperatura de 305°C, 320°C y 330°C para velocidades de calentamiento 2,5 °C/min, 5 °C/min, y 10 °C/min respectivamente, también es apreciable que a una mayor velocidad de calentamiento se obtiene una mayor velocidad de reacción.

Oxidación del carbono fijo: Esta última etapa ocurre entre los 400°C y los 500°C, en este rango de temperatura el carbón se oxida en presencia del oxígeno generando una combustión y liberando CO_2 , la pérdida en masa es de 17,57%, 19,92% y 22,95% para las velocidades de calentamiento de 2,5 °C/min, 5 °C/min, y 10 °C/min, respectivamente, a una mayor velocidad de calentamiento se obtuvo mayor contenido de carbono fijo.

La DTG muestra un pico entre las temperaturas de 445°C y 455°C, donde se presenta la mayor velocidad de reacción del carbonizado, después de los 500°C todo el carbón ha reaccionado por lo que no se aprecia ningún cambio de masa significativo, el producto restante muestra el contenido en cenizas de la biomasa, el cual fue de 1,38%, 1,91%, y 1,53% para las velocidades de calentamiento de 2,5 °C/min, 5 °C/min, y 10 °C/min, respectivamente.

4.1.2.1 Modelo cinético: Para la elaboración del modelo cinético se empleó el método de reacciones paralelas independientes. Este método se basa, en que la velocidad de conversión teórica de la biomasa está representada por la velocidad de conversión de los pseudocomponentes que la constituyen multiplicado por la fracción de cada pseudocomponente presente en la biomasa. Los datos se toman desde los 125°C para no tener en cuenta la pérdida de masa por humedad.

Utilizando la ecuación (4.6), se obtiene la velocidad de reacción teórica de la biomasa, y la ecuación (4.7), la velocidad de reacción de cada pseudocomponente,

donde la energía de activación, el factor frecuencia, y el orden de la reacción, es propio de cada pseudocomponente.

En cada pseudocomponente se aplicó el modelo de reacción de primer orden donde $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ para $n = 1$.

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = HC \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{HC} + C \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_C + L \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_L + Cf \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{Cf} \quad (4.6)$$

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_i = A_i(1-\alpha)^{n_i} \exp\left(\frac{-E_i}{R \cdot T}\right) \quad (4.7)$$

La conversión teórica de la biomasa, es la suma de la conversión teórica de cada pseudocomponente multiplicado por sus fracciones correspondientes, ecuación **(4.8)**, y cada conversión teórica se obtuvo por el método de Runge-Kutta, ecuación **(4.9)**.

$$(\alpha_{teorico}) = HC(\alpha_{HC}) + C(\alpha_C) + L(\alpha_L) + Cf(\alpha_{CF}) \quad (4.8)$$

$$\alpha_i = \alpha_0 + \frac{P}{6}(K_1 + 2K_2 + 2K_3 + K_4) \quad (4.9)$$

$$K_1 = A_i(1-\alpha)^{n_i} \exp\left(\frac{-E_i}{R \cdot T_i}\right)$$

$$K_2 = A_i \left(1 - \left(\alpha + \frac{K_1}{2}\right)\right)^{n_i} \exp\left(\frac{-E_i}{R \cdot \frac{T_i + T_{i+1}}{2}}\right)$$

$$K_3 = A_i \left(1 - \left(\alpha + \frac{K_2}{2}\right)\right)^{n_i} \exp\left(\frac{-E_i}{R \cdot \frac{T_i + T_{i+1}}{2}}\right)$$

$$K_4 = A_i(1 - (\alpha + K_3))^{n_i} \exp\left(\frac{-E_i}{R \cdot T_i}\right)$$

$$\alpha_0 = 0,00001 \quad ; \quad P = 5$$

Como resultado se obtuvo la velocidad de conversión teórica de la biomasa, y el grado de conversión en función de una temperatura dada. De la misma forma se presenta como resultado la velocidad de conversión y la fracción de cada pseudocomponente presente en la biomasa, para el caso de estudio se hablaría de hemicelulosa (HC), celulosa (C), lignina (L) y Carbón fijo (CF). Los resultados son expuestos en la **tabla 12**. Estos resultados son el promedio de los valores encontrados para las tres velocidades de calentamiento empleadas en este estudio.

Tabla 12 Parámetros cinéticos del cisco de café en atmósfera de aire sintético.

Reacciones cinéticas				
Parámetro	Hemicelulosa	Celulosa	Lignina	Carbón fijo
$E \text{ (kJ/mol)}$	$137,29 \pm 3,45$	$245,25 \pm 2,35$	$57,44 \pm 1,56$	$211,44 \pm 3,56$
$\text{Log}_{10}(A) \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$10,73 \pm 0,45$	$19,54 \pm 0,66$	$1,89 \pm 0,05$	$12,83 \pm 0,32$
F	$0,211 \pm 0,004$	$0,315 \pm 0,005$	$0,283 \pm 0,006$	$0,181 \pm 0,003$
$f(\alpha)$	$(1 - \alpha)^n$	$(1 - \alpha)^n$	$(1 - \alpha)^n$	$(1 - \alpha)^n$
N	1	1	1	1

La velocidad de conversión teórica de la biomasa, y el grado de conversión en función de temperatura fueron graficados y comparados con las curvas experimentales, encontrando que estos parámetros describen el comportamiento deseado y se ajustan a los datos experimentales.

Las **figuras 6,7 y 8** representan la descomposición térmica teórica y experimental de la biomasa en función de la temperatura, también, las de sus principales compuestos, para las tres velocidades de calentamiento propuestas.

las **figuras 9, 10 y 11** representan la velocidad de conversión ($d\alpha / dt$) en función de la temperatura.

Las figuras describen como la hemicelulosa con una composición del 21,1% en masa, es la primera en descomponerse totalmente entre el rango de los 200°C y 280°C, debido a un valor bajo de energía de activación y un alto factor pre exponencial alcanzando su máxima velocidad de reacción en 270°C.

La celulosa con una composición del 31,5% en masa, se descompone en el rango de temperaturas de 250°C a 320°C, con una velocidad máxima en 310°C, la celulosa presenta la mayor velocidad de reacción por lo cual su descomposición es rápida, pero necesita mayor cantidad de energía de activación.

La lignina con una composición del 28,3% en masa, se descompone en el rango de temperatura de 200°C a 450°C, su rango de descomposición es el más amplio debido a su baja energía de activación y el bajo valor del factor pre exponencial, alcanza una velocidad máxima de reacción en 350°C.

Después de la volatilización de los principales compuestos, el carbono fijo con una composición del 18,1% en masa, se descompone entre el rango de temperatura de los 380°C a 480°C, con una velocidad máxima en 450°C, su energía de activación es alta al igual que el factor pre exponencial.

Figura 6 Curva de concentración en función de la temperatura, $\beta=2,5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, atmósfera de aire sintético

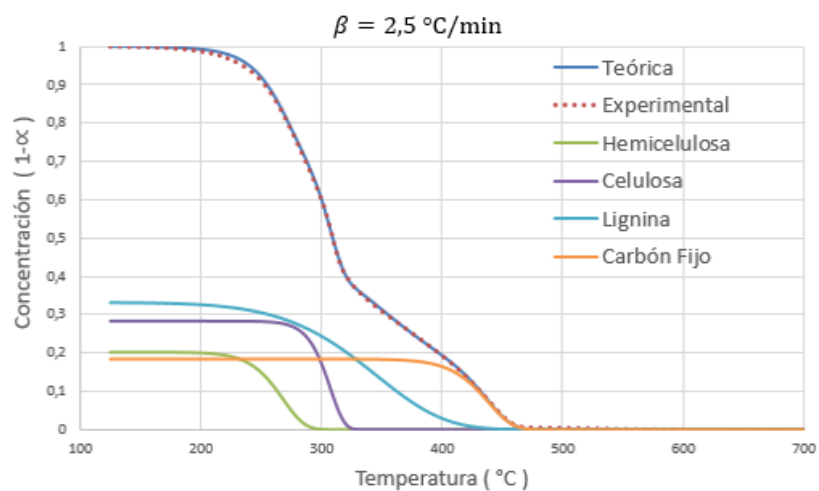


Figura 7 Curva de concentración en función de la temperatura, $\beta=5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, atmósfera de aire sintético

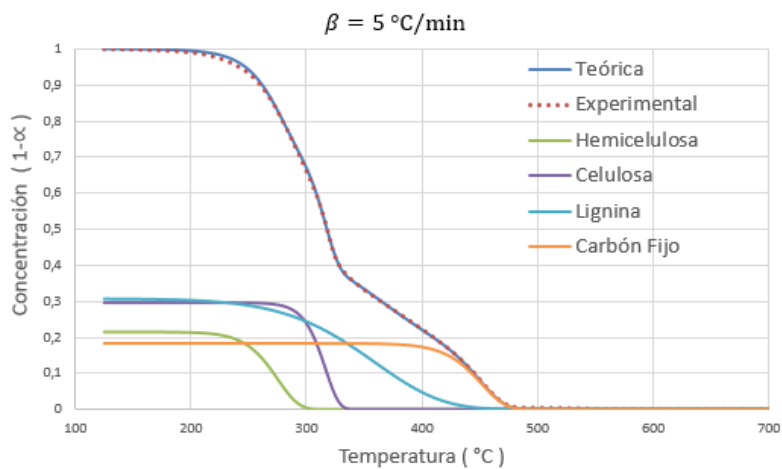


Figura 8 Curva de concentración en función de la temperatura, $\beta=10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, atmósfera de aire sintético

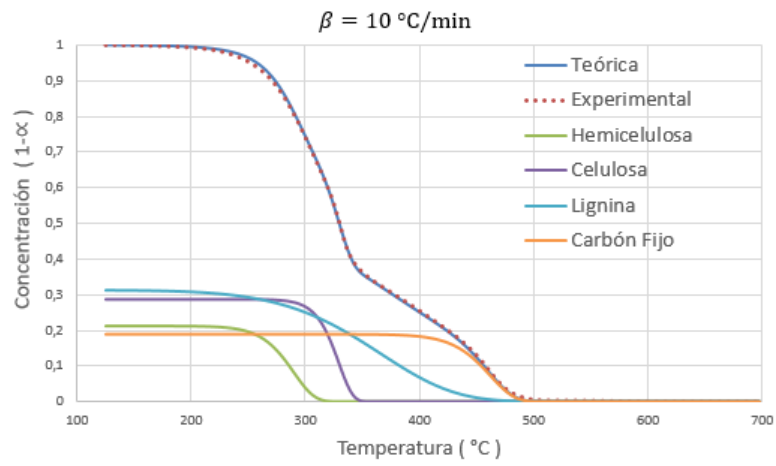


Figura 9 Velocidad de conversión en función de la temperatura, $\beta=2,5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, atmósfera de aire sintético

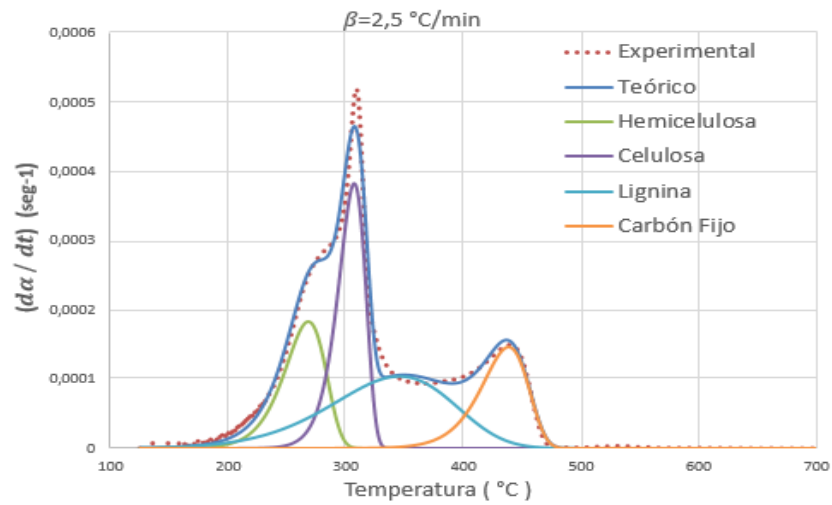


Figura 10 Velocidad de conversión en función de la temperatura, $\beta=5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, atmósfera de aire sintético

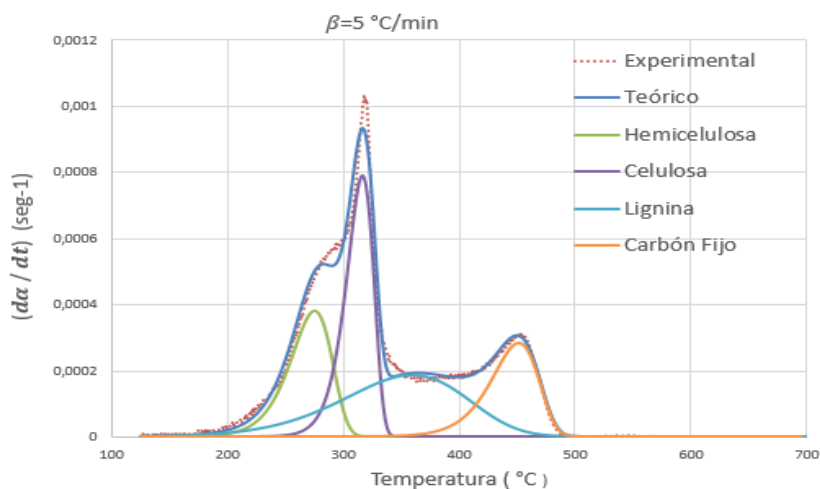
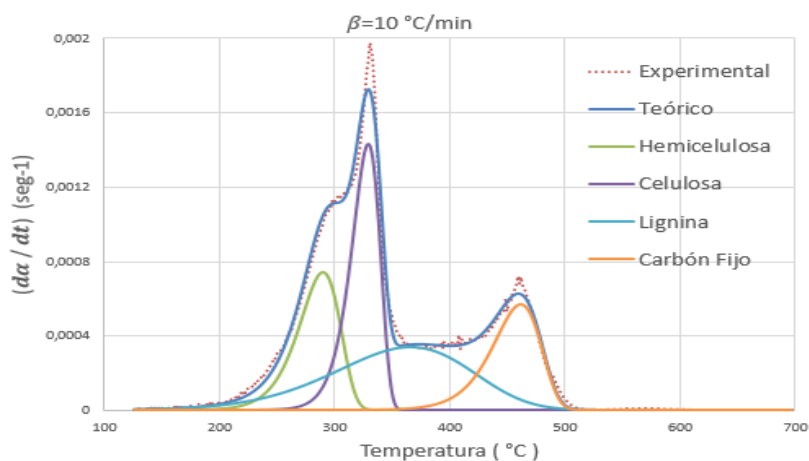


Figura 11 Velocidad de conversión en función de la temperatura, $\beta=10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, atmósfera de aire sintético



4.1.2.2 Evaluación del modelo cinético: La evaluación de los parámetros cinéticos obtenidos se realiza mediante un análisis en un rango admisible del porcentaje de desviación estándar (AVP) para la conversión (α) y un promedio de desviación (AD) para el caso de la velocidad de conversión ($d\alpha / dt$), como criterio en este trabajo se manejó un porcentaje de error $<5\%$

La ecuación (4.10) describe el porcentaje de error, donde N es el número de datos trabajados, y el y_{max} es el valor máximo presentado en cada caso.

$$Error(\%) = \left[\frac{\sqrt{\frac{\sum [(y)_{experimental} - (y)_{theoretical}]^2}{N}}}{y_{max}} \right] \quad (4.10)$$

$y = (d\alpha / dt)$ para el AD

$y = (\alpha)$ para el AVP

Tabla 13 Porcentaje de error del modelo cinético del cisco de café en atmósfera de aire sintético

Validación del modelo				
β (°C/min)	2,5	5	10	Promedio
AVP (%)	0,401	0,391	0,424	0,407
AD (%)	1,941	2,035	1,865	1,947

Los valores de la **tabla 13** demuestran que con el modelo teórico planteado se predice exitosamente el comportamiento de la descomposición térmica del cisco de café, las curvas teóricas y experimentales se ajustan con un porcentaje de error bajo, por lo cual, los parámetros cinéticos pueden ser utilizados para predecir el comportamiento del cisco de café en procesos térmicos en los cuales se utilice aire como atmósfera, como lo es en la combustión.

4.1.3 Resultados de los experimentos en atmósfera de nitrógeno: El experimento **csc-b** fue desarrollado en una atmósfera de nitrógeno desde la temperatura ambiente hasta los 700°C a velocidades de calentamiento 2,5 °C/min, 5 °C/min, y 10 °C/min. Las **figuras 12** y **figura 13** representa las curvas TGA y DTG respectivamente. El experimento **csc-b** es representado en línea continua, y en línea discontinua representa el experimento **csc-a** con el fin de comparar el efecto de la atmósfera en la descomposición térmica de la biomasa.

Figura 12 TGA. Descomposición térmica de la masa normalizada del cisco de café en atmósfera de nitrógeno

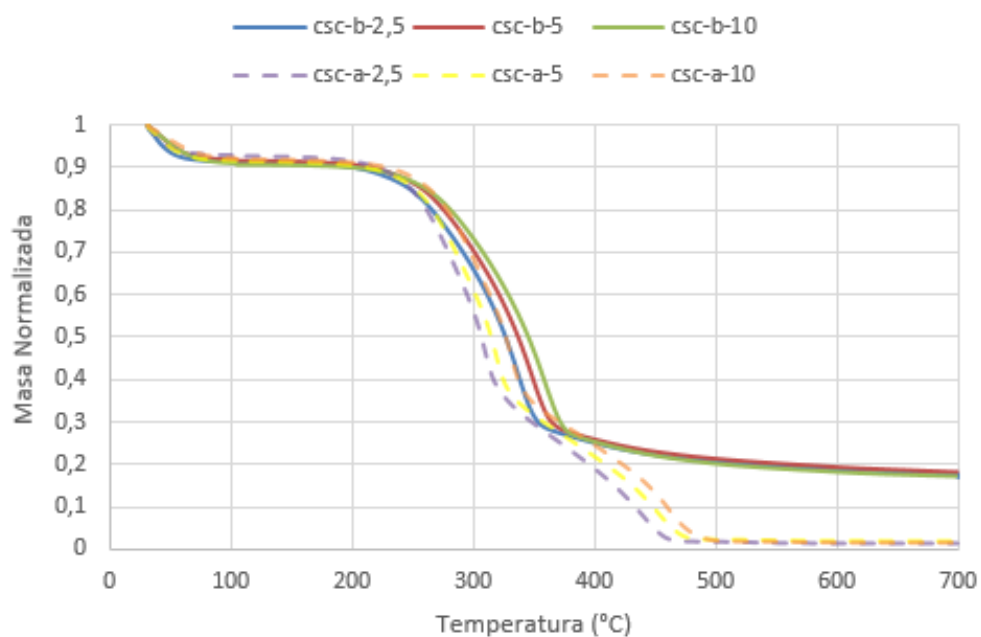
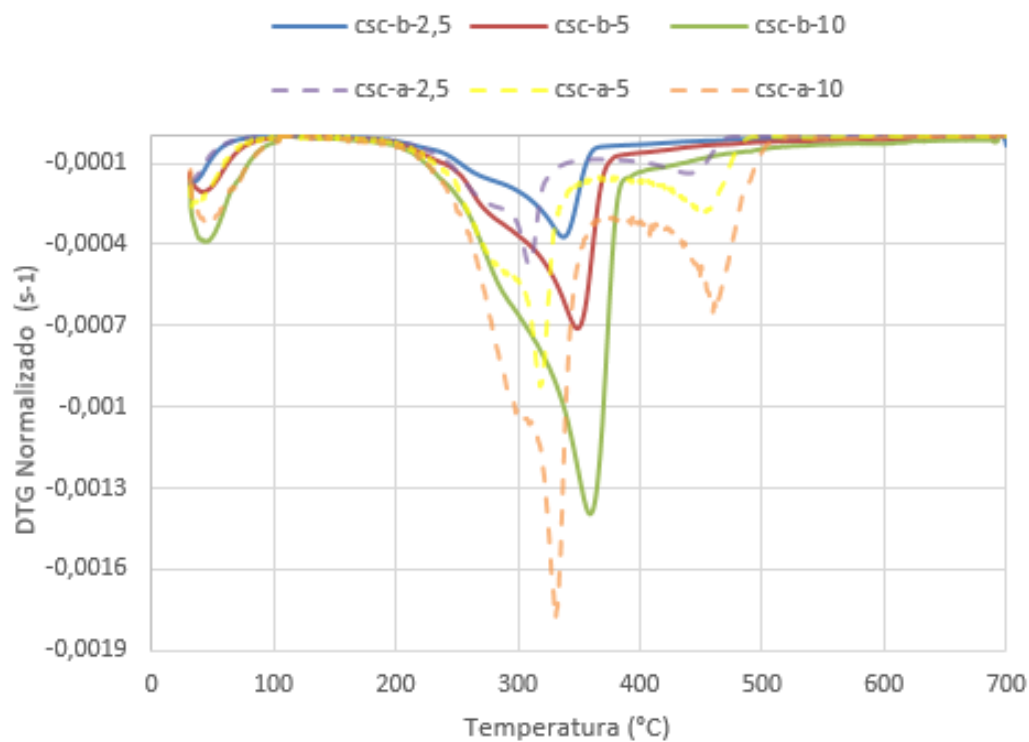


Figura 13 : DTG. Derivada de la descomposición térmica de la masa normalizada del cisco de café en atmósfera de nitrógeno.



En la descomposición térmica del cisco de café en atmósfera de nitrógeno se observa una etapa de secado y una etapa liberación de volátiles.

Secado: El proceso en atmósfera de nitrógeno presenta un comportamiento similar al descrito anteriormente para una atmósfera de aire sintético, lo cual ratifica los valores de humedad entre el rango de 7% y 9% en masa.

Liberación de volátiles: Esta etapa ocupa el rango entre los 200°C y 700°C, un rango más amplio que el presentado en presencia de aire sintético, a los 400°C la pérdida en masa es de 66,18%, 65,59%, y 65,94% para las velocidades de calentamiento de 2,5 °C/min, 5 °C/min, y 10 °C/min, respectivamente, causado por la volatilización de hemicelulosa, celulosa y lignina, entre los 400°C y los 700°C la pérdida de masa tiene un porcentaje cercano al 8 % provocada por la lignina que reacciona de forma más lenta y en un periodo más prolongado de temperatura.

El DTG en este rango de temperatura presenta la mayor velocidad de reacción, con picos máximos a temperatura de 328°C, 342°C y 360°C para las velocidades de calentamiento de 2,5 °C/min, 5 °C/min, y 10 °C/min respectivamente, estas reacciones presentan una menor velocidad que las presentadas en aire sintético, los picos de velocidad máxima se generan 30°C después y con una magnitud menor , a los picos máximos en aire sintético.

A temperatura de 700°C los volátiles presentes en la biomasa se han liberado en su totalidad, y debido a que el nitrógeno es un gas inerte el contenido de carbono fijo no reacciona, presentando valores de 17,78%, 18,16%, y 17,94% en masa para velocidades de calentamiento 2,5 °C/min, 5 °C/min, y 10 °C/min respectivamente.

4.1.3.1 Modelo cinético: Para la elaboración del modelo cinético se emplea el mismo método de reacciones paralelas independientes descrito anteriormente.

Debido a que el carbón fijo no reacciona solo, se analizó la descomposición térmica de hemicelulosa, celulosa, y lignina, como se muestra en la ecuación **(4.10)**.

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = HC \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{HC} + C \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_C + L \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_L \quad (4.10)$$

Los resultados son expuestos en la **tabla 14**. Estos resultados son el promedio de los valores encontrados para las tres velocidades de calentamiento empleadas en este estudio.

Tabla 14 Parámetros cinéticos del cisco de café en atmósfera de nitrógeno.

Reacciones cinéticas			
Parámetro	Hemicelulosa	Celulosa	Lignina
$E \text{ (kJ/mol)}$	$90,78 \pm 2,84$	$194,11 \pm 2,48$	$53,43 \pm 1,53$
$\text{Log}_{10}(A) \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$5,79 \pm 0,21$	$14,06 \pm 0,23$	$1 \pm 0,05$
F	$0,345 \pm 0,005$	$0,407 \pm 0,001$	$0,248 \pm 0,02$
$f(\alpha)$	$(1 - \alpha)^n$	$(1 - \alpha)^n$	$(1 - \alpha)^n$
N	1	1	1

La velocidad de conversión teórica de la biomasa, y el grado de conversión en función de temperatura fueron graficados y comparados con las curvas experimentales, encontrando que estos parámetros describen el comportamiento deseado y se ajustan a los datos experimentales.

Las **figuras 14, 15 y 16** representan la descomposición térmica teórica y experimental de la biomasa en función de la temperatura como también las de sus principales compuestos, para las tres velocidades de calentamiento propuestas. Las **figuras 17, 18, y 19** representan la velocidad de conversión ($d\alpha / dt$) en función de la temperatura.

Las figuras describen como la hemicelulosa con una composición del 34,5% en masa se descompone en un rango entre los 200°C y 330°C, alcanzando su máxima velocidad de reacción en 290°C,

La celulosa con una composición del 40,7% en masa se descompone en un rango entre los 280°C y 370°C, con una velocidad máxima en 340°C.

La lignina con una composición del 24,8% en masa se descompone en un rango entre los 250°C y 700°C, y una velocidad máxima en 420°C.

Los rangos de descomposición para cada compuesto son más amplios que en las reacciones bajo aire sintético debido a que estas ocurren a una mayor velocidad, los picos de velocidad en nitrógeno se presentan a temperaturas más elevadas y con una menor magnitud con respecto al aire sintético. Los valores de energía de activación y factor pre exponencial de cada compuesto son menores a los obtenidos para aire sintético.

Figura 14 Curva de concentración en función de la temperatura, $\beta=2,5$ °C/min, atmósfera de nitrógeno.

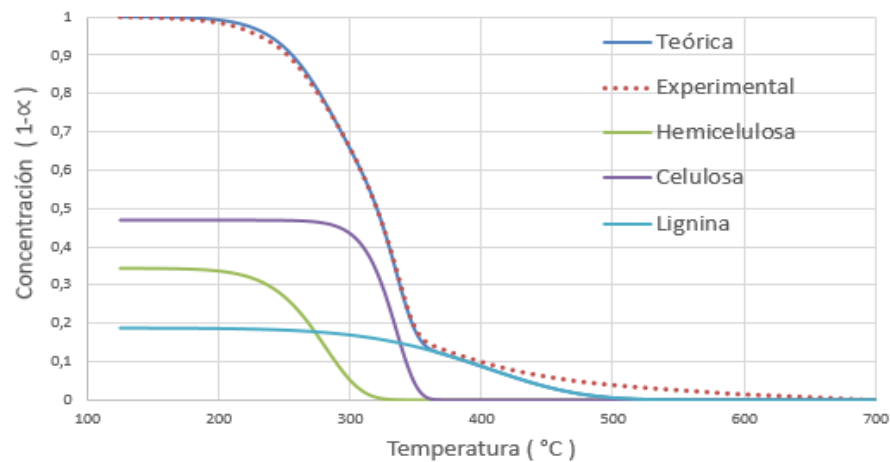


Figura 15 Curva de concentración en función de la temperatura, $\beta=5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, atmósfera de nitrógeno.

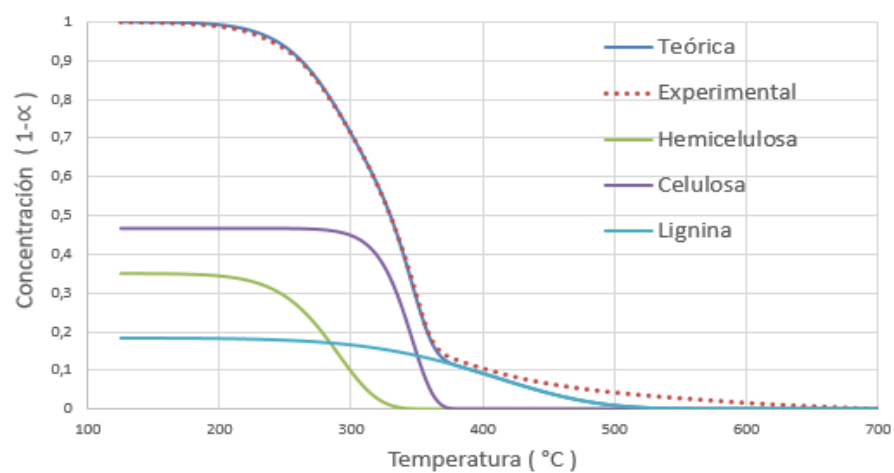


Figura 16 Curva de concentración en función de la temperatura, $\beta=10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, atmósfera de nitrógeno.

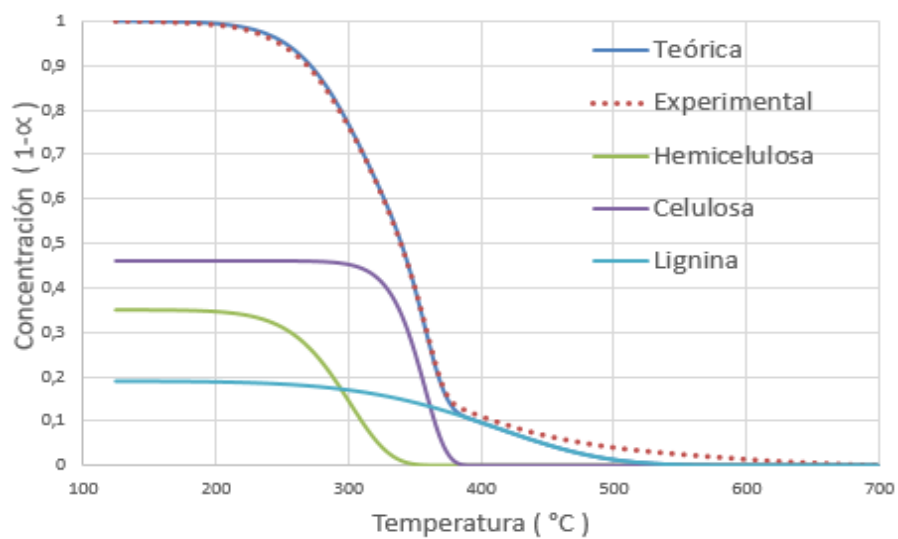


Figura 17 Velocidad de conversión en función de la temperatura, $\beta=2,5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, atmósfera de nitrógeno.

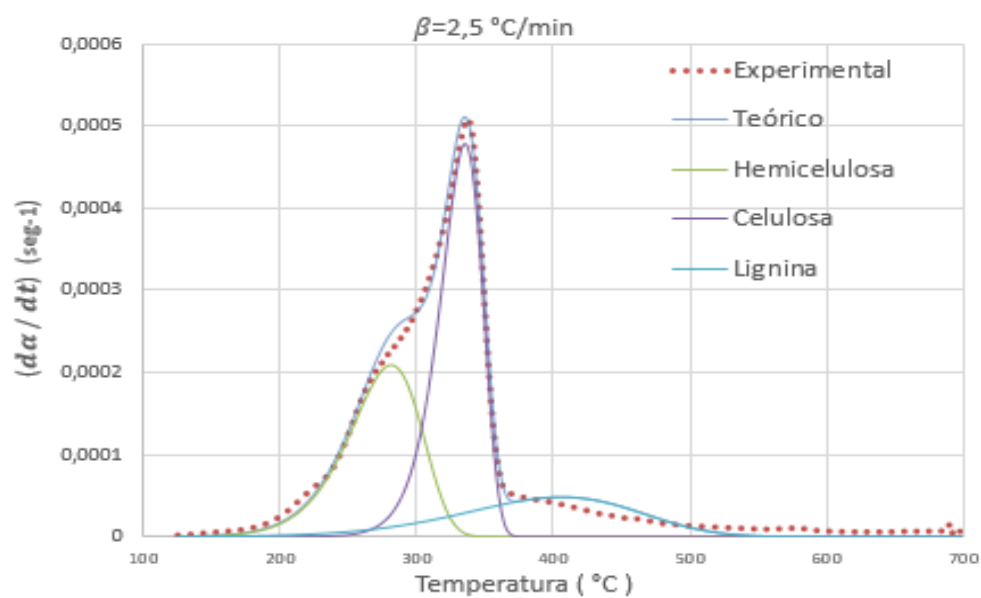


Figura 18 Velocidad de conversión en función de la temperatura, $\beta=5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, atmósfera de nitrógeno.

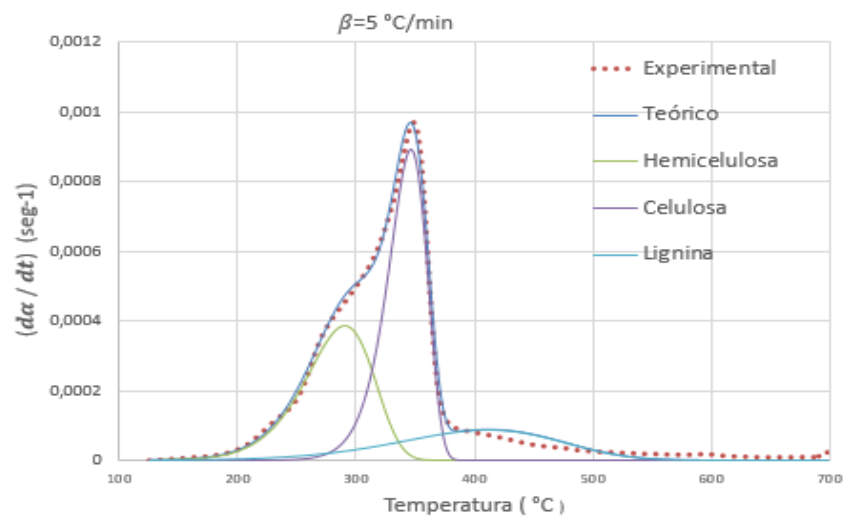
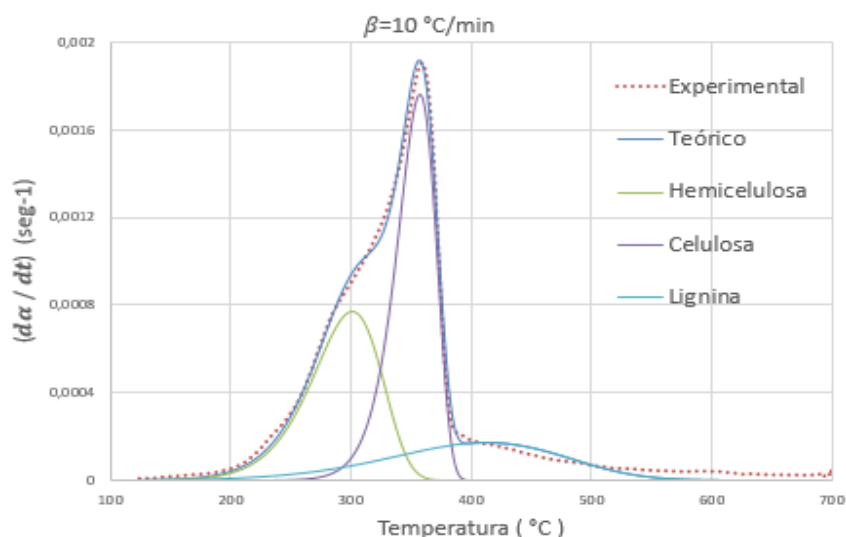


Figura 19 : Velocidad de conversión en función de la temperatura, $\beta=10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, atmósfera de nitrógeno.



4.1.3.2 **Evaluación del modelo cinético:** Se utiliza el mismo análisis empleado en aire sintético para la evaluación de los parámetros cinéticos obtenidos.

Tabla 15 Porcentaje de error del modelo cinético del cisco de café en atmósfera inerte

Validación del modelo				
β ($^{\circ}\text{C/min}$)	2,5	5	10	Promedio
AD (%)	1,65	1,76	1,53	1,65
AVP (%)	1,79	1,62	1,36	1,59

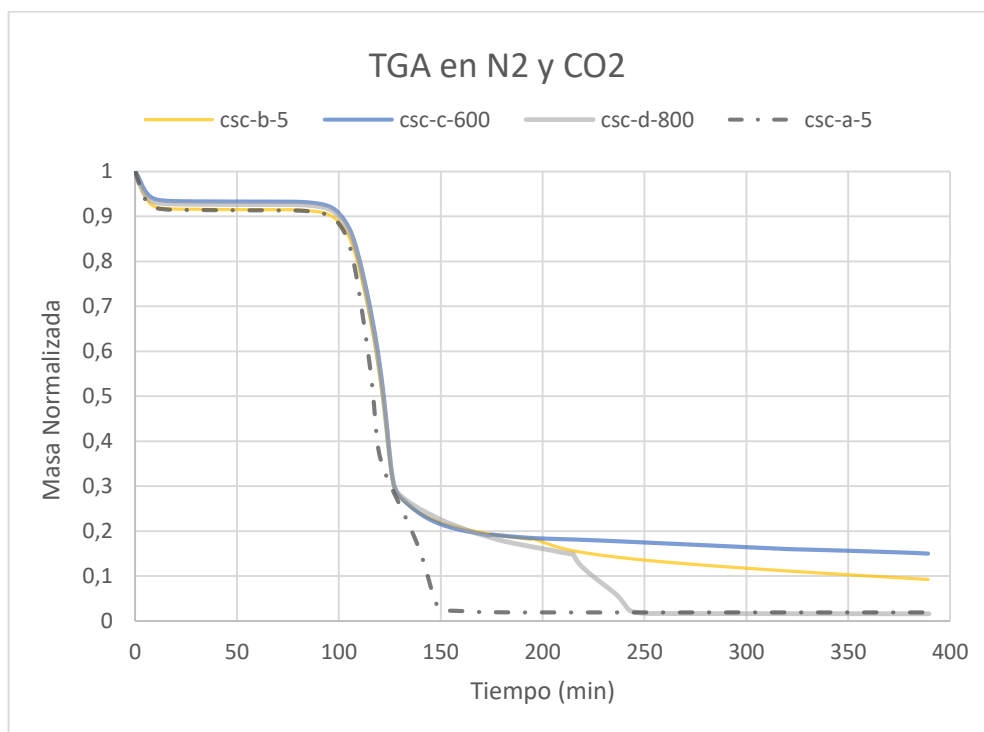
Estos valores de la **tabla 15** demuestran que el modelo teórico planteado predice exitosamente el comportamiento de la descomposición térmica del cisco de café, las curvas teóricas y experimentales se ajustan con un porcentaje de error bajo, por lo cual los parámetros cinéticos pueden ser utilizados para predecir el comportamiento del cisco de café en procesos térmicos en los cuales se utilice un gas inerte como el nitrógeno como atmósfera o se tenga ausencia de oxígeno, como lo es la pirolisis.

4.1.4 Resultados de los experimentos en atmósfera de dióxido de carbono

CO₂: Los experimentos **csc-b-5**, **csc-c-600**, y **csc-d-800** fueron desarrollados en atmósfera de nitrógeno desde temperatura ambiente hasta los 700°C, 600°C y 800°C, respectivamente, a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. Después de alcanzar la temperatura indicada se cambió la atmósfera inerte por una atmósfera de dióxido de carbono (CO₂) y se mantuvo por un tiempo de 195min 215min y 175min para las pruebas **csc-b-5**, **csc-c-600** y **csc-d-800** respectivamente.

La **figura 20** representa las curvas TGA con respecto al tiempo total de la prueba, en línea discontinua se representa el experimento **csc-a** con el fin de comparar el efecto de la atmósfera en la descomposición térmica de la biomasa y la velocidad con lo que ocurre la reacción.

Figura 20 Descomposición térmica de la biomasa en función del tiempo, $\beta=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$

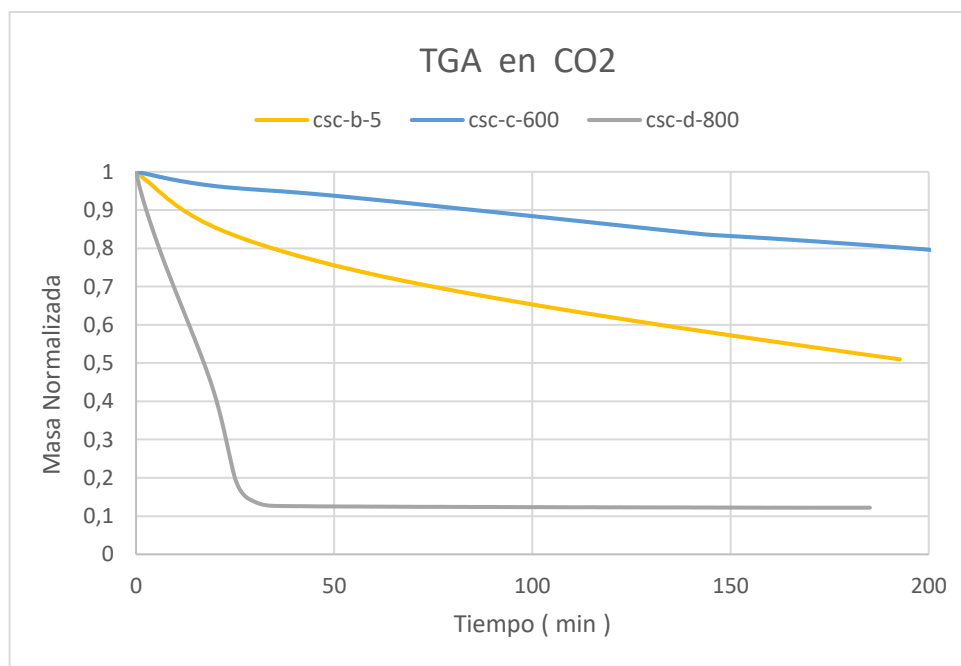


En la figura se observa como la reacción en atmósfera oxidativa presenta la descomposición total de la muestra en menor tiempo. La zona de liberación de volátiles presenta un comportamiento similar a las otras pruebas, diferenciándose en la combustión de carbono fijo, ya que ocurre a mayor velocidad.

Las curvas de las pruebas csc-b-5, csc-c-600, y csc-d-800, mantienen el mismo comportamiento en atmósfera inerte, por lo cual pueden ser analizadas con la misma metodología expuesta anteriormente. Sin embargo, su comportamiento se diferencia al cambiar a una atmósfera de dióxido de carbono, donde la pérdida de masa depende en gran medida de la temperatura.

La **figura 21** compara la pérdida de masa normalizada en relación al tiempo para una atmósfera de dióxido de carbono.

Figura 21 Descomposición térmica de la masa normalizada en función del tiempo, para una atmósfera de dióxido de carbono



La prueba realizada a 600°C presenta la menor velocidad de reacción, y después de 200 minutos muestra una pérdida de masa del 20 %. A 700°C, la velocidad de

reacción es media y alcanza una pérdida de masa del 50% al final de la prueba. La mayor velocidad de reacción se obtuvo a una temperatura de 800°C, donde la pérdida de masa fue del 88% en 35 minutos, teniendo en cuenta que el 12% restante corresponde a la cantidad de ceniza, la cual no reacciona.

4.1.4.1 Modelo cinético: Para estudiar la descomposición térmica en condiciones isotérmicas y resolver la ecuación basada en la ley de Arrhenius, es posible aplicar el método isoconversional propuesto por VYAZOVKIN & WIGHT⁴⁵ Este modelo se aplicó en el rango entre 1 y 0,8 de masa normalizada, debido a que es un rango de descomposición presente en las tres pruebas.

Método isoconversional para análisis isotérmicos:

El método de VYAZOVKIN & WIGHT es un método diferencial utilizado en los estudios cinéticos en condiciones isotérmicas para resolver la ecuación de la ley de Arrhenius expresada en la ecuación **(4.11)**.

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln A + \ln f(\alpha) - \left(\frac{E}{R \cdot T}\right) \quad (4.11)$$

Se evalúan 19 niveles de conversión, desde un valor de α de 0.05 a 0.95 con un paso de 0.05 para cada nivel con sus respectivos tiempos, calculando $(d\alpha / dt)$ experimental utilizando la ecuación **(4.5)**, este proceso se realiza para cada temperatura a estudiar, se evalúa en la función $\ln(d\alpha/dt)$ en función de $1 / t$.

Al graficar $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ vs $\frac{1}{t}$ se obtiene como resultado una línea recta para cada conversión, donde al tomar las pendientes y multiplicarlas por la constante universal

⁴⁵VYAZOVKIN, Sergey; WIGHT, Charles A. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data (1999). En: Acta termichica. 1999. Vol., 340-341, P. 53-68. [consultado: 18 de enero de 2019]. Disponible en internet: [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00253-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00253-1)

de los gases R ($8.314 \text{ J/mol } ^\circ\text{K}$), el valor promedio genera como resultado la energía de activación E por nivel de conversión como se muestra en la **figura 22**.

El resultado promedio de la energía de activación fue de $68,209 \text{ kJ/mol}$. Para determinar la función de conversión $f(\alpha)$ se siguieron las indicaciones de la *International Confederation of Thermal Analysis and Calorimetry* (ICTAC) presentadas por Vyazovkin et al. (2011). En estas, se define por medio de Master Plots el modelo de reacción que mejor describe el comportamiento experimental, algunos modelos de reacción para estado sólido son mostrados en la **tabla 16**.

Figura 22 Energía de activación obtenida por el método de Friedman

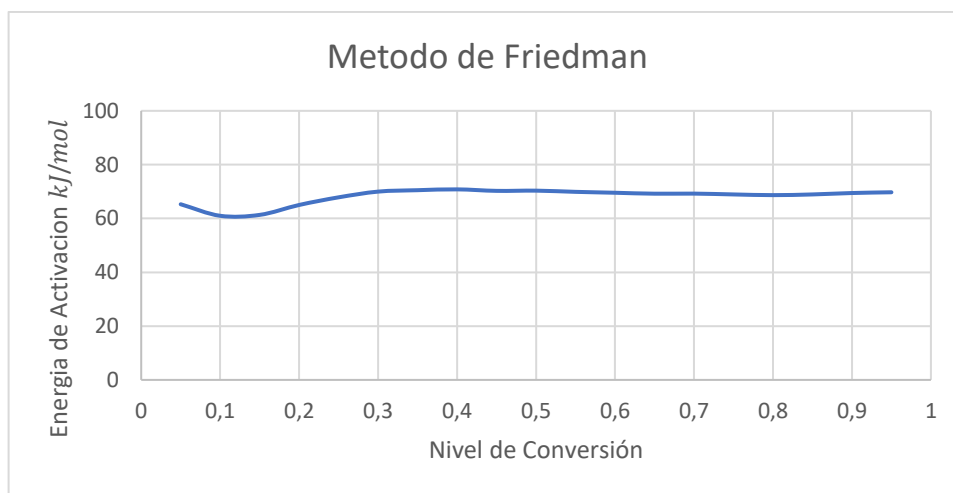


Tabla 16 Modelos de reacción

Modelo de Reacción	Símbolo	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
Ley de potencia	P1	$4\alpha^{\frac{3}{2}}$	$\alpha^{\frac{1}{2}}$
Ley de potencia	P2	$3\alpha^{\frac{2}{3}}$	$\alpha^{\frac{1}{3}}$
Ley de potencia	P3	$2\alpha^{\frac{1}{2}}$	$\alpha^{\frac{1}{2}}$
Ley de potencia	P4	$2/3\alpha^{\frac{-1}{2}}$	$\alpha^{\frac{3}{2}}$
Reacción controlada de límite de fase: control de área	R2	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	$[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}]$
Reacción controlada de límite de fase: control de volumen	R3	$3(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}$	$[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}]$
Primer orden	F1	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$
Avrami-Erofe'ev (m=2)	A2	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{2}}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{2}}$
Avrami-Erofe'ev (m=3)	A3	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$
Avrami-Erofe'ev (m=4)	A4	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{\frac{3}{4}}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{\frac{3}{4}}$
Difusión unidimensional	D1	$1/2\alpha$	α^2
Difusión bidimensional	D2	$[- \ln(1-\alpha)]^{-1}$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha$
Difusión tridimensional	D3	$3/2(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}]^{-1}$	$[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}]^2$
Difusión tridimensional Ginstling-Brounshtein	D4	$3/2(1-\alpha)^{\frac{-1}{3}} - 1]^{-1}$	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}$

Fuente: Vyazovkin et al., 2011)

La función $g(\alpha)$ representa la solución de la integral $(d\alpha/f(\alpha))$ al evaluar la función $g(\alpha)$ de la ecuación (4.12) en un 50% de conversión, es decir, cuando la conversión (α) es igual a 0,5. Así como, para el tiempo en la cual la conversión es de 0,5, como se representa en la ecuación (4.13)

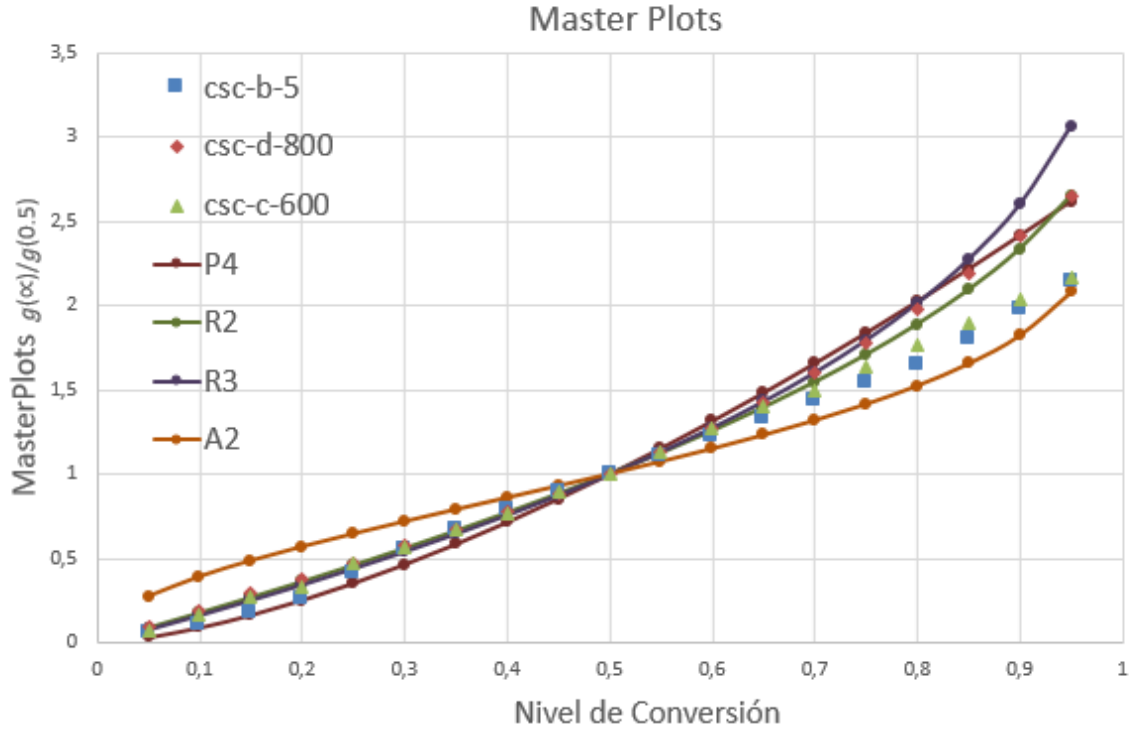
$$g(\alpha) = A * \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) * t(\alpha) \quad (4.12)$$

$$g(\alpha) = A * \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) * t(\alpha_{0.5}) \quad (4.13)$$

Para eliminar la influencia del factor de frecuencia se divide la ecuación (4.12) entre la ecuación (4.13) como se refleja en la ecuación (4.14), por lo que el Master Plot teórico esta descrito por $g(x)/g(x_{0.5})$ y el experimental por $t(\alpha)/t(\alpha_{0.5})$. Los resultados de este método se presentan en la **figura 23**.

$$\frac{g(\alpha)}{g(0.5)} = \frac{A \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot t(\alpha)}{A \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot t(\alpha_{0.5})} = \frac{t(\alpha)}{t(\alpha_{0.5})} \quad (4.14)$$

Figura 23 Comparación teórica y experimental de los principales modelos de reacción



El modelo de reacción que mejor se ajusta al comportamiento experimental es el **R2**, reacción controlada de límite de fase, por lo cual la función de conversión es:

$$f(\alpha) = 2 \cdot (1-\alpha)^{\frac{1}{2}}.$$

Utilizando las ecuaciones **4.15** y **4.16** para los parámetros anteriormente obtenidos, se construye la función $\alpha_{teorico}$, con la cual se puede predecir la descomposición térmica de la biomasa en atmósfera de dióxido de carbono.

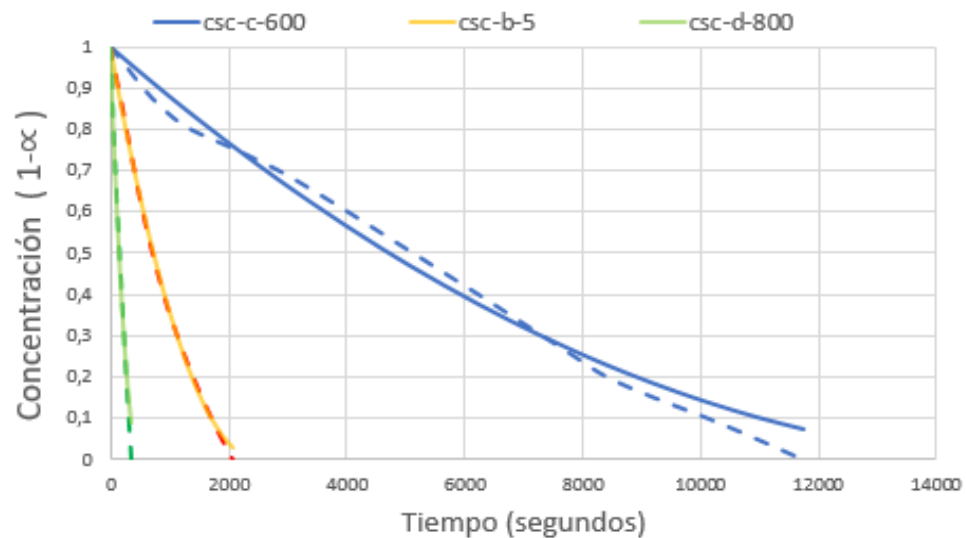
$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = A \cdot [f(\alpha)] \cdot \left[\exp\left(\frac{-E}{R \cdot T}\right)\right] \quad (4.15)$$

$$\alpha_{teorico} = \alpha_0 + \Delta t * \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) \quad (4.16)$$

Para determinar el factor de frecuencia (factor pre-exponencial) se utilizó la herramienta Solver del software de cálculo MS Office Excel, buscando el valor que menor porcentaje de error generara, y permitiera el mejor ajuste entre las curvas teóricas y experimentales.

La **figura 24** representa las curvas experimentales en línea punteada y las curvas teóricas en línea continua.

Figura 24 Descomposición térmica del cisco de café en atmósfera de dióxido de carbono



En el desarrollo del modelo se encontró un factor de frecuencia para cada temperatura y el error se determinó mediante un análisis en un rango admisible del porcentaje de desviación estándar (*AVP*) para la conversión (α), los resultados se presentan en la **tabla 17**.

Tabla 17 porcentaje de error del modelo cinético del cisco de café en atmósfera de dióxido de carbono.

Validación del modelo			
Temperatura (°C)	600	700	800
Factor de frecuencia A	0,7457	1,8497	4,1631
AVP (%)	3,092	0,653	2,254

Analizando el comportamiento del factor de frecuencia con el aumento de la temperatura, se dedujo una función dependiente de la temperatura, representada en la ecuación (4.17).

$$A(T) = 0,0004 * e^{0,0086T} \quad (4.17)$$

Los parámetros cinéticos encontrados se presentan en la **tabla 18**, con estos se puede predecir exitosamente el comportamiento de la descomposición térmica del cisco de café. Las curvas teóricas y experimentales se ajustaron con un porcentaje de error bajo, estos resultados pueden ser utilizados para predecir el comportamiento del cisco de café en procesos térmicos en los cuales se utilice como atmósfera dióxido de carbono, como lo es la gasificación.

Tabla 18 Parámetros cinéticos del cisco de café en atmósfera de dióxido de carbono

Parámetros Cinéticos	
Energía de activación (kJ/mol)	68,209
Factor de frecuencia (seg ⁻¹)	$A(T) = 0,0004 * e^{0,0086T}$
$f(\alpha)$	$2 * (1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$
AVP promedio (%)	2,522

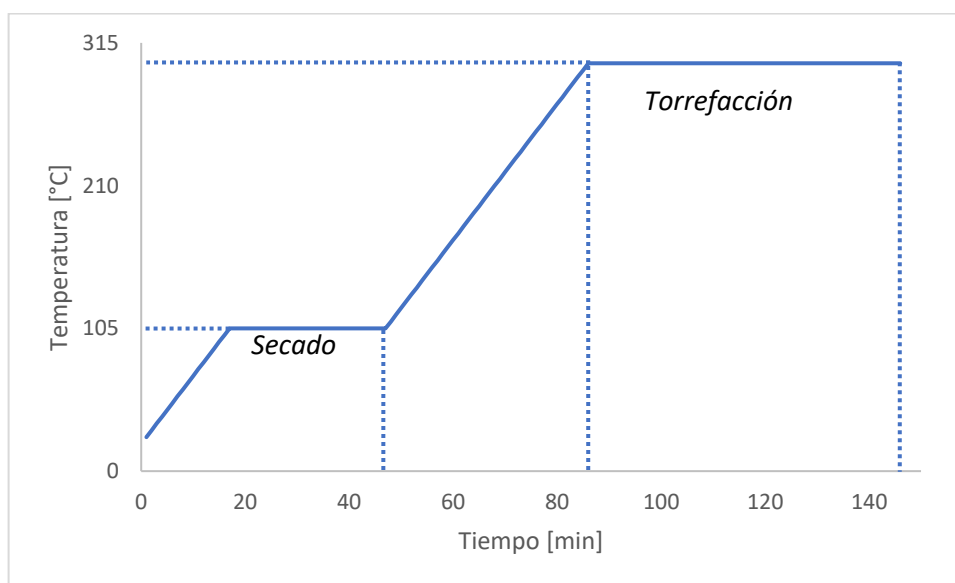
5 TRATAMIENTO TÉRMICO DEL CISCO DE CAFÉ

5.1 TORREFACCIÓN

La torrefacción es un proceso de pirolisis leve que se lleva a cabo en el rango de temperatura entre 230 y 300°C en ausencia de oxígeno. Este tratamiento térmico se realiza con el fin de mejorar la densidad energética de la biomasa, reducir la masa, eliminar el H_2O y CO_2 de esta, así como también mejora las propiedades hidrofóbicas, reduciendo la absorción de humedad.

Con el fin de validar experimentalmente el modelo cinético se analizó la pérdida de masa y el poder calorífico de la cascarilla de café torrefactada a 250, 275 y 300°C, donde la velocidad de calentamiento y el tiempo de permanencia (**figura 25**) fue de 5°C/minuto y 60 minutos, respectivamente.

Figura 25 Rampa de calentamiento para la torrefacción.



Análisis de resultados:

Se planearon 9 experimentos, tres para cada temperatura de torrefacción. Por cada experimento se pesaron cuatro muestras y se llevaron a la mufla. Se sacó un promedio de las cuatro muestras para la masa inicial, masa final y la reducción de masa, estos datos se tabularon en las **tablas 19, 20 y 21**. Para cada temperatura de torrefacción se sacó el promedio de reducción de masa, el cual representa la pérdida de masa durante el proceso.

La pérdida de masa para el cisco de café torrefactado a 250, 275 y 300°C fueron 29,03, 53,76 y 67,72%, respectivamente. Se evidencia que la biomasa torrefactada a 275°C tiene un 85,19% más de pérdida de masa que la biomasa torrefactada a 250°C. También, la biomasa torrefactada a 300°C tiene un 25,98% más de pérdida de masa que la torrefactada a 275°C, siendo el rango de temperatura de 250 a 275°C donde se presenta la mayor descomposición del cisco de café.

Tabla 19 Promedio de pérdida de masa de la torrefacción del cisco de café a 250°C.

Experimento	Temperatura de torrefacción [°C]	Tiempo torrefacción [min]	Tiempo total [min]	Masa inicial [g]	Masa final [g]	Reducción de masa promedio [%]
#7	250	60	135	12,5712	8,8976	29,2223
#18	250	60	134	15,0131	10,0885	32,8020
#12	250	60	134	15,0419	10,3174	31,4089
					Promedio	31,1444

Tabla 20 Promedio de pérdida de masa de la torrefacción del cisco de café a 275°C.

Experimento	Temperatura de torrefacción [°C]	Tiempo torrefacción [min]	Tiempo total [min]	Masa inicial [g]	Masa final [g]	Reducción de masa promedio [%]
#9	275	60	140	14,1091	6,8736	51,2946
#17	275	60	139	14,9937	6,7821	54,7651
#13	275	60	140	15,036	6,7337	55,2090
					Promedio	53,7562

Tabla 21 Promedio de pérdida de masa de la torrefacción del cisco de café a 300°C

Experimento	Temperatura de torrefacción [°C]	Tiempo torrefacción [min]	Tiempo total [min]	Masa inicial [g]	Masa final [g]	Reducción de masa promedio [%]
#6	300	60	145	13,2488	4,0012	69,7995
#11	300	60	142	15,1522	4,4701	70,4986
#16	300	60	145	15,0371	4,3128	71,3189
					Promedio	70,5390

Una forma de validar los modelos cinéticos es utilizando los parámetros obtenidos en el análisis en atmósfera de aire sintético, simulando las torrefacciones experimentales, los resultados se presentan en la **tabla 24**. Estos resultados presentan porcentajes de error bajos los cuales pueden ser provocados por fenómenos de transferencia de calor y masa, que el modelo teórico no asume.

Una ventaja que ofrece el modelo teórico es que permite conocer el porcentaje de masa que pierde cada componente en la biomasa, cada componente aporta porcentajes diferentes de vapores condensables, gases y alquitranes, por lo que el

modelo cinético ayudara a encontrar la temperatura y el tiempo indicado del tratamiento térmico, obteniendo el producto que más favorezca al proceso deseado.

Tabla 22 Datos experimentales y teóricos de la simulación de torrefacción con el modelo cinético en aire sintético

Cisco de Café	% Pérdida de masa			% Pérdida de masa teórica por componente			
Tratamiento Térmico	Experimental	Teórica	%Error	Hemicelulosa	Celulosa	Lignina	Carbono Fijo
250	31,1444	35,035	11,438	90,42	2,52	30,09	0,0021
275	53,7562	56,995	5,682	99,99	41,51	63,75	0,0176
300	70,5390	74,38	5,003	100	98,07	68,78	0,0879

En las **fotografías 3, 6, 5 y 4** se observa el cisco de café sin tratamiento, torrefactado a 250, 275 y 300°C, respectivamente. El cisco torrefactado a 250 se observan pequeñas cantidades marrones de biomasa que aún no han liberado grandes cantidades de volátiles, en el cisco torrefactado a 275 y 300 se observa totalmente negro y al tacto la biomasa torrefactada a 300°C es más frágil, lo cual reduce el tiempo de triturado, si se pretende reducir el tamaño de la partícula.

Fotografía 3 Cisco de café



Fotografía 6 Cisco de café torrefactada a 250°C



Fotografía 5 Cisco de café torrefactada a 275°C



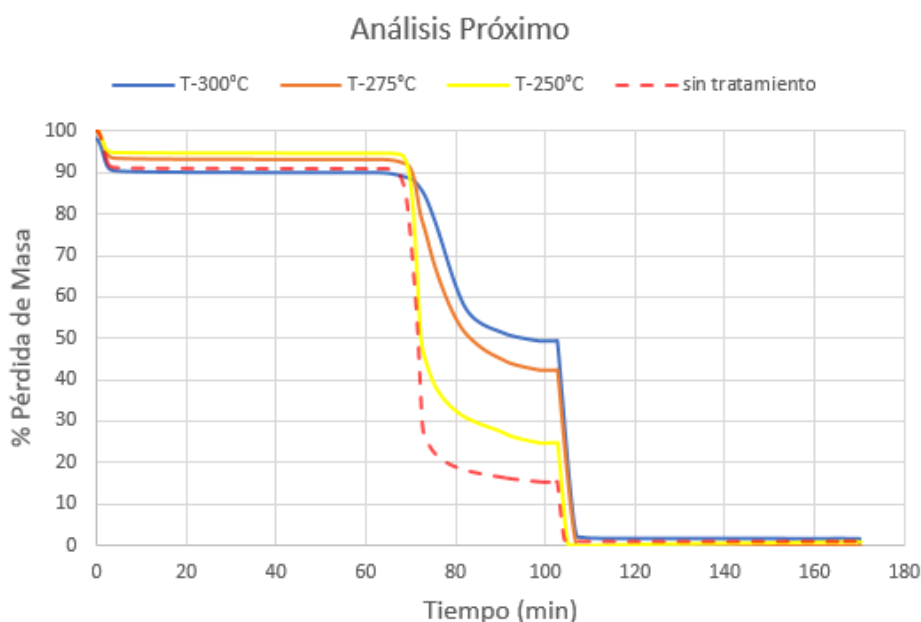
Fotografía 4 Cisco de café torrefactada a 300°C



Para un análisis más detallado de los efectos del tratamiento térmico, las biomasas se sometieron a una prueba de análisis próximo por termogravimetría, según la

norma ASTM E1131-08⁴⁶. Los resultados se graficaron y son mostrados en la **figura 26**. El contenido de carbono fijo es mayor a medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico, un resultado deseable que favorece el proceso de gasificación, el cambio en el porcentaje de carbono fijo y volátiles cambia la composición elemental de la biomasa. Para hallar los valores de la composición del cisco de café se utilizó la correlación general PARIKH, Jigsha et al.⁴⁷. El tratamiento térmico reduce la cantidad de oxígeno y aumenta la cantidad de carbón, con lo que se reducen las posibilidades de producir dióxido de carbono, el cual disminuye el poder calorífico del gas producto de la gasificación. Los resultados son presentados en **tabla 23**.

Figura 26 Análisis TG para el cisco de café sin y con tratamiento térmico.



⁴⁶ ASTM E 1131-08. Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry. [en línea]. (aprobada 2014). [consultado: 15 de enero de 2019]. Disponible en internet: <https://www.astm.org/Standards/E1131.htm>

⁴⁷ PARIKH, Jigsha; CHANNIWALA, S.A; GHOSAL, G.K. A correlation for calculating elemental composition from proximate analysis of biomass materials [en línea]. En: FUEL. Vol., 86, (2017). Pag 1710-1719. [consultado: 24 de octubre de 2018]. Disponible en internet: https://www.researchgate.net/publication/244067708_A_correlation_for_calculating_elemental_composition_from_proximate_analysis_of_biomass_materials

Tabla 23 Análisis elemental y próximo para la biomasa normal y con tratamiento térmico.

biomasa cisco de café	Análisis Próximo				Análisis Elemental		
tratamiento térmico	Humedad	Volátiles	Carbón fijo	Ceniza	Carbón	Hidrógeno	Oxígeno
sin tratamiento	9,09	75,68	14,35	0,859	49,44	5,98	44,43
T-250°C	5,35	69,95	23,91	0,765	51,23	5,89	42,86
T-275°C	6,89	50,86	41,09	1,139	54,47	5,68	39,42
T-300°C	8,14	40,64	49,71	1,495	56,11	5,56	37,51

En la prueba de análisis próximo, después del proceso de secado, la muestra se llevó hasta 950°C en atmósfera inerte, periodo donde se da la liberación de volátiles. Al graficar los resultados en función de la temperatura, como lo muestra la **figura 27**, se evidencia que la liberación de volátiles se genera en diferentes proporciones dependiendo de la temperatura. Según Prabir Basu⁴⁸, en el rango entre 107°C y 400°C se liberan en gran medida vapores condensables como alquitranes, agua y cadenas de hidrocarburos pesados, los cuales son perjudiciales para el proceso de gasificación y la operación de los equipos. Por otra parte, a temperaturas mayores de 400°C la liberación de gases es mayor, estos gases (CO_2 , CO , C_2H_2 , C_2H_4 , entre otros) son aprovechables térmicamente y también sirven como atmósfera para dar lugar a más reacciones de mayor poder calorífico. La **tabla 24** muestra el porcentaje de volátiles liberados en los dos rangos de temperatura.

⁴⁸ BASU. Prabir. Biomass Gasification and Pyrolysis, "Practical Desing and Theory". 1 ed. Kidlinggton.: Elsevier, 2010. 364p. ISBN 978-0-12-374988-8

Figura 27 Análisis próximo en función de la temperatura en atmósfera de nitrógeno.

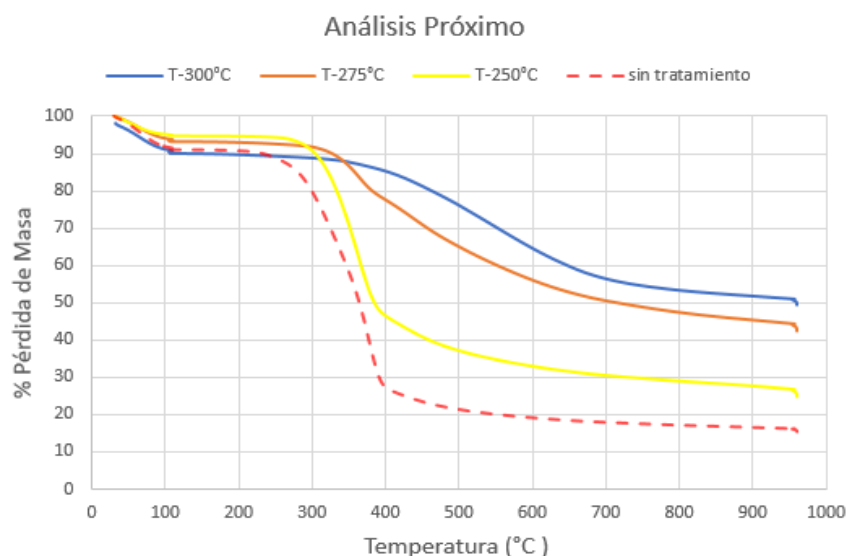


Tabla 24 Liberación de volátiles en los diferentes rangos de temperatura.

Tratamiento térmico	% Volátiles (107°C-400°C)	% Volátiles (400°C-950°C)
sin tratamiento	63,6886	11,9993
T-250°C	48,2246	21,7337
T-275°C	15,6042	35,2593
T-300°C	4,744	35,898

Con el fin de validar el mejoramiento de la densidad energética de la biomasa torrefactada, se realizaron pruebas de poder calorífico a las tres torrefacciones y se compararon con el poder calorífico hallado en el numeral **3.3**. En la **tabla 25** se presentan los poderes caloríficos para las tres torrefacciones y el cisco de café sin torrefactar. El poder calorífico aumento 29,83%, 27,56% y 15,68% para el cisco de café torrefactado a 300, 275 y 250°C, respectivamente, con respecto a la que no recibió ningún tratamiento térmico. Sin embargo, la pérdida de masa producto de la volatilización del agua, extractos y alquitranes presentes en la biomasa es mucho mayor que el aumento del poder calorífico, esto quiere decir que se están liberando

masa energéticamente aprovechable al ambiente y en algunos casos esta energía no está siendo aprovechada. A pesar de ello, el tratamiento térmico es beneficioso, ya que, mejora el poder calorífico y elimina gran cantidad de alquitranes, que cuando no es posible quemarlos en su totalidad generan acumulación en los equipos y taponamiento de tuberías.

Tabla 25 Poder calorífico para el cisco de café tratado térmicamente y sin torrefactor.

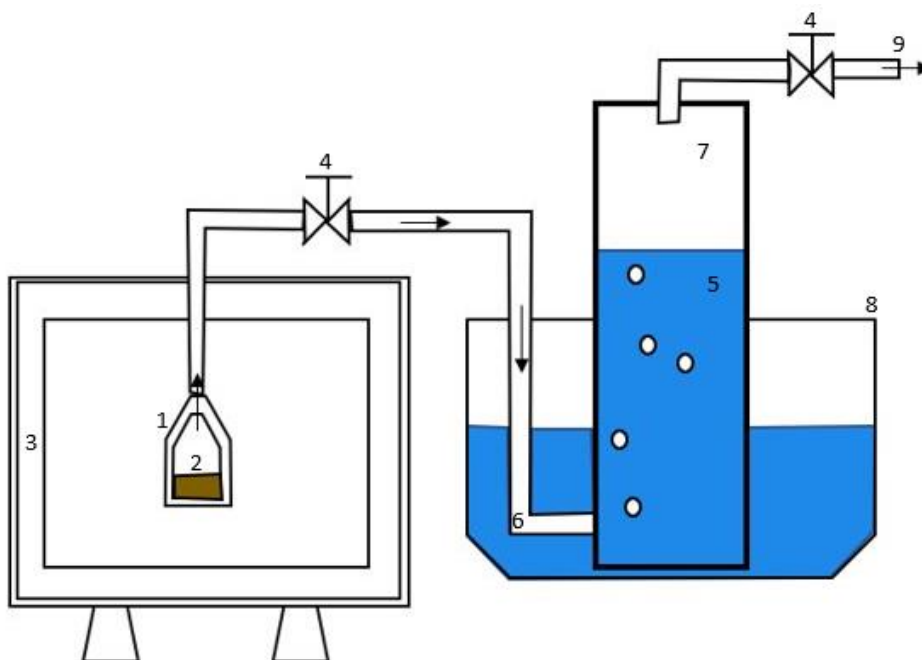
Temperatura de torrefacción de la biomasa [°C]	Sin torrefactor	250	275	300
Poder calorífico [MJ/kg]	17,6718	20,4436	22,5419	22,9431

5.2 VOLUMEN EXPERIMENTAL DEL GAS PRODUCIDO.

Se define volumen como el espacio que ocupa un cuerpo. El volumen de una mezcla de gases se puede expresar según la ley de Amagat: “En una mezcla cualquiera de gases, el volumen total es igual a la suma de los volúmenes parciales de los constituyentes de la mezcla”. Por volumen parcial de un gas se entiende que es el que ocuparía un gas si estuviese solo a una temperatura dada y a la presión total de la mezcla. Sin embargo, la ley de Amagat se puede aplicar si se tiene la composición, la temperatura y la presión de la mezcla.

Para la determinación del volumen experimental del gas producido, se planteó una prueba (**fotografía 7**) en la cual, por desplazamiento de agua se acumula el gas dentro de un recipiente hermético y graduado. En la **fotografía 7** se pueden identificar los materiales y equipos utilizados:

Fotografía 7 Diseño esquemático del experimento para medición de volumen.



- 1- Reactor.
- 2- Biomasa.
- 3- Mufla.
- 4- Válvula de bola.
- 5- Recipiente acumulador.
- 6- Tubo de ingreso.
- 7- Gas acumulado.
- 8- Recipiente contenedor del agua.
- 9- Purga del gas.

Se determinó el volumen de gas producido por el proceso de gasificación al cisco de café en condiciones normales y torrefactada a 250, 275 y 300°C.

Análisis de resultados:

En la **tabla 26**, se muestra el tipo de biomasa, el porcentaje de reducción de masa durante la torrefacción y al final del proceso, el volumen de gas producido y la

relación volumen/masa. Se observa que la producción de gas es mayor cuando el cisco de café es torrefactado y aumenta simultáneamente con la temperatura de torrefacción. Esto se debe a que a mayores temperaturas de torrefacción se volatilizó gran parte de alquitranes y vapores, los cuales se condensan en la tubería o en las paredes del recipiente acumulador. El gas producido por el cisco torrefactado a 275 y 300°C contiene menos impurezas, a diferencia del gas producido por el cisco sin tratamiento y el cisco torrefactado a 250°C, donde se observa que el gas producido entre los 325 y 380°C es un gas blanco (**fotografía 8**).

Al interior de la tubería que conecta el reactor con el recipiente acumulador, se observó que en la gasificación de cisco de café se genera gran cantidad de alquitranes, los cuales se condensan y provocan que se tapen. Este fenómeno se ve disminuido en el cisco de café torrefactado a 300°C donde la producción de alquitrán y condensado fue menor

Fotografía 8 Gas producto del cisco torrefactado a 250°C a una temperatura de 365°C



Tabla 26 Volumen del gas producido

Tipo de biomasa	Masa inicial [g]	Masa final [g]	% Reducción de masa	% promedio de pérdida de masa en la torrefacción	% Reducción con respecto a la biomasa inicial	Volumen [L]	Relación volumen /masa [L/g]
Cisco de café	10,922	2,5922	76,2693	0	76,2662	2,534	0,2320
Cisco torrefactado a 250 °C	9,7289	3,2889	66,1947	31,1444	76,7231	2,576	0,2648
Cisco torrefactado a 275°C	9,4475	4,7096	49,3792	53,7562	76,9471	3,112	0,3294
Cisco torrefactado a 300°C	8,0256	4,6418	42,1932	70,539	82,9605	2,759	0,3437

6 CARACTERIZACIÓN DEL GAS DE SÍNTESIS

6.1 CROMATOGRAFÍA DE GASES

La cromatografía es una técnica de separación de los componentes de una mezcla haciéndolos pasar a través de una fase estacionaria mediante el flujo de una fase móvil. En la cromatografía de gases, la fase móvil es un gas. Para la medición de los gases en el presente trabajo, se utilizó un analizador de gases múltiple marca SRI Instruments modelo 8610C (**fotografía 9**). El cual está dotado de un detector de conductividad térmica y un detector de ionización de llama (FID). El cromatógrafo tiene la capacidad de detectar hidrógeno, nitrógeno, metano, monóxido de carbono, dióxido de carbono, etano, agua, propano, butano y pentano. El detector de conductividad térmica detecta los gases mencionados anteriormente desde los 200 ppm hasta el 100% excepto el hidrógeno. El detector de ionización de llama puede detectar hidrocarburos hasta 1 ppm, y con el accesorio Methanizer, CO y CO₂ hasta 1 ppm.

Debido a la falta de recursos solo fue posible analizar la composición de los gases producidos por una sola biomasa en dos temperaturas especificadas (800 y 700°C). El cisco de café torrefactado a 300°C fue el seleccionado para el análisis de composición de gases, debido a que este es el que presenta un poder calorífico de 22.9430 MJ/kg, con un aumento del 29,828% con respecto al cisco de café sin tratamiento térmico. También, presentó una diferencia de volátiles de 35.05% y un aumento en el carbón fijo de 35,36%, lo cual beneficia la producción de gas en el proceso de gasificación, teniendo un aumento con respecto a la cascarilla sin tratar de 48,144% de volumen de gas producido.

Fotografía 9 Cromatógrafo de gases



Análisis de resultados:

Para el análisis de los gases, se escogió el gas producido entre 600 y 700°C, y entre 700 y 800°C. Entre 700 y 800°C se mantuvo por una hora cada temperatura para garantizar que la muestra fuera significativa y el gas fuera suficiente para la inyección en el cromatógrafo. En las **figuras 28 y 29** se presenta el porcentaje volumétrico de H_2 , CH_4 , CO y CO_2 producido en los lapsos de temperatura, donde el promedio fue de 42,8%, 24,3%, 21,0% y 11,9%, respectivamente, para el experimento T700. El promedio para el experimento T800 fue de 60,0%, 14,7%, 18,8% y 6,5% para H_2 , CH_4 , CO y CO_2 , respectivamente. Haciendo una comparación del promedio de la composición de los gases producidos, se observa que la producción de hidrógeno en el experimento T800 presento un aumento de 17,203%, con respecto al experimento T700. Sin embargo, en el experimento T800 la producción de CH_4 , CO y CO_2 presentó una reducción de 9,57, 2,24 y 5,37%, respectivamente, con respecto al experimento T700.

Figura 28 Composición de los gases a los 700°C

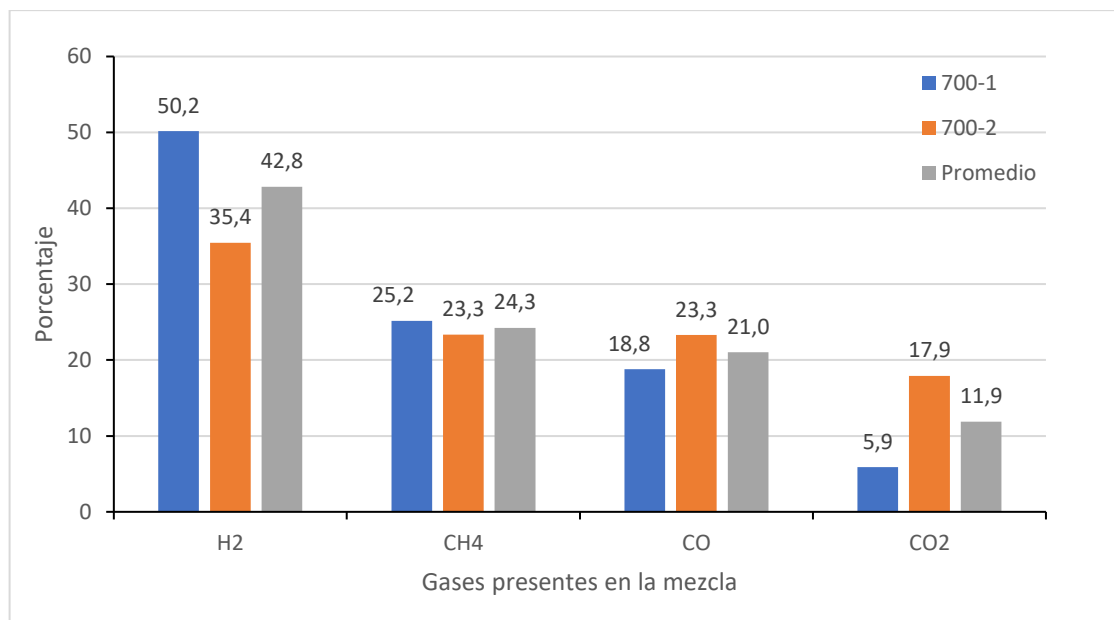
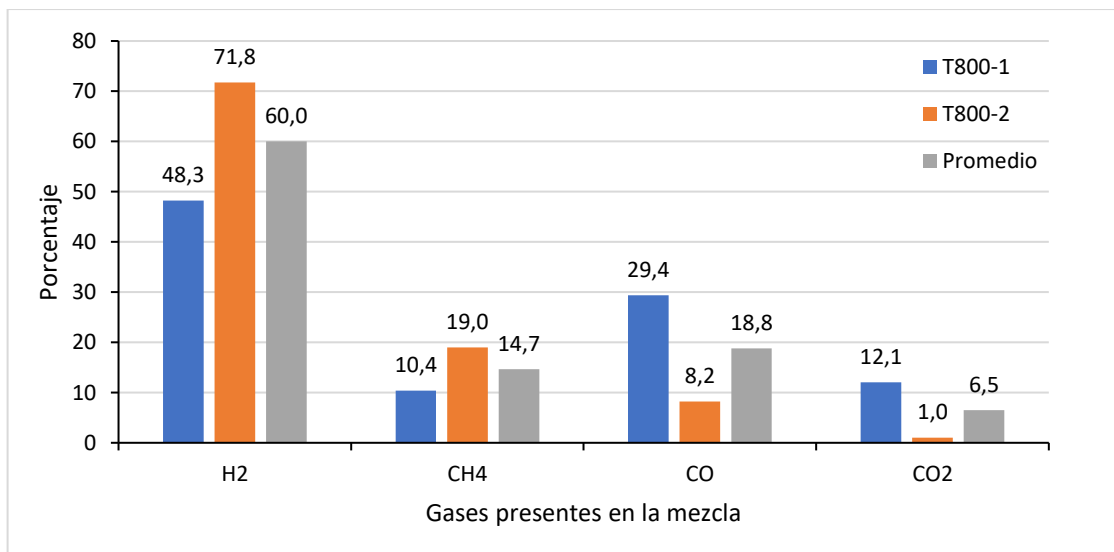


Figura 29 Composición de los gases a los 800°C



6.2 PODER CALORÍFICO DEL GAS PRODUCIDO

A partir del análisis compositivo del gas producto de los experimentos T700 y T800 se determinó el poder calorífico. Para el cálculo del poder calorífico, se tomó como referencia la práctica estándar para calcular el valor calorífico, el factor de compresibilidad y la densidad relativa de combustibles gaseosos (norma ASTM D3588-98)⁴⁹. La ecuación **6.1** se utilizó para hallar el poder calorífico por unidad de volumen, donde H_v^{id} , H_m^{id} , x_j , H_{vj}^{id} , $Z(T, P)$, P , $\sqrt{\beta_{jj}}$, ρ^{id} , M_j y R son el poder calorífico por unidad de volumen, poder calorífico por unidad de masa, fracción molar de cada componente, poder calorífico por unidad de volumen de cada componente, el factor de compresibilidad, la presión, factor de suma para calcular la corrección de gas real, la densidad de la mezcla, la masa molar de cada componente y la constante universal de los gases, respectivamente.

$$H_v^{id} = \sum_{j=1}^n x_j * H_{vj}^{id} \quad (6.1)$$

$$Z(T, P) = 1 - P \left[\sum_{j=1}^n x_j * \sqrt{\beta_{jj}} \right]^2 \quad (6.2)$$

$$\rho^{id} = \frac{M * P}{R * T} ; M = \sum_{j=1}^n x_j * M_j$$

$$H_{vr}^{id} = \left(\frac{H_v^{id}}{Z} \right) ; H_{mr}^{id} = \left(\frac{H_{vr}^{id}}{\rho^{id}} \right)$$

⁴⁹ ASTM D3588-98. Práctica estándar para calcular el valor calorífico, el factor de compresibilidad y la densidad relativa de combustibles gaseosos. [en línea]. (aprobada 2017). [consultado: 15 de febrero de 2018]. Disponible en internet: <https://compass.astm.org/download/D3588.8593.pdf>

Análisis de datos:

En la **tabla 27**, se presentan las propiedades de los componentes del gas producido en estado estándar (15.56 °C de temperatura y 101.325 Kpa de presión), estos datos fueron sacados de la norma ASTM D3588-98. Estas propiedades fueron usadas para el cálculo de la densidad real, el factor de compresibilidad y el poder calorífico ideal del gas producido.

Tabla 27 Propiedades de los gases producidos.

Componente	H_{vj}^{id} [Btu/ft ³]	b_i [1/psia]	M_j [lb/lbmol]
Hidrógeno	324,2	0	2,0159
Metano	1010	0,016	16,043
Dióxido de carbono	0	0,0197	44,01
Monóxido de carbono	320,5	0,0053	28,01

En **tabla 28**, se tabularon los datos de las fracciones molares, densidad real, factor de compresibilidad y el poder calorífico ideal para los cuatro experimentos y el promedio de la repetición de cada temperatura. Se obtuvo un valor promedio de 16,82 y 15,02 [MJ/m³] de los experimentos T700 y T800, respectivamente. Se aprecia una disminución del 10,7% en el poder calorífico de T800-promedio con respecto T700-promedio, esto se debe a la baja densidad y la alta concentración del hidrógeno en el T800, lo cual se ve reflejado en el poder calorífico por unidad de masa, donde T800-promedio tiene un aumento de 21,24% con relación a T700-promedio.

Tabla 28 Fracción molar, densidad real, factor de compresibilidad y poder calorífico ideal del gas producido

Experimento	T700-1	T700-2	T700-promedio	T800-1	T800-2	T800-promedio
x_{H_2}	0,354	0,502	0,428	0,483	0,718	0,600
x_{CH_4}	0,233	0,252	0,243	0,104	0,190	0,147
x_{CO_2}	0,179	0,059	0,119	0,121	0,010	0,065
x_{CO}	0,233	0,188	0,210	0,294	0,082	0,188
suma	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
ρ [lb/ft ³]	0,0498	0,0340	0,0419	0,0426	0,0191	0,0308
Z	0,9989	0,99944	0,99921	0,99954	0,99980	0,99968
H_{vr}^{id} [Btu/ft ³]	425,8	477,2	451,5	355,3	451,1	403,2
H_{vr}^{id} [MJ/m ³]	15,87	17,78	16,82	13,24	16,81	15,02
H_{mr}^{id} [Btu/lbm]	8565,6	14041,4	10789,0	8343,0	23652,8	13078,2
H_{mr}^{id} [MJ/kg]	19,92	32,66	25,09	19,40	55,01	30,42

El poder calorífico del gas producto depende de la calidad del gas y esta depende del agente gasificante, el método de operación, la biomasa y las condiciones de operación del proceso. MCKENDRY, Peter⁵⁰ realizó un estudio sobre la producción de energía a partir de la biomasa donde estima que el poder calorífico está entre 4-6 MJ/Nm³ usando aire y vapor combinado con aire, 12-18 MJ/Nm³ usando vapor y oxígeno y 40 MJ/Nm³ utilizando hidrógeno como agente gasificante. Los resultados obtenidos están en rango 12-18 MJ/Nm³ correspondiente a la gasificación con vapor de agua, este valor es alto debido a la ausencia de nitrógeno en el gas producto.

⁵⁰ MCKENDRY, Peter. Energy production from biomass (part 3): gasification technologies. [en línea]. En: Bioresource Technology. Vol., 83, (2002). Pag 55-63. [consultado: 15 de febrero de 2019]. Disponible en internet: [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00120-1](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00120-1)

7 MODELO TERMODINÁMICO.⁵¹

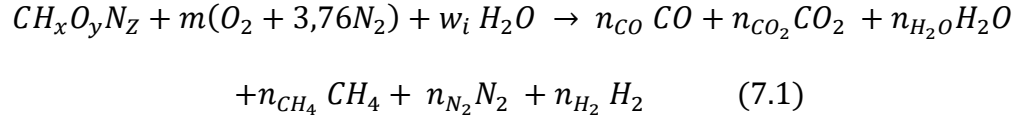
El modelo de equilibrio termodinámico predice el rendimiento máximo que puede alcanzar un producto deseado de una reacción en las condiciones deseadas. Este modelo proporciona una composición razonable del gas producto de la gasificación, sin tener en cuenta la geometría del gasificador. Se utiliza el modelo de equilibrio termodinámico para estudiar la influencia de los parámetros del combustible y del proceso.

Para el desarrollo de este modelo matemático fue necesario suponer las siguientes hipótesis:

- La gasificación se simulo en un solo paso en estado estacionario.
- El modelo se consideró adiabático.
- Se considero un modelo cero dimensional.
- Las reacciones presentes alcanzan el equilibrio químico.
- Todos los gases se consideran ideales.
- El reactor opera en su entrada y salida a presión atmosférica.
- Las cantidades azufre, cloro, y extractivos son despreciables.
- No se considera la producción de alquitranes.
- Todo el oxígeno reacciona en el proceso de gasificación.
- El nitrógeno no reacciona en el proceso de gasificación.
- Se supone que el gas producto de la gasificación solo está compuesto por $CO, CO_2, H_2O, CH_4, N_2$ y H_2 .
- No se considera la producción de cenizas.

⁵¹ BASU. Prabir. Biomass Gasification and Pyrolysis, "Practical Desing and Theory". 1 ed. Kidlinggton.: Elsevier, 2010. 364p. ISBN 978-0-12-374988-8.

Para la simulación de la gasificación de biomasa, se planteó un modelo de equilibrio estequiométrico utilizando como agente de reacción aire. La reacción de la biomasa con el agente de reacción y el vapor de biomasa es representada la ecuación **7.1**.



Donde $CH_xO_yN_z$, m , w_i , n_{CO} , n_{CO_2} , n_{H_2O} , n_{CH_4} , n_{N_2} y n_{H_2} es la fórmula química de la biomasa, cantidad de aire en base molar, cantidad de agua presente en la biomasa y moles de los componentes del gas producto (CO , CO_2 , H_2O , CH_4 , N_2 y H_2), respectivamente.

Para el planteamiento de la formula química de la biomasa es necesario conocer la composición elemental de la biomasa, en este caso, se utilizó el análisis último hallado en el numeral **3.4** (*análisis ultimo*). Se plantearon las ecuaciones **7.2**, **7.3** y **7.4** para la determinación del número de átomos del hidrógeno, oxígeno y el nitrógeno (x , y y z) presentes en la biomasa para por cada átomo de carbono.

$$x = \frac{H\% * PM_C}{C\% * PM_H} \quad (7.2)$$

$$y = \frac{O\% * PM_C}{C\% * PM_O} \quad (7.3)$$

$$z = \frac{N\% * PM_C}{C\% * PM_N} \quad (7.4)$$

Donde $C\%$, $H\%$, $O\%$, $N\%$, PM_C , PM_H , PM_O y PM_N son la composición elemental y la masa molecular de cada elemento.

El contenido de humedad de la biomasa es hallado por el método descrito en el numeral **3.2.1** (*Humedad*). Es necesario hallar la cantidad de agua por kmol de biomasa para los cálculos estequiométricos. La ecuación **7.5** se utiliza para hallar la cantidad de agua por kmol de biomasa, donde w_i , w , PM_{bms} y PM_{H_2O} es la cantidad de agua que entra al sistema, el contenido de humedad de la biomasa, el peso

molecular de la biomasa y el peso molecular del agua, respectivamente. El peso molecular de la biomasa se calcula resolviendo la ecuación 7.6.

$$w_i = \frac{PM_{bms} * w}{PM_{H_2O} * (1 - w)} \quad (7.5)$$

$$PM_{bms} = 1 * PM_C + x * PM_H + y * PM_O + z * PM_N \quad (7.6)$$

Para determinar la cantidad de aire necesario para que ocurra la reacción, es necesario plantear la relación de equivalencia (ϕ) (ecuación 7.7), la cual representa la razón entre la relación aire combustible real $((A/F)_{real})$ y la relación aire combustible estequiométrica $((A/F)_{esteq})$.

$$\phi = \frac{\left(\frac{A}{F}\right)_{real}}{\left(\frac{A}{F}\right)_{esteq}} \quad (7.7)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{A}{F}\right)_{real} &= \frac{m_{areal}}{m_{bio}} \quad ; \quad m_{areal} = m * 4,76 * M_{air} \\ \left(\frac{A}{F}\right)_{esteq} &= \frac{m_{aesteq}}{m_{bio}} \quad ; \quad m_{aesteq} = a_T * 4,76 * M_{air} \\ \phi &= \frac{m}{a_T} \end{aligned} \quad (7.8)$$

m_{areal} , m_{aesteq} , m_{bio} , a_T y M_{air} son la masa de aire real, masa de aire estequiométrica, masa de la biomasa, cantidad de aire estequiométrica, y la masa molar del aire, respectivamente.

El aire estequiométrico es la cantidad mínima de aire necesario para que ocurra la combustión completa, y esta se determina por medio del balance de masa del proceso de combustión estequiométrica. Por tanto, para el proceso de combustión de biomasa la cantidad de aire estequiométrica se determina mediante la ecuación 7.9.

$$a_T = 1 + \frac{x}{4} + \frac{w_i}{2} - \frac{y}{2} \quad (7.9)$$

Para la solución de la ecuación **7.1** se plantea un balance atómico para el carbón, hidrógeno, oxígeno y el nitrógeno (ecuaciones **7.10**, **7.11**, **7.12** y **7.13**, respectivamente).

$$1 = n_{CO} + n_{CO_2} + n_{CH_4} \quad (7.10)$$

$$x + 2 * w_i = 2 * n_{H_2O} + 4 * n_{CH_4} + 2 * n_{H_2} \quad (7.11)$$

$$y + 2 * m + w_i = n_{CO} + 2 * n_{CO_2} + n_{H_2O} \quad (7.12)$$

$$z + 3,76 * 2 * m = 2 * n_{N_2} \quad (7.13)$$

El balance atómico proporciona 4 ecuaciones de las 6 necesarias para poder obtener el equilibrio de masa, las otras dos ecuaciones se obtuvieron de las constantes de equilibrio de las reacciones metanación (ecuación **7.14**) y de cambio agua-gas (ecuación **7.15**) presentes en la gasificación.



El equilibrio termodinámico de las reacciones se supuso en la zona de gasificación, todos los gases presentes en las reacciones se asumen como ideales, y el proceso se lleva a cabo a una atm de presión. Por lo tanto, las constantes de equilibrio que son función de la temperatura para las ecuaciones **7.14** y **7.15** vienen dadas por las ecuaciones **7.16** y **7.17**, donde $n_{tot} = n_{CH_4} + n_{H_2} + n_{CO_2} + n_{H_2O} + n_{N_2} + n_{CO}$

$$K_{pM} = \frac{n_{CH_4} * n_{tot}}{n_{H_2}^2} \quad (7.16)$$

$$K_{pWG} = \frac{n_{CO_2} * n_{H_2}}{n_{H_2O} * n_{CO}} \quad (7.17)$$

Tanto las ecuaciones estequiométricas como las de equilibrio, se pueden resolver simultáneamente. Sin embargo, es necesario determinar las constantes de equilibrio, las cuales son definidas considerando la función de Gibbs (ecuaciones **7.18**), donde $-\Delta G_T^\circ$ es la energía libre de Gibbs del producto que comprende n especies y está dada por la ecuación **7.19**, v_i es el coeficiente estequiométrico de

cada reacción, $\bar{g}_{Ti}^{\circ}$ es la energía libre de Gibbs para cada especie en particular. $\bar{h}_f^{\circ}$, $\bar{s}_f^{\circ}$, $\bar{h}$, $\bar{s}$, $\bar{h}_{298K}$ y $\bar{s}_{298K}$ son la entalpía estándar de formación, la entropía estándar de formación, la entalpía a la temperatura especificada, la entropía a la temperatura especificada, la entalpía estándar molar a la temperatura de referencia y la entropía estándar molar a la temperatura de referencia, respectivamente.

$$\ln(K) = \left(\frac{-\Delta G_T^{\circ}}{R_u * T} \right) \quad (7.18)$$

$$-\Delta G_T^{\circ} = \sum_{i=1}^n v_i * \bar{g}_{Ti}^{\circ} \quad (7.19)$$

$$\bar{g}_{Ti}^{\circ} = \bar{h}_{Ti} - T * \bar{s}_{Ti} \quad (7.20)$$

$$\bar{h}_{Ti} = \bar{h}_f^{\circ} + \bar{h} - \bar{h}_{298K} \quad (7.21)$$

$$\bar{s}_{Ti} = \bar{s}_f^{\circ} + \bar{s} - \bar{s}_{298K} \quad (7.22)$$

Para el cálculo de la temperatura es necesario el planteamiento de un balance de energía, en el cual, la energía que entra al sistema con la biomasa (**HR** ecuación 7.23) es igual a la energía que sale con los productos de la reacción (**HP** ecuación 7.24). Donde $\bar{h}_{f\ bio}^{\circ}$ es la energía de formación de la biomasa a la temperatura estándar y viene dada por la ecuación 7.25.

$$HR = \bar{h}_{f\ bio}^{\circ} + m * \bar{h}_{f\ O_2}^{\circ} + m * 3.76 * \bar{h}_{f\ N_2}^{\circ} + \bar{h}_{f\ H_2O}^{\circ} \quad (7.23)$$

$$HP = n_{CH_4} * \bar{h}_{CH_4} + n_{H_2} * \bar{h}_{H_2} + n_{CO_2} * \bar{h}_{CO_2} + n_{H_2O} * \bar{h}_{H_2O} \\ + n_{N_2} * \bar{h}_{N_2} + n_{CO} * \bar{h}_{CO} \quad (7.24)$$

$$\bar{h}_{f\ bio}^{\circ} = LHV_{mol\ bm\ bs} + \left(\bar{h}_{f\ CO_2}^{\circ} + \frac{x * \bar{h}_{f\ H_2O}^{\circ}}{2} \right) \quad (7.25)$$

La determinación del poder calorífico superior se determinó con la relación seleccionada por CHANNIWALA & PARIKH⁵² (ecuación **7.26**) la cual presenta un error de 1,45%. La ecuación **7.27** relaciona los dos poderes caloríficos.

$$HHV_d = 0,3491 * fm_C + 1,1783 * fm_H - 0,0151 * fm_N - 0,0211 * fm_{ash} \quad (7.26)$$

$$LHV = HHV - (w_i * h_{fg_w}) \quad (7.27)$$

$$LHV_{mol\ bm\ bs} = \frac{LHV}{PM_{H_2O}}$$

El poder calorífico del gas producto se determinó con ecuaciones planteadas por la norma ASTM D3588-98 (ecuación **7.28**)

$$LHV_{gas} = 12,07935 * y_{d\ H_2} + 11,94149 * y_{d\ CO} + 37,631 * y_{d\ CH_4} \quad (7.28)$$

7.1 VALIDACIÓN

La simulación fue evaluada comparando los resultados experimentales obtenidos por Barrio M., 2002.⁵³. El autor desarrollo experimentos de gasificación bajo condiciones controladas a escala de laboratorio, en los que se evaluó el cambio de las concentraciones del gas producto en función de la variación del contenido de humedad (w) y la relación aire combustible o relación de equivalencia (ER ó ϕ). La biomasa utilizada fueron Pellets de madera. El análisis ultimo y su fórmula química se representan en la **tabla 29**.

⁵² CHANNIWALA, S; PARIKH, P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. EN: Fuel. Vol., 81. (May 2002); pg 1051-1063.

⁵³ BASU. Prabir. Biomass Gasification and Pyrolysis, "Practical Desing and Theory". 1 ed. Kidlinggton.: Elsevier, 2010. 364p. ISBN 978-0-12-374988-8.

Tabla 29 Formula química de la biomasa usada como referencia

Biomasa: Pellets de Madera (Barrio M., 2002)								
Análisis Ultimo (%)					Formula Química: $C_cH_xO_yN_z$			
C	H	N	O	Ash	c	x	y	z
50,7	6,9	0,3	41,7	0,39	1	1,62	0,62	0,005

Fuente: Barrio M., 2002.

Tabla 30 Resultados experimentales, comparados con los obtenidos por medio del modelo matemático.

Prueba		w (%)	φ	H_2 (%)	CO (%)	CO ₂ (%)	CH ₄ (%)	N ₂ (%)	r
1	Experimental	6,38	0,259	15,6	23,9	10,1	1,7	48,7	0,943
	Modelo			24,08	25,36	10,73	1,28	39,21	
	%Error						35,2	5,7	
2	Experimental	6,66	0,254	16,4	25,3	9,4	1,5	47,8	0,948
	Modelo			24,26	25,26	10,91	1,43	38,13	
	% Error						32,3	0,15	
3	Experimental	6,89	0,266	16,5	25,3	9,3	1,4	47,3	0,958
	Modelo			23,88	25,14	10,7	1,05	39,23	
	% Error						30,9	0,63	
4	Experimental	7,01	0,262	16,4	25,2	9,4	1,6	47,5	0,953
	Modelo			24,04	25,1	10,81	1,16	38,88	
	% Error						31,7	0,39	
5	Experimental	7,25	0,239	16,8	25,8	9,1	1,5	46,8	0,945
	Modelo			24,68	25,04	11,44	1,98	36,87	
	% Error						31,9	3,1	
6	Experimental	7,57	0,227	16,4	25,2	9,4	1,6	47,5	0,931
	Modelo			24,88	24,89	11,87	2,5	35,86	
	% Error						34,1	1,2	
Promedio									0,947

El autor desarrollo 6 experimentos, en los cuales midió la composición del gas producto en base seca con la ayuda de un a equipo de cromatografía de gases 8610C de SRI Instruments. La **tabla 30**, compara los resultados experimentales con

los obtenidos por medio del modelo matemático, estos resultados representan el porcentaje volumétrico de la composición del gas producto en base seca.

La simulación ofrece valores cercanos a los resultados experimentales, los valores de error varían en algunos compuestos, debido a que, el modelo matemático asume un comportamiento ideal de los gases. Además, el modelo evalúa una temperatura ideal para que las reacciones de gasificación se desarrollen por completo, comportamientos que son difíciles de encontrar de forma experimental, pues las condiciones son muy variables y se generan reacciones secundarias difíciles de predecir.

Este modelo matemático puede ser utilizado para estudiar la gasificación de cisco de café bajo condiciones ideales, predecir la composición del gas producto, y optimizar los parámetros de operación del proceso. Los datos de composición utilizados son los presentados en la **tabla 8**, los cuales fueron hallados de forma experimental en el capítulo **3** (*Caracterización fisicoquímica del cisco de café*).

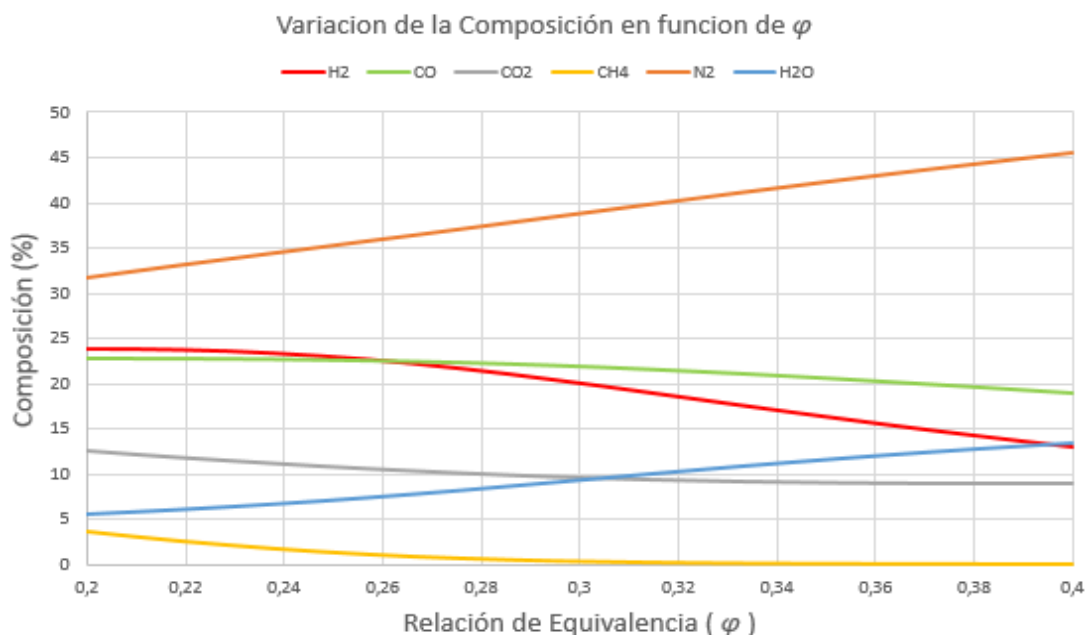
En la primera parte de este estudio, se evaluó el efecto de la relación de equivalencia en la composición del gas producto, el poder calorífico y la temperatura de gasificación. La relación de equivalencia en la gasificación varía entre el rango de 0,2 y 0,4 ⁵⁴. Valores menores a 0,2 pueden traer problemas al proceso, generando gasificación incompleta, alta formación de alquitranes y bajo poder calorífico. Valores superiores a 0,4 da como resultado la formación de productos de combustión como dióxido de carbono (CO_2) y agua (H_2O), además de un incremento indeseable en la temperatura del proceso.⁵⁵

⁵⁴ Narvaez, I., Orío, A., Aznar, M. P., Corella, J., Biomass Gasification with Air in an Atmospheric Bubbling Fluidized Bed. Effect of Six Operational Variables on the Quality of the Produced Raw Gas, Ind. Eng. Chem. Res. Vol.35, 1996, pp. 2110-2120.

⁵⁵ BASU. Prabir. Biomass Gasification and Pyrolysis, "Practical Desing and Theory". 1 ed. Kidlinggton.: Elsevier, 2010. 364p. ISBN 978-0-12-374988-8.

La **figura 30**, representa el cambio en el porcentaje volumétrico de la composición del gas producto de la gasificación de cisco de café en función de la relación de equivalencia.

Figura 30 Variación de la composición en función de la relación de equivalencia

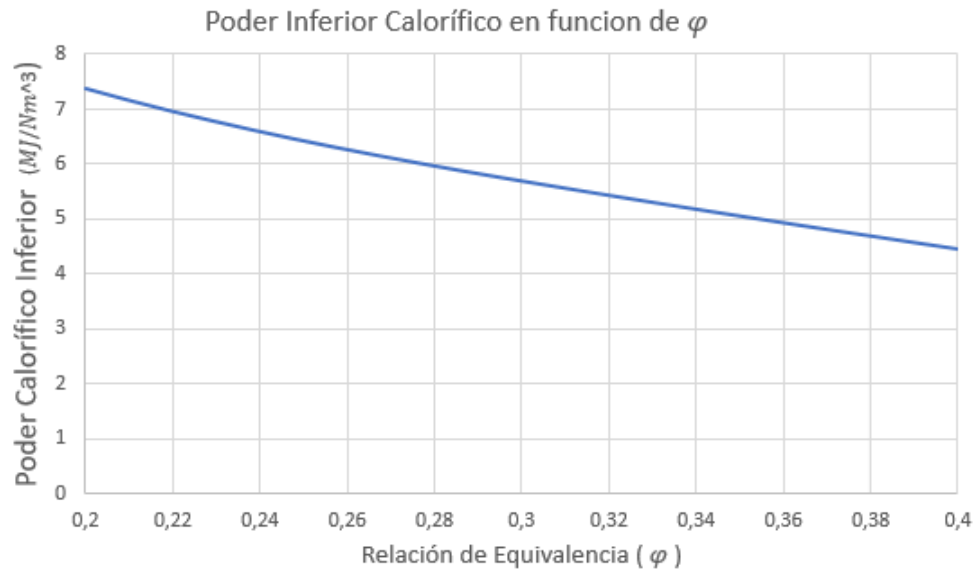


La **figura 30**, muestra como al incrementar la relación de equivalencia se generan más reacciones de oxidación aumentando el contenido dióxido de carbono (CO_2) y agua (H_2O), por lo cual, el contenido de monóxido de carbono (CO) y el de hidrógeno (H_2) disminuye. La reacción de metanización también se ve afectada con el exceso de aire, disminuyendo la formación de metano (CH_4) y el contenido de nitrógeno aumenta linealmente diluyendo la pureza de la mezcla.

El exceso de aire en el proceso de gasificación genera resultados indeseables, los cuales se ven reflejados en la calidad del gas producto. La **figura 31** representa el cambio del poder calorífico inferior en función de la relación de equivalencia. Demostrando que la calidad del gas producto disminuye con el aumento del exceso de aire, el poder calorífico inferior presenta valores más altos a bajas relaciones de

equivalencia. Pasar de una relación de 0,2 a 0,4, puede representar una pérdida $2,943 \text{ MJ}/\text{Nm}^3$, lo cual representa un 39,8% de la energía total aprovechable.

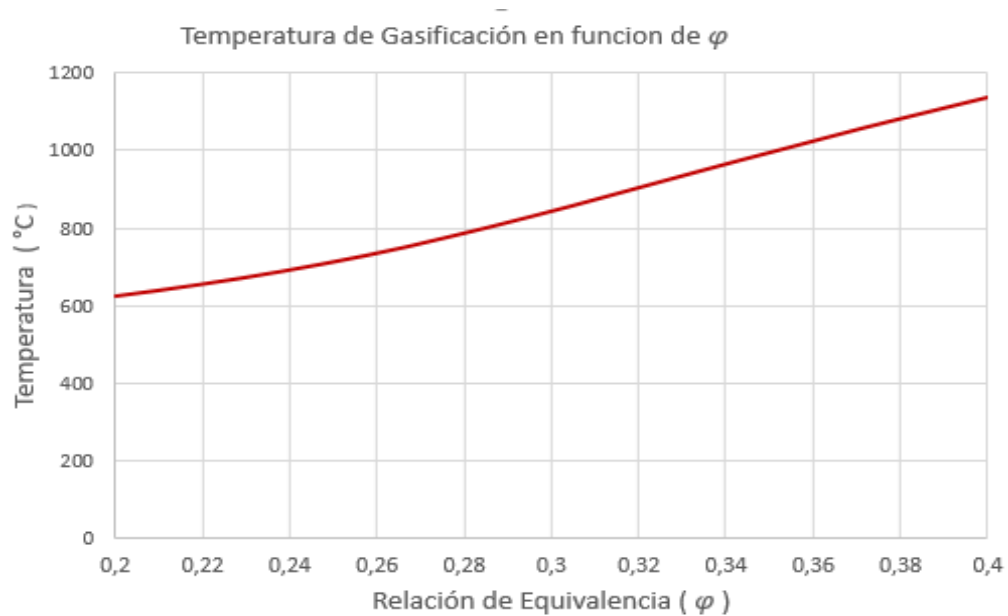
Figura 31 Variación del poder calorífico inferior en función de la relación de equivalencia



Otro efecto no deseado al aumentar la relación de equivalencia es el aumento de la temperatura ideal de gasificación, esta temperatura favorece el equilibrio de las reacciones químicas presentes en el proceso de gasificación, la cual, es encontrada al igualar la energía de los productos de la gasificación con la energía reactivos (biomasa). La **figura 32**, representa la variación de la temperatura ideal de gasificación en función de la relación de equivalencia. Pasar de una relación de 0,2 a 0,4 aumenta la temperatura del proceso en $511,8^\circ \text{C}$, indicando que la reacción necesita más energía para estar en equilibrio termodinámico.

Como resultado, se obtiene que la mejor relación de equivalencia para el proceso de gasificación teórica del cisco de café es $\varphi=0,2$, el cual, proporciona una composición volumétrica del gas producto de 23,8%, 22,7%, 12,5%, 3,68%, 5,6%, y 31,73% para el H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , H_2O , y N_2 , respectivamente. Esta composición presenta un poder calorífico inferior de $7,384 \text{ MJ}/\text{Nm}^3$, a una temperatura ideal de gasificación de $624,2^\circ \text{C}$.

Figura 32 Variación de la temperatura ideal de gasificación en función de la relación de equivalencia.



Al definir la relación de equivalencia óptima como $\varphi=0,2$, se evalúa el efecto de la variación de la temperatura con la composición del gas producto, y el poder calorífico de este. La **figura 33**, representa el cambio en el porcentaje volumétrico de la composición del gas producto de la gasificación de cisco de café, en función de la temperatura. Donde al incrementar la temperatura disminuye el contenido de dióxido de carbono, favoreciendo el aumento en el contenido de monóxido de carbono. La alta temperatura disminuye la formación de metano, lo que genera un aumento en el contenido de hidrógeno y de agua.

La **figura 34**, muestra que el poder calorífico inferior presenta un crecimiento del 2% en su valor, con el aumento de la temperatura, lo cual no es significativo en comparación con la energía necesaria para llevar el proceso de gasificación a una elevada temperatura.

Figura 33 Variación de la composición en función de la temperatura

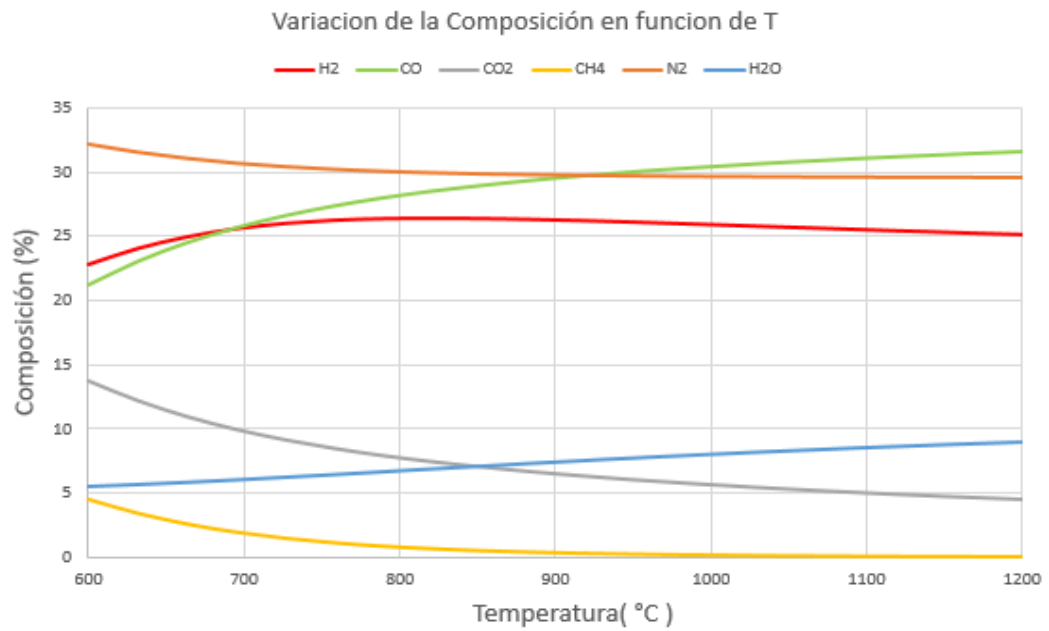
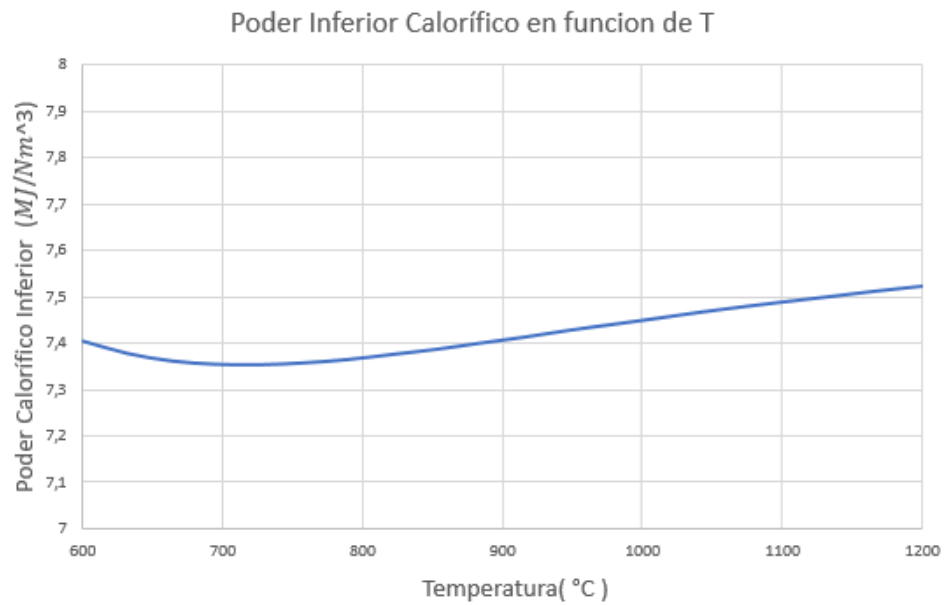


Figura 34 Variación del poder calorífico inferior en función de la temperatura



Teniendo en cuenta las velocidades de reacción del carbón fijo con el dióxido de carbono como agente de gasificación estudiado en el numeral **4.1.4** del presente trabajo, la temperatura que más favorece el proceso de gasificación es la de 800°C, debido a que en esta se presenta una mayor velocidad de reacción.

Teniendo en cuenta una relación de equivalencia $\varphi=0,2$ y una temperatura de 800°C, se simuló la composición del gas producto en el proceso de gasificación para las tres biomásas torrefactadas en el capítulo 5 (*tratamiento térmico del cisco de café*), los valores de composición fueron tomados de la **tabla 23**.

En la **figura 35**, se presenta una comparación entre los resultados de la composición del gas obtenido para los diferentes tratamientos térmicos aplicados al cisco de café, de igual forma en la **tabla 31**, se presentan los resultados descritos anteriormente, además de mostrar el cambio en el poder calorífico inferior. Los resultados fueron simulados con una relación de equivalencia $\varphi=0,2$, y una temperatura de 800°C.

Figura 35 Composición del gas obtenido para las biomásas torrefactadas; $T=800^{\circ}\text{C}$, $\varphi=0,2$

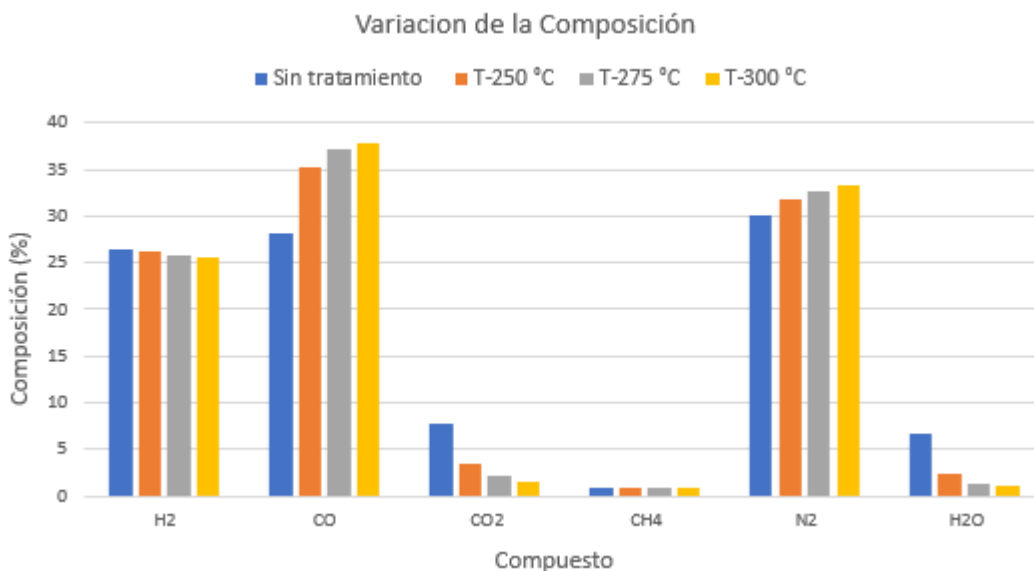


Tabla 31 Composición del gas obtenido para las biomásas torrefactadas; $T=800^{\circ}\text{C}$, $\varphi=0,2$

Cisco de café	H_2 (%)	CO (%)	CO_2 (%)	CH_4 (%)	N_2 (%)	H_2O (%)	LHV (MJ/m^3)
Sin tratamiento	26,44	28,22	7,768	0,827	30,04	6,7	7,369
T-250 °C	26,21	35,29	3,497	0,8126	31,8	2,391	7,874
T-275 °C	25,77	37,18	2,134	0,7857	32,77	1,361	7,957
T-300°C	25,57	37,84	1,6	0,7731	33,23	0,9952	7,977

Los resultados presentan un aumento del 7,6% en el poder calorífico inferior del gas producto para la biomasa con mayor temperatura de torrefacción, este aumento es debido al incremento del 25,4% en el contenido de monóxido de carbono, y la reducción del 79,4% en la composición del dióxido de carbono. El contenido de agua en la composición del gas se reduce en 85,1% con los tratamientos térmicos. La cantidad de hidrógeno decrece en un 3,2% y la cantidad de metano presenta una reducción del 6,5%.

Los mejores resultados, fueron obtenidos a una temperatura de gasificación de 800°C y con una relación de equivalencia de 0,2 para el cisco de café torrefactado a 300°C con un tiempo de residencia de 60 minutos.

8 CONCLUSIONES

La caracterización fisicoquímica del cisco de café permitió determinar los porcentajes de humedad, material volátil, carbón fijo, poder calorífico y la composición elemental. El cisco presenta un bajo contenido tanto de humedad como de ceniza, lo cual mejora el funcionamiento de los gasificadores, disminuyendo el gasto energético producto de la eliminación de la humedad presente en la biomasa, y facilitando los procesos de limpieza del gas producto. También, contiene un poder calorífico alto, garantizando al cisco de café como buen material para la producción de energía y un posible sustituto de los combustibles convencionales.

Mediante el tratamiento térmico al cisco de café (torrefacción), se aumentó el carbón fijo y se disminuyó el contenido de materia volátil (gases condensables y alquitranes) aumentando la densidad energética de cisco. Se notó que el poder calorífico aumento con la temperatura de torrefacción, siendo el cisco torrefactado a 300°C el que presento mejores características energéticas y un menor contenido de alquitranes, optimizando la operación de gasificación y la calidad del gas producto. También, se determinó que el cisco torrefactado tuvo una mayor producción de gas por kg de materia que el cisco de café sin torrefactar, debido a la previa liberación de los vapores.

Mediante la cromatografía se determinó la composición experimental del gas producto en dos temperaturas 700 y 800°C, donde se observó una mayor concentración de hidrógeno y una reducción de dióxido carbono a la temperatura de 800°C con respecto a la temperatura de 700°C, aumentando el poder calorífico en base másica.

La expresión matemática hallada a partir de los valores de energía de activación, modelo de reacción y factor pre-exponencial obtenidos para cada caso de estudio, predicen exitosamente el comportamiento de la descomposición térmica del cisco de café. Las curvas teóricas y experimentales se ajustan con un porcentaje de error bajo, por lo cual, los parámetros cinéticos pueden ser utilizados para predecir el comportamiento del cisco de café en procesos térmicos para diferentes medios de reacción, simulando el proceso de gasificación en un reactor de lecho fijo downdraft.

Fracción

El modelo de equilibrio termodinámico cero dimensional predice el rendimiento máximo de los productos de la gasificación. Sin embargo, en los procesos de gasificación real no se llevan a cabo por completo las diferentes reacciones de gasificación, por tal razón, el modelo presenta un coeficiente de correlación promedio de 0,947 con relación a los datos experimentales presentados en la literatura. A pesar de esto, este modelo se puede utilizar para predecir la composición aproximada del gas para un proceso de gasificación de biomasa.

Se utilizó el modelo termodinámico (0D), para determinar el radio de equivalencia y la temperatura de gasificación óptimas para un proceso de gasificación ideal del cisco de café. Al evaluar el cisco de café torrefactado bajo las condiciones de operación se determinó que el cisco de café torrefactado a 300 °C presenta una mejor calidad del gas producto, presentando un aumento en el poder calorífico del gas con respecto a la biomasa sin tratar, demostrando que la torrefacción mejora el proceso de gasificación de biomasa.

El exceso de aire en el proceso de gasificación genera resultados indeseables en la calidad del gas producto, reduce el contenido de gases combustibles como hidrógeno, monóxido de carbono, y metano mientras que aumenta la composición de productos no deseados como nitrógeno, dióxido de carbono y agua, generando disminución en el poder calorífico, además de un aumento en la temperatura de reacción

9 RECOMENDACIONES

Para futuras investigaciones, se recomienda el análisis de la composición de los gases producto de la gasificación de biomasa torrefacta en un espectro de temperatura más amplio, de esta manera evaluar la temperatura en cual se produce el mejor rendimiento de los gases. También, que se implemente un protocolo experimental en el cual sea posible analizar la reproducibilidad del proceso, garantizando un valor real de la composición. Para futuros trabajos, se recomienda realizar pruebas de termogravimetría de la biomasa torrefactada bajo efectos de una mezcla de nitrógeno y dióxido de carbono, lo cual permitirá entender de forma más real el proceso de gasificación.

Se recomienda realizar pruebas experimentales inyectando un flujo de arrastre sobre el reactor para evaluar cómo influye este en la calidad del gas, además de realizar un montaje que permita conectar el reactor al cromatógrafo de gases, de esta manera poder medir la composición de forma continua y ser más precisos en los resultados.

Para entender mejor el comportamiento del proceso de gasificación, se recomienda la construcción de un gasificador a pequeña escala, en el cual, se pueda variar el radio de equivalencia, el tipo de biomasa, medir la temperatura en las diferentes zonas de gasificación, entre otros parámetros, prediciendo de esta manera el funcionamiento óptimo experimental para este tipo de gasificador, así como también poder validar los datos teóricos obtenidos de los diferentes modelos con los experimentales.

Para predecir con mayor precisión el proceso de gasificación, se pueden generar modelos más complejos que relacionen los modelos cinéticos con el modelo termodinámico, además, de incluir fenómenos de transferencia de masa y calor.

BIBLIOGRAFÍA

ACEVEDO, Carlos; ROJAS, Hemerson. Cuantificación del potencial energético de los residuos agrícolas de la caña de azúcar en el departamento de Cundinamarca. Tesis de pregrado para optar al título de ingeniero eléctrico. Bogotá D.C.: Universidad Distrital Francisco José de Caldas. 2017. P 50.

ASTM D3588-98. Práctica estándar para calcular el valor calorífico, el factor de compresibilidad y la densidad relativa de combustibles gaseosos. [en línea]. (aprobada 2017). [consultado: 15 de febrero de 2018]. Disponible en internet: <https://compass.astm.org/download/D3588.8593.pdf>.

ASTM D5373-16. Standard Test Methods for Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Analysis Samples of Coal and Carbon in Analysis Samples of Coal and Coke. [en línea]. (última revisión 2016). [consultada: 18 de enero de 2019]. Disponible en internet: https://compass.astm.org/EDIT/html_annot.cgi?D5373+16

ASTM E1131-08. Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry. [en línea]. (aprobada 2014). [consultado: 15 de enero de 2019]. Disponible en internet: <https://www.astm.org/Standards/E1131.htm>

ASTM E1755-01. Método de prueba estándar para cenizas en biomasa. [En línea]. (aprobada en 2015). [consultada: 15 de octubre de 2018]. Disponible en internet: [https://compass.astm.org/EDIT/html_annot.cgi?E1755+01\(2015\)](https://compass.astm.org/EDIT/html_annot.cgi?E1755+01(2015))

ASTM E1756 – 08. Método de prueba estándar para la determinación de sólidos totales en biomasa. [en línea]. (aprobada 2015). [consultada: 15 de octubre de

2018] disponible en internet:
[https://compass.astm.org/EDIT/html_annot.cgi?E1756+08\(2015\)](https://compass.astm.org/EDIT/html_annot.cgi?E1756+08(2015))

ASTM E1757-01. Practica estándar para la preparación de biomasa para análisis compositivo. [en línea]. (aprobada 2015). [consultado: 15 de octubre de 2018]. Disponible en internet: https://compass.astm.org/EDIT/html_annot.cgi?E1757

ASTM E872-82. Método de prueba estándar para materia volátil en el análisis de combustible de madera particulada. [en línea]. (aprobada en 2013). [consultada: 15 de octubre de 2018]. Disponible en internet: [https://compass.astm.org/EDIT/html_annot.cgi?E872+82\(2013\)](https://compass.astm.org/EDIT/html_annot.cgi?E872+82(2013))

BARAJAS, Fabián. Diseño y construcción de un gasificador para el aprovechamiento energético de la biomasa residual forestal de la universidad industrial de Santander. Proyecto de grado. Bucaramanga.: Universidad industrial de Santander. 2013.

BASU. Prabir. Biomass Gasification and Pyrolysis, "Practical Desing and Theory". 1 ed. Kidlington.: Elsevier, 2010. 364p. ISBN 978-0-12-374988-8

BRAZ, Carlos Eduardo; CRNKOVIC, Paula M. Physical – Chemical Characterization of Biomass Samples for Application in Pyrolysis Process [en línea]. En: CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS, 2014, Vol. 37, p. 523-528. ISBN 978-88-95608-28-0. [Consultado: 21 de octubre de 2018]. Disponible en internet: <https://uao.libguides.com/c.php?g=529806&p=4412778>

Bridgwater, A. Progress in thermochemical biomass conversion. Birmingham: Blackwell science. Vol., 1. 2001.

BRYDEN, Kenneth; RAGLAND, Kenneth. Numerical Modeling of a Deep, Fixed Bed Combustor. EN: Energy & Fuels. Vol., 10. (Jul 1996); pg 269-275.

BUDI, Alicia. Estimación del potencial energético de la biomasa residual agrícola y análisis de aprovechamiento en los municipios de la comarca del alto Palancia. Castellón de la plana. Tesis de maestría, Castellón de la plana.: Universidad Jaume I. 2017. pg 46.

CENGEL, Yunes; BOLES, Michael. Termodinámica, reacciones químicas. 7 ed. México: MCGraw-Hill. 2012. 784p.

CHANNIWALA, S; PARIKH, P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. EN: Fuel. Vol., 81. (May 2002); pg 1051-1063.

COUTO, Nuno; SILVA, Valter; MONTEIRO, Eliseu; BRITO, P.SD; ROUBOA, Abel. Experimental and Numerical Analysis of Coffee Husks Biomass Gasification in a Fluidized Bed Reactor. EN: Energy Procedia. Vol.,36 (2013), pag 591-595

CUTIÑO, Enma; MEDINA, Margarita; ORTEGA, Giselle. Análisis termogravimétrico y térmico diferencial de diferentes biomásas vegetales. En: RTQ. Vol 31(may-ago,2011); p 3

GARCIA, Luis. Obtención de gas combustible a partir de la gasificación de biomasa en un reactor de lecho fijo. [En línea]. Tesis para Magíster en Ingeniería Mecánica. Bogotá D.C.: Universidad Nacional de Colombia. 2011. Pg 8. (consultado 18 de marzo 2018) disponible en: <http://www.bdigital.unal.edu.co/4133/1/291461.2011.pdf>

KORE, Sileshi; ASSEFA, Abebayhu; MATTHIAS, Mayerhofer; SPLIETHOFF, Hartmut. Steam Gasification of Coffee Husk in Bubbling Fluidized Bed Gasifier. EN: BIONATURE 2013 : The Fourth International Conference on Bioenvironment, Biodiversity and Renewable Energies. [consultado: 21 de octubre de 2018]. Disponible en internet: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.686.9913&rep=rep1&type=pdf>

KUDO, K.; Yoshida, E. The decomposition process of wood constituents in the course of carbonization I: the decomposition of carbohydrate and lignin in Mizunara EN: Journal of the Japan Wood Research Society , 1957. Pg 125–127.

MARTIN-LARA, M.A; BLÁZQUEZ, G; ZAMORA, M.C; CALERO, M. Kinetic modelling of torrefaction of olive tree pruning. EN: Applied Thermal Engineering. Vol., 113. (feb, 2017); pg 1410-1418

MATHIEU, Philippe; Dubuisson, Raphael. Performance analysis of a biomass gasifier. EN: Energy Conversion and Management. Vol., 43. (jun-agos 2002); pg 1291-1299.

MCKENDRY, Peter. Energy production from biomass (part 3): gasification technologies. [en línea]. En: Bioresource Technology. Vol., 83, (2002). Pg. 55-63. [consultado: 15 de febrero de 2019]. Disponible en internet: [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00120-1](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00120-1)

MOHAN, Disnesh; PITTMAN, Charles U; STEELE, Philip H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. [en línea]. EN: Energy & Fuels. Vol., 20, (2006). Pg. 848–889. [consultado: 28 de junio 2018]. Disponible en internet: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ef0502397>

NARVAEZ, Ian; ORIO, Alberto; AZNAR, Maria P; CORELLA, Jose. Biomass Gasification with Air in an Atmospheric Bubbling Fluidized Bed. Effect of Six Operational Variables on the Quality of the Produced Raw Gas. [en línea]. EN: Ind. Eng. Chem. Res. Vol.,35, (1996). pg. 2110-2120. [consultado: 12 de septiembre 2018]. Disponible en internet: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ie9507540>

OROSCO, Jair; PATIÑO, Franklin; QUINTERO, Mabel; RODRIGUEZ, Lyian. Gasificación de biomasa residual a pequeña escala y aprovechamiento térmico para secado de café. Trabajo de investigación. Bucaramanga.: Universidad industrial de Santander; universidad pontificia bolivariana; fundación para la producción agropecuaria tropical sostenible. 2017.

PARIKH, Jigsha; CHANNIWALA, S.A; GHOSAL, G.K. A correlation for calculating elemental composition from proximate analysis of biomass materials [en línea]. En: FUEL. Vol., 86, (2017). Pag 1710-1719. [consultado: 24 de octubre de 2018]. Disponible en internet: https://www.researchgate.net/publication/244067708_A_correlation_for_calculating_elemental_composition_from_proximate_analysis_of_biomass_materials

PATRA, Tapas K; SETH, Pratik N. Biomass gasification models for downdraft gasifier: A state-of-art review. [en línea]. EN: Renewable and sustainable Energy Reviews. Vol., 50, (oct 2015). Pg. 583-593. [consultado: 24 de enero de 2019]. Disponible en internet: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032115004700>

PUIG-Arnavat, Maria; BRUNO, Joan C; CORONAS, Alberto. Review and analysis of biomass gasification models. [en línea]. EN: Renewable and sustainable energy reviews. Vol., 14, (Dic 2010). Pg. 2841-2861. [consultado: 24 de enero de 2019] disponible en internet : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032110002108>

Solar Energy Research Institute. A survey of biomass gasification: Kinetics of char gasification reactions above 500 °C (Chapter 7). 3rd ed. Colorado.: SERI, 1979. Pg 289

REZANDE, Fernanda; TANNOUS, Katia; RUEDA-ORDOÑEZ, Yesid. Combustion reaction kinetics of guarana seed residue applying isoconversional methods and consecutive reaction scheme. EN: Bioresource Technology. Vol., 219. (Nov, 2016). Pg 392-402

RINCON, Sonia; GOMEZ, Alexander; KLOSE, Wolfgang. Gasificación de biomasa residual de procesamiento agroindustrial. Bogotá: universidad nacional de Colombia. Facultad de ingeniería. Departamento de ingeniería mecánica y mecatrónica.2011. p.27.

RODRIGUEZ, Catalina; GORDILLO, Gerardo. Adiabatic Gasification and Pyrolysis of Coffee Husk Using Air-Steam for Partial Oxidation. EN: Journal of Combustion. Vol., 14, (abr, 2011), pag 9

RUEDA-ORDOÑEZ, Yesid; TANNOUS, Katia. Isoconversional kinetic study of the thermal decomposition of sugarcane straw for thermal conversion processes. EN: Bioresource Technology. Vol.,196. (Nov,2015); pg136-144

VYAZOVKIN, Sergey; WIGHT, Charles A. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data (1999). En: Acta termichica. 1999. Vol., 340-341, P. 53-68. [consultado: 18 de enero de 2019]. Disponible en internet: [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00253-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00253-1)

ANEXOS

Anexo A. Procedimiento para la preparación de la biomasa.

El café llega de los diferentes rincones de Santander a la trilladora, esta se encarga de separar el cisco de la semilla de café, la cual es procesada para su posterior comercialización. El cisco queda como desecho y se utiliza para hacer compost, concentrado para cerdos y reces, y la preparación de comida para aves. Los caficultores lo utilizan como abono orgánico después de un proceso de descomposición y para la producción de calor como combustible en hornos.

Inicialmente el cisco se deja al sol por 8 horas para un secado previo. Se seleccionaron aproximadamente 80 g, los cuales se trituraron en un molino de cuchillas (Elite cuisine), esta etapa duró aproximadamente 10 minutos por muestras de 10 g, y se llevó hasta un tamaño de partícula visiblemente menor a 1mm

Fotografía 1 Tamizador fritsch



Siguiendo el método de preparación A descrito en la norma, se tamizó la biomasa con un tamizador marca Fritsch (**fotografía 1**), el cual cuenta con tres tamaños de malla diferentes (malla 20 o 0,850 mm, 60 equivalente a 0,250 mm y 80 o 0,180mm). La fracción retenida en el tamiz de malla 20 se procesó nuevamente para disminuir el tamaño de partícula. La fracción retenida en el tamiz de malla 80 se utilizó para el análisis de volátiles y humedad. La fracción retenida en la bandeja inferior se utilizó para el análisis de cenizas y poder calorífico.

Anexo B. Procedimiento para la determinación del contenido de humedad.

Para la preparación de la cascarilla, se siguió el procedimiento descrito en el **Anexo A**. Se seleccionó la fracción retenida en la malla 80 correspondiente a un tamaño de partícula entre 180 y 250 μ m, y se siguieron los siguientes pasos:

Se utilizaron 3 cajas Petri, las cuales se tararon y se marcaron. Por cada caja se pesó apropiadamente 0.5 g de biomasa con una balanza al 0,1 mg más cercano.

Se introdujeron las cajas Petri sin tapa con las muestras en un horno de secado a $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$ durante aproximadamente 18 horas.

Una vez pasada las 18 horas, se sacan las cajas con las muestras y se introducen en un desecador por aproximadamente 30 minutos, o hasta que estas alcancen la temperatura ambiente. Posteriormente, las cajas con las muestras son pesadas e introducidas nuevamente en el horno por una hora. La masa debe ser registrada al 0,1 mg más cercano para verificar la variación de este con el pesaje anterior.

Transcurrida una hora, se saca la muestra del horno y se introduce en el desecador hasta que alcance la temperatura ambiente, para así ser registrada su masa.

Se realiza el procedimiento anterior hasta que la variación del peso sea menos de 0,3 mg del pesaje anterior.

Anexo C. Procedimiento para la determinación de la cantidad de ceniza.

Para la preparación de la muestra se utilizó el método descrito en el **Anexo A**. Este análisis se realizó con muestras libres de humedad, siendo necesario el secado a $105\pm 3^{\circ}\text{C}$. La siguiente metodología fue utilizada para la determinación del contenido de ceniza:

- Para la eliminación de la humedad, se prepararon cuatro muestras de aproximadamente 1 g y un tamaño de partícula $< 180\ \mu\text{m}$, se colocaron en 4 cajas de Petri sin tapa y se llevaron al horno durante 18 horas. Se repite el procedimiento descrito en el numeral 3.2.1. hasta que la masa no varíe más de 0,3 mg.
- Debido a la absorción de humedad por los crisoles durante su almacenamiento, es necesario un tratamiento previo. Este consiste en colocar el crisol durante 3 hora a 575°C en una mufla. Transcurridas las 3 horas son retirados y se dejan en un desecador hasta que alcancen la temperatura ambiente, se pesan y se llevan nuevamente a la mufla por una hora. Para verificar el cambio de masa se vuelven a retirar de la mufla y se llevan al desecador nuevamente hasta que alcancen la temperatura ambiente, se pesa y se registrar el dato. Es necesario repetir el último paso hasta que la masa de crisol no varíe en más de 0,3 mg. todos los pesajes se deben hacer al 0,1 mg más cercano.
- Una vez que se ha garantizado que los crisoles no contienen humedad y ningún elemento extraño, se guardan en el desecador para evitar que adquieran humedad nuevamente.
- Se pesaron 3 muestras libres de humedad de aproximadamente 0,6 g cada una, las cuales se introdujeron en los crisoles, se anotó este dato como la masa inicial.
- Se introducen los tres crisoles sin tapa en la mufla, a una tasa de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ se lleva la temperatura de la mufla hasta 250°C y se mantiene por 30 minutos, esto con el fin de evitar que se genere llama.

Posteriormente se llevó hasta una temperatura de 575 °C en 45 minutos, y se mantuvo por un lapso de 6 horas.

- Transcurridas las 6 horas, se llevan las muestras a un desecador y se mantiene hasta que alcance la temperatura ambiente, se pesa al 0,1mg más cercano y se registra el dato.

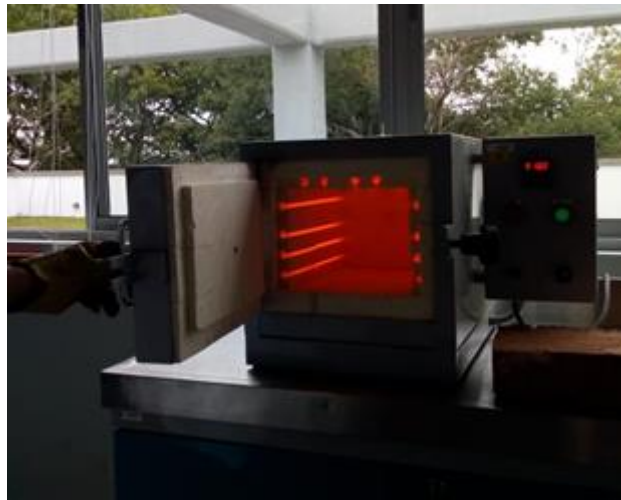
Anexo D. Procedimiento para la determinación de la materia volátil.

La preparación de la muestra se realizó de acuerdo con lo descrito en el **Anexo A**. se utilizó un tamaño de partícula entre 180 y 250 μm . Este análisis se realiza en base seca, por lo que la biomasa debe ser secada a 105 °C siguiendo el procedimiento descrito en el **Anexo B**.

Se siguieron los siguientes pasos para la determinación de la materia volátil:

- Se hizo un pretratamiento de secado a los crisoles con sus respectivas tapas en un horno a 105° C por 3 horas, con el objetivo eliminar la humedad en estos. Se pesaron al 0,1 mg más cercano y registro el peso.
- Se pesaron 3 muestras de 0.5g aproximadamente en cada crisol al 0,1 mg más cercano. Este procedimiento se realizó lo más rápido posible, para evitar la absorción de humedad por parte de la biomasa.
- Se precalentó la mufla (**fotografía 2**) hasta una temperatura aproximada de 915°C.
- Los crisoles con las muestras tapadas se llevaron rápidamente dentro de la mufla. Este procedimiento se debe realizar lo más rápido posible para evitar la pérdida de calor por parte de la mufla. Una vez cerrada la mufla se contabilizaron 7 minutos con 20 segundos, transcurrido el tiempo, se retiran los crisoles rápidamente y se introduce en un desecador hasta que estos alcancen la temperatura ambiente. Se realiza el pesaje al 0.1mg más cercano y se registra como masa final.

Fotografía 2 Mufla precalentada a 915° para la realización de volátiles.



Por falta de equipos especializados para la realización de la prueba se incurren en errores. La norma especificaba una temperatura de 950°C para la realización de la prueba, pero por falta de mantenimiento la mufla solo alcanzó una temperatura máxima de 915°, por tal razón se optó por dejar 20 segundos más la prueba.

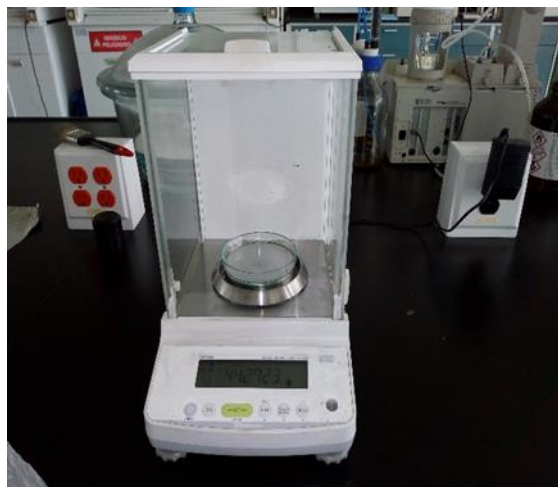
Anexo E. Procedimiento para la determinación del poder calorífico de la biomasa.

La muestra se prepara de acuerdo con lo establecido en el **Anexo A**. Se selecciono un tamaño de partícula < 180µm para evitar fenómenos de transporte.

Para la realización de la prueba se siguieron los siguientes pasos:

- Se pesaron tres muestras de cisco de un 1 g aproximadamente en una balanza analítica SHIMADZU al 0,1 mg más cercano y se registró el peso. **Fotografía 3.**
- Es necesario la formación de pastillas de biomasa prensada, para ello se utilizó la prensa de pastilla CAVER (**fotografía 4**) la cual con una presión de 10000 libras y por un lapso de 8 segundos produjo una pastilla uniforme y compacta. Posteriormente, se realizó la toma del peso al 0,1 mg más cercano para cada pastilla.
- Para la determinación del poder calorífico utilizando la bomba calorimétrica se siguieron los pasos establecidos por el laboratorio, los cuales garantizan un correcto funcionamiento del equipo.
- Inicialmente se introdujo una muestra de cisco sin ácido benzoico, pero la cantidad de biomasa era insuficiente para proporcionar el delta de temperatura aceptado por el equipo, por tal razón, fue necesario introducir junto con la muestra una cantidad aproximada de 0,2 g de ácido benzoico, el cual cumple la función de generar el calor necesario para completar la combustión de la biomasa.

Fotografía 3 Balanza analítica



Fotografía 4 Prensa de pastillas hidráulica



Fotografía 5 Muestras de biomasa (cisco de café)



Anexo F. Procedimiento para la realización del tratamiento térmico (torrefacción).

Para la torrefacción se utilizó cisco de café sin tratar. La siguiente metodología fue utilizada para hallar la pérdida de masa.

Se pesaron aproximadamente 15 g de cisco de café por cada caja Petri (cuatro cajas Petri por cada corrida) y se registró este dato como la masa inicial.

Se programó la mufla de acuerdo a la figura 27, donde se identifica dos rampas y dos isothermas. La primera isoterma (zona de secado) se mantiene por 30 minutos a 105°C para permitir que gran parte del vapor de agua contenido en el cisco se evapore. La segunda isoterma se programó dependiendo de la temperatura de torrefacción (250, 275 y 300°C) y se mantuvo por una hora.

Se introdujeron las cuatro cajas Petri en la mufla (**fotografía 6**) y se inició el programa de calentamiento.

Fotografía 6 Caja Petri con cisco de café lista para iniciar la prueba.



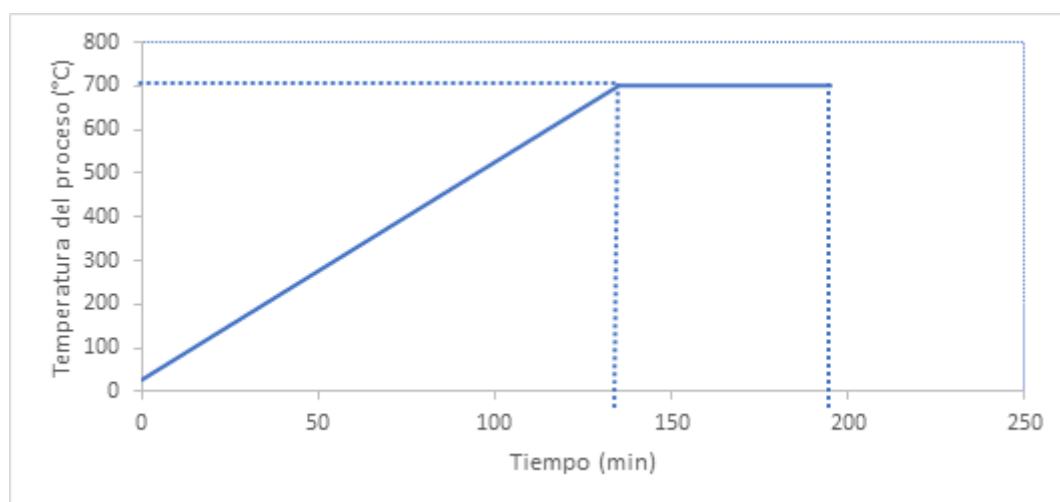
Una vez concluido el programa, se tapan las cajas, se espera que la mufla alcance la temperatura ambiente, y se pesan. Se registra esta masa como la masa final. Todas las mediciones de masa se realizaron al 0.1 mg más cercano.

Anexo G. Procedimiento para la determinación del volumen del gas producto.

El objetivo del experimento es cuantificar el gas producido durante la prueba, para ello, es necesario acumular el gas en el recipiente acumulador. Para la realización de la prueba se siguieron los siguientes pasos:

- Se pesaron aproximadamente 8 g de muestra, y se introdujeron en el reactor. Se toma esta masa como la masa inicial.
- Se programó la mufla de acuerdo a la rampa de temperatura (**figura 1**).
- Inicialmente el recipiente acumulador se llena de agua hasta el tope, seguido se enciende la mufla.
- Terminada la prueba se registra el volumen marcado en el recipiente acumulador. Se registra como volumen total.
- Se espera a que la mufla alcance la temperatura ambiente, se desmonta el reactor, se saca el residuo de masa que no reaccionó y se pesa. Este dato se registra como la masa final.

Figura 1 Rampa de calentamiento para la determinación del volumen



Anexo H. Procedimiento para medición de la composición del gas producto.

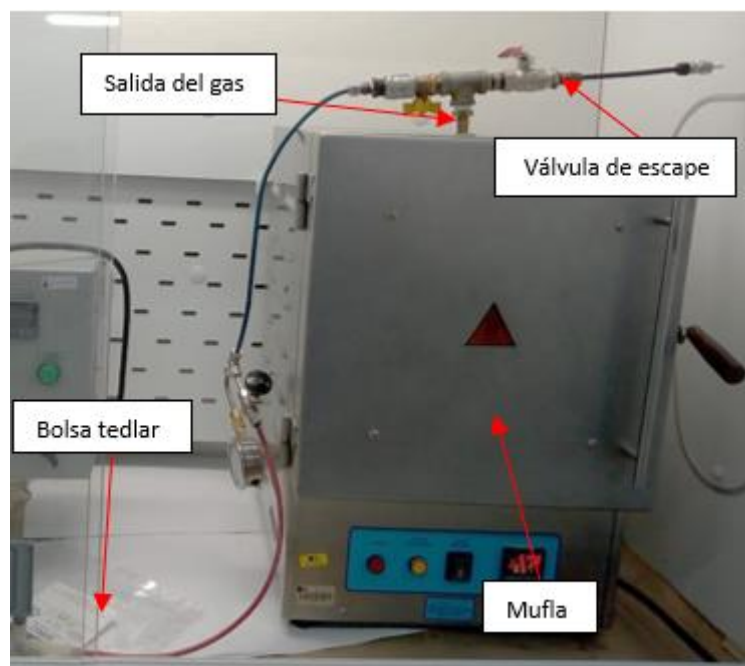
Para análisis compositivo es necesario almacenar los gases producidos en una bolsa hermética, la cual es conectada al cromatógrafo de gases de acuerdo a la **fotografía 8**. Se siguió la siguiente metodología para la realización de la prueba:

- Inicialmente a todos los componentes del montaje se le deben realizar una limpieza con etil-acetato, n-pentano y etanol, de esta manera garantizar que no queden residuos de alquitranes condensados de pruebas anteriores que puedan alterar los resultados e incluso interferir en el correcto funcionamiento del cromatógrafo.
- Se debe realizar tres purgas con nitrógeno puro a las bolsas Tedlar, y así garantizar que no queden residuos de aire en la bolsa que puedan dar un valor erróneo de la composición de los gases.
- La producción de los gases se realizó de acuerdo al montaje planteado a el **Anexo G**.
- Se pesa aproximadamente 10g de cascarilla torrefactada a 300°C y se introducen en el reactor, el cual se acopla al montaje propuesto para la medición del volumen. Este peso se toma la masa inicial.
- Se inicia el programa de calentamiento, el cual va desde la temperatura ambiente, a una tasa de calentamiento de 5°C/minutos, hasta la temperatura especificada (700 y 800°C) la cual se mantiene por una hora.
- La recolección del gas empieza 100°C antes de la temperatura especificada. Para el análisis del gas producido a los 700°C, se abre la válvula de la bolsa a los 600°C y se deja hasta que termine la prueba (experimento T700), lo mismo se hace para la temperatura de 800°C (experimento T800). Todos los gases y vapores producidos desde la temperatura ambiente hasta 100°C

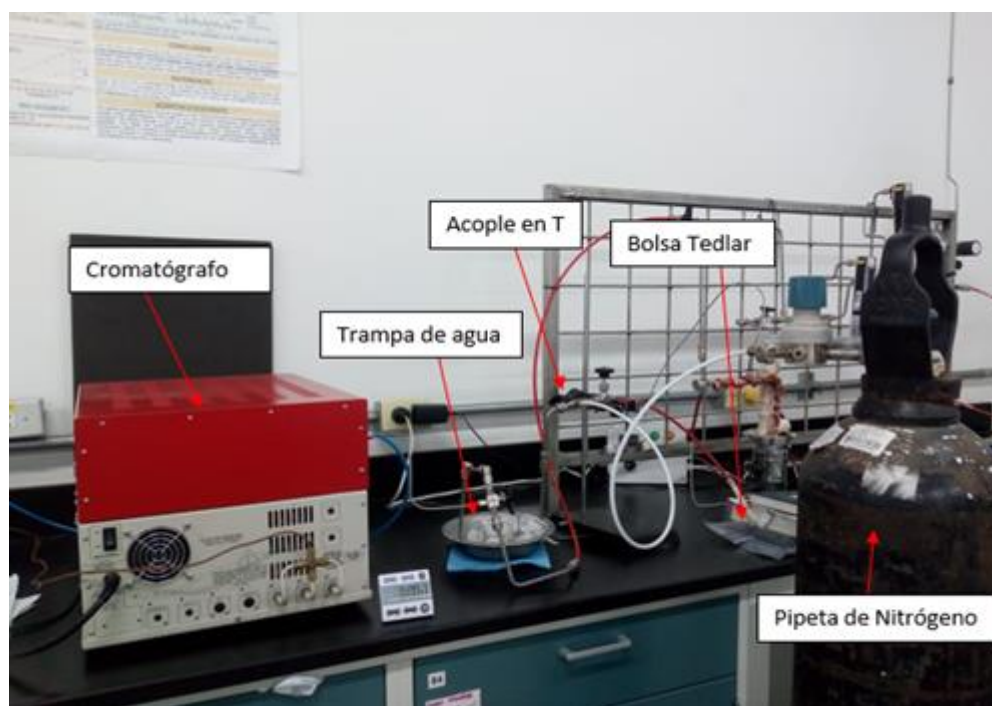
antes de la temperatura especificada se evacuan a través de la válvula de escape.

- Terminado el programa de calentamiento, se cierra la válvula y se realiza el montaje en el cromatógrafo de gases (**fotografía 8**)
- Para garantizar un flujo y una presión constante en todas las pruebas, encima de la bolsa se coloca un objeto con un peso equivalente aproximado a 3 Kg.
- Se realiza una conexión con un acople en T, donde se conecta una pipeta de nitrógeno puro y una bolsa Tedlar a la entrada del cromatógrafo. Se realiza una purga de 10 minutos con nitrógeno puro a una presión de 6 Psi para garantizar la eliminación de todo el oxígeno presente en la tubería, seguido se cierra la válvula que permite el flujo de nitrógeno y se abre $\frac{3}{4}$ de vuelta la válvula de polipropileno de la bolsa de tedlar y se deja circular el gas por la tubería por 3 minutos, para permitir que se elimine la mayor parte del nitrógeno presente en la tubería y el equipo, terminados los tres minutos se inicia el análisis.
- Terminada la prueba se integran los picos (**fotografía 9**) y se calcula el porcentaje de cada componente de la mezcla.
- Es necesario que mufla alcance la temperatura ambiente para poder sacar el reactor y realizar el pesaje del residuo de masa. Este peso se toma como la masa final.
- Se desmonta el experimento y se realiza limpieza.

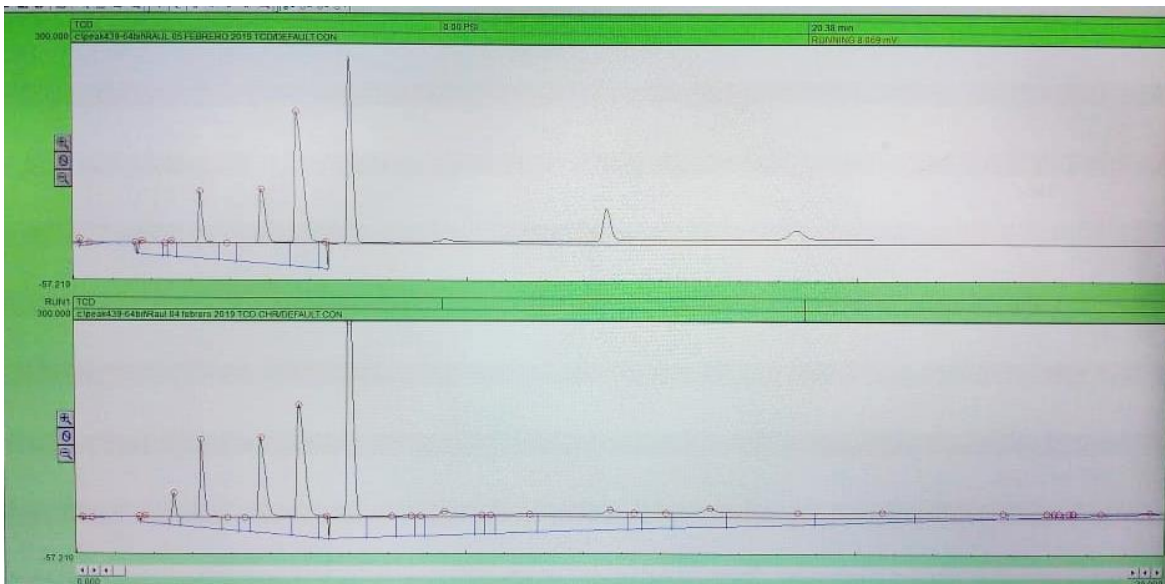
Fotografía 7 Montaje realizado para producción del gas



Fotografía 8 Montaje para la picada de los gases en el cromatógrafo



Fotografía 9 Picos característicos de cada componente en la mezcla de gases.



Anexo I. Código EES modelo termodinámico

{MODELAMIENTO MATEMÁTICO DE UN GASIFICADOR DE CISCO DE CAFÉ DE
LECHO FIJO DOWNDRAFT

Por:

ALVARO JOSE ABAUNZA GOMEZ

KEVIN FERNANDO GARCÍA GAMBOA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍA FÍSICO-MECÁNICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA MECÁNICA

BUCARAMANGA

2019}¿

“MODELO DE EQUILIBRIO TERMODINAMICO”

“DATOS DE ENTRADA”

T_amb=25 [C]

“Temperatura ambiente “

To=(25+273,15) [K]

“Temperatura ambiente en kelvin”

Po=101,325 [kPa]

“Presión atmosférica”

P_atm=1 [atm]

phi=0,2

“Radio de equivalencia”

Ru=8,3114 [kJ/kmol*K]

“Constante universal de los gases”

“DATOS DE ENTRADA DE LA BIOMASA”

w_i=8,14[%]

“Porcentaje de humedad presente en la biomasa”

“Análisis elemental del cisco de café”

$$C\%=45,40 \quad [\%]$$

“Porcentaje de carbono”

$$H\%=6,03 \quad [\%]$$

“Porcentaje de hidrógeno”

$$O\%=47,91 \quad [\%]$$

“Porcentaje de oxígeno”

$$N\%=0,67 \quad [\%]$$

“Porcentaje de nitrógeno”

“Fracción másica del cisco de café”

$$fm_C=C\%/100$$

“Fracción másica de carbono”

$$fm_H=H\%/100$$

“Fracción másica de hidrógeno”

$$fm_O=O\%/100$$

“Fracción másica de oxígeno”

$$fm_N=N\%/100$$

“Fracción másica de nitrógeno”

$$fm_tot = fm_C + fm_H + fm_O + fm_N$$

“Moles de cada elemento en 1kg de biomasa”

$$n_C=fm_C/12$$

“Moles de carbón”

$$n_H=fm_H/1$$

“Moles de hidrógeno”

$$n_O=fm_O/16$$

“Moles de oxígeno”

$$n_N=fm_N/14$$

“Moles de Nitrógeno”

$$n_total = n_C+n_H+n_O+n_N$$

“Moles totales de la biomasa en 1 kg libre de ceniza”

“fracción molar de cada elemento en la biomasa”

$$fn_C = n_C/n_total$$

“Fracción molar del carbono”

$$fn_H = n_H/n_total$$

“Fracción molar de hidrógeno”

$$fn_O = n_O/n_total$$

“Fracción molar de oxígeno”

$$fn_N = n_N/n_total$$

“Fracción molar de nitrógeno”

$$fn_tot = fn_C+fn_H+fn_O+fn_N$$

“Fracción molar total”

“Formula química de la biomasa CH_xO_yN_z”

$$x = n_H/n_C$$

$$y = n_O/n_C$$

$$z = n_N/n_C$$

"Peso molecular biomasa"

$$PM_{bms} = 12 + 1 \cdot x + 16 \cdot y + z \cdot 14$$

"Humedad de la biomasa"

$$BH_{biomasa} = w_i / 100$$

$$BS_{biomasa} = BH_{biomasa} / (1 - BH_{biomasa})$$

$$mw = BS_{biomasa}$$

$$w = mw \cdot PM_{bms} / 18 \quad \text{"Moles de agua / mol de biomasa seca"}$$

"ESTIMACION DEL AIRE TEORICO"

{Ecuación estequiométrica biomasa equivalente: $CH_xO_yN_z + a_T (O_2 + 3,76 \cdot N_2) + wH_2O \Rightarrow CO_2 + x/2 H_2O + (z/2 + 3,76) N_2$ }

$$a_T = 1 + x/4 - y/2 + w/2$$

"Aire teórico"

$$\phi = a_T / m$$

"Radio de equivalencia (m=moles de aire real)"

"ECUACION BASE DE GASIFICACIÓN"

" $CH_xO_yN_z + m(O_2 + 3,76N_2) + w H_2O \Rightarrow n_{co2} CO_2 + n_{h2o} H_2O + n_{n2} N_2 + n_{h2} H_2 + n_{ch4} CH_4 + n_{co} CO$ "

"Balance de masa para cada elemento"

$$1 = n_{co2} + n_{co} + n_{ch4}$$

"Carbón"

$$x + 2 \cdot w = 2 \cdot n_{h2o} + 2 \cdot n_{h2} + 4 \cdot n_{ch4}$$

"Hidrógeno"

$$y + 2 \cdot m + w = 2 \cdot n_{co2} + n_{h2o} + n_{co}$$

"Oxígeno"

$$z + 2 \cdot m \cdot 3,76 = 2 \cdot n_{n2}$$

"Nitrógeno"

$$n_{\text{tot}} = n_{\text{co2}} + n_{\text{h2o}} + n_{\text{n2}} + n_{\text{co}} + n_{\text{h2}} + n_{\text{ch4}} \quad \text{"kmoles totales syngas"}$$

"Fracciones molares de gas producto"

$$x_{\text{co2}} = n_{\text{co2}}/n_{\text{tot}}$$

$$x_{\text{h2o}} = n_{\text{h2o}}/n_{\text{tot}}$$

$$x_{\text{n2}} = n_{\text{n2}}/n_{\text{tot}}$$

$$x_{\text{co}} = n_{\text{co}}/n_{\text{tot}}$$

$$x_{\text{h2}} = n_{\text{h2}}/n_{\text{tot}}$$

$$x_{\text{ch4}} = n_{\text{ch4}}/n_{\text{tot}}$$

$$x_{\text{tot}} = x_{\text{ch4}} + x_{\text{h2}} + x_{\text{co}} + x_{\text{n2}} + x_{\text{h2o}} + x_{\text{co2}}$$

"Fracciones molares en base seca"

$$y_{\text{co2}} = n_{\text{co2}}/n_{\text{ts}}$$

$$y_{\text{co}} = n_{\text{co}}/n_{\text{ts}}$$

$$y_{\text{h2}} = n_{\text{h2}}/n_{\text{ts}}$$

$$y_{\text{ch4}} = n_{\text{ch4}}/n_{\text{ts}}$$

$$y_{\text{n2}} = n_{\text{n2}}/n_{\text{ts}}$$

$$n_{\text{ts}} = n_{\text{co2}} + n_{\text{co}} + n_{\text{ch4}} + n_{\text{h2}} + n_{\text{n2}}$$

"Poder Calorífico en base seca"

$$\text{LHV}_{\text{GAS}} = (12,07935 \cdot y_{\text{h2}}) + (11,941492 \cdot y_{\text{co}}) + (37,631 \cdot y_{\text{ch4}})$$

"Fracciones molares base seca y libre de nitrógeno"

$$z_{\text{co2}} = n_{\text{co2}}/n_{\text{tz}}$$

$$z_{\text{co}} = n_{\text{co}}/n_{\text{tz}}$$

$$z_{\text{h2}} = n_{\text{h2}}/n_{\text{tz}}$$

$$z_{\text{ch4}} = n_{\text{ch4}}/n_{\text{tz}}$$

$$n_{tz}=n_{co2}+n_{co}+n_{ch4}+n_{h2}$$

“CONSTANTES DE EQUILIBRIO”

“Reacción Metanación $C+2H_2 \rightleftharpoons CH_4$ ”

$$Kp_M = (n_{tot}/P_{atm}) * (n_{ch4} / (n_{h2}^{**2}))$$

$$Kp_M = \exp(-DELTA Go_M / (Ru * T))$$

$$DELTA Go_M = (go_{ch4}) - (vbw_{h2} * go_{h2})$$

$$vbw_{h2}=2$$

“Reacción de cambio agua-gas $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ “

$$DELTA Go_wg = (go_{h2} + go_{co2}) - (go_{co} + go_{h2o})$$

$$Kp_wg = \exp(-DELTA Go_wg / (Ru * T))$$

$$Kp_wg = (n_{co2} * n_{h2}) / (n_{co} * n_{h2o})$$

“ANALISIS DE PROPIEDADES ENERGETICAS”

“Poder calorífico superior de la biomasa en base seca en kJ/kg”

$$HHV = (0,3491 * fm_C + 1,1783 * fm_H - 0,1034 * fm_O - 0,0151 * fm_N) * 100 * 1000$$

$$DELTA h_{vap} = \text{enthalpy_vaporization}(\text{Water}; T=To)$$

$$hfg_w = DELTA h_{vap} / \text{molarmass}(\text{Water})$$

$LHV = HHV - 9 \cdot f_{m_H} \cdot h_{fg_w}$ "Poder calorífico inferior gravimétrico kJ/kg "

$LHV_{k_bs} = LHV$ "poder calorífico inferior gravimétrico en kJ/kg en base seca kJ/kg"

$LHV_{mol_bs} = LHV_{k_bs} \cdot PM_{bms}$ "Poder calorífico inferior molar de la biomasa en base seca} {en kJ/kmol comb equivalente"

$LHV_{mol} = LHV \cdot PM_{bms}$

$h_{fo_bio} = LHV_{mol_bs} + (1 \cdot h_{fo_co2} + x/2 \cdot h_{fo_h2o})$

"balance de energía"

$HR = h_{fo_bio} + m \cdot h_{fo_o2} + m \cdot 3,76 \cdot h_{fo_n2} + w \cdot h_{fo_h2o}$

$HP = n_{co2} \cdot h_{CO2} + n_{h2o} \cdot h_{H2O} + n_{n2} \cdot h_{N2} + n_{co} \cdot h_{CO} + n_{h2} \cdot h_{H2} + n_{ch4} \cdot h_{CH4}$

$HR = HP$

"PROPIEDADES TERMODINÁMICAS"

$g_{o_h2} = h_{fo_h2} + (h_{h2} - h_{o_h2}) - T^* (s_{fo_h2} + (s_{h2} - s_{o_h2}))$

$g_{o_co} = h_{fo_co} + (h_{co} - h_{o_co}) - T^* (s_{fo_co} + (s_{co} - s_{o_co}))$

$g_{o_co2} = h_{fo_co2} + (h_{co2} - h_{o_co2}) - T^* (s_{fo_co2} + (s_{co2} - s_{o_co2}))$

$g_{o_h2o} = h_{fo_h2o} + (h_{h2o} - h_{o_h2o}) - T^* (s_{fo_h2o} + (s_{h2o} - s_{o_h2o}))$

$g_{o_ch4} = h_{fo_ch4} + (h_{ch4} - h_{o_ch4}) - T^* (s_{fo_ch4} + (s_{ch4} - s_{o_ch4}))$

"Energías libres de Gibbs de formación de los compuestos $T_o=298k$, $P_o=101.325kPa$ "

{Datos obtenidos de CENGEL, Yunes;BOLES,Michael. Termodinamica, reacciones quimicas. 7 ed}

$g_{fo_h2} = 0$ [kJ/kmol]

$g_{fo_co} = -137160$ [kJ/kmol]

$g_{fo_co2} = -394390$ [kJ/kmol]

$g_{fo_h2o} = -228600$ [kJ/kmol]

$g_{fo_ch4} = -50500$ [kJ/kmol]

$gfo_{n2} = 0[\text{kJ/kmol}]$

$gfo_{o2} = 0[\text{kJ/kmol}]$

“Entropías de formación de los compuestos $s^{\circ}f$ “

$sfo_{h2} = 0$

$sfo_{co} = (hfo_{co} - gfo_{co})/298,15$

$sfo_{co2} = (hfo_{co2} - gfo_{co2})/298,15$

$sfo_{h2o} = (hfo_{h2o} - gfo_{h2o})/298,15$

$sfo_{ch4} = (hfo_{ch4} - gfo_{ch4})/298,15$

$sfo_{n2} = 0$

$sfo_{o2} = 0$

“Entropías en el estándar en el estado de referencia ($T_o=298.15\text{K}, P_o=101.325\text{kPa},$)”

$so_{h2} = \text{entropy}(\text{H2}; T=T_o; P=101,325)$

$so_{co} = \text{entropy}(\text{CO}; T=T_o; P=101,325)$

$so_{co2} = \text{entropy}(\text{CO2}; T=T_o; P=101,325)$

$so_{h2o} = \text{entropy}(\text{H2O}; T=T_o; P=101,325)$

$so_{ch4} = \text{entropy}(\text{CH4}; T=T_o; P=101,325)$

$so_{n2} = \text{entropy}(\text{N2}; T=T_o; P=101,325)$

$so_{o2} = \text{entropy}(\text{O2}; T=T_o; P=101,325)$

“Entropías en el estándar en el estado de salida del gas ($T, P_o=101.325\text{kPa},$)”

$s_{h2} = \text{entropy}(\text{H2}; T=T; P=101,325)$

$s_{co} = \text{entropy}(\text{CO}; T=T; P=101,325)$

$s_{co2} = \text{entropy}(\text{CO2}; T=T; P=101,325)$

$s_{h2o} = \text{entropy}(\text{H2O}; T=T; P=101,325)$

$s_{ch4} = \text{entropy}(\text{CH4}; T=T; P=101,325)$

$s_{n2} = \text{entropy}(\text{N2}; T=T; P=101,325)$

$s_{o2} = \text{entropy}(\text{O2}; T=T; P=101,325)$

“Entalpías de formación de cada una de las especies en los Productos asumidos como gases ideales”

```
hfo_h2 = enthalpy_formation(H2)
hfo_co = enthalpy_formation(CO)
hfo_co2 = enthalpy_formation(CO2)
hfo_h2o = enthalpy_formation(H2O)
hfo_ch4 = enthalpy_formation(CH4)
hfo_n2 = enthalpy_formation(N2)
hfo_o2 = enthalpy_formation(O2)
```

“Entalpia estándar molar a la temperatura de referencia T_o para cada una de las especies”

```
ho_h2 = enthalpy(H2;T=To)
ho_co = enthalpy(CO;T=To)
ho_co2 = enthalpy(CO2;T=To)
ho_h2o = enthalpy(H2O;T=To)
ho_ch4 = enthalpy(CH4;T=To)
ho_n2 = enthalpy(N2;T=To)
ho_o2 = enthalpy(O2;T=To)
```

“Valor de la entalpia molar de los gases producto a la temperatura $T(K)$ ”

```
h_h2 = enthalpy(H2;T=T)
h_co = enthalpy(CO;T=T)
h_co2 = enthalpy(CO2;T=T)
h_h2o = enthalpy(H2O;T=T)
h_ch4 = enthalpy(CH4;T=T)
h_n2 = enthalpy(N2;T=T)
```