

Modelamiento matemático de un reactor de microgasificación a lecho fijo de cacota de  
cacao

Sindy Dannelis Torres Pinilla

Proyecto para optar el título de Ingeniería Química

Director:

Maria Paola Maradei Garcia

Ingeniera Química, PhD

Universidad Industrial de Santander  
Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas  
Escuela de Ingeniería Química  
Bucaramanga

2021

### **Dedicatoria**

Dedico este triunfo primero a Dios por ayudarme a perseverar y darme la victoria de culminar una etapa de mi vida como profesional.

A mis padres por apoyarme de manera incondicional en todo el proceso de la universidad, son mi motivación para seguir adelante.

A todos mis compañeros que tuve la oportunidad de conocer y en especial a mis amigos Helmuth Vega y Leidy Solís por esos buenos y malos momentos que pasamos.

### **Agradecimientos**

A Dios, por permitirme pasar un proceso de muchas enseñanzas y concluir que con Él todo es posible.

A la profesora Débora Nabarlatz, por su gestión para iniciar este trabajo. La recuerdo con mucho cariño.

A la profesora Paola Maradei García, por su apoyo y dedicación en todo el proceso del proyecto.

**Tabla de contenido**

	Pág.
Introducción .....	.111
1. Estado del arte .....	.13
2. Objetivos.....	.19
2.1 Objetivo General.....	.19
2.2 Objetivos Específicos.....	.20
3. Descripción metodológica .....	.20
3.1 Fase I. Definición del modelo matemático para el gasificador Downdraft.....	.20
3.2 Fase II. Codificación de la solución del modelo matemático en Matlab.....	.21
3.3 Fase III. Aplicación del código en el análisis de la gasificación de la cacota de cacao.....	.21
4. Análisis de resultados.....	.22
4.1 Definición del modelo matemático para el gasificador Downdraft.....	.22
4.1.1 Zona de secado.....	.23
4.1.2 Zona de pirólisis.....	.23
4.1.3 Zonas de combustión y reducción (gasificación).....	.26
4.2 Código de solución del modelo matemático.....	.28
4.3 Aplicación del código considerando cacota de cacao.....	.34
5. Conclusiones .....	.38
6. Recomendaciones.....	.39

Referencias..... 40

Apéndices..... 42

**Lista de Tablas**

	Pág.
Tabla 1. Datos utilizados en la validación de la función “Gasificador” y valores de concentración molar del syngas obtenido .....	31
Tabla 2. Valores reportados para la cacota de cacao .....	35

**Lista de Figuras**

	Pág.
Figura 1. Zonas para un gasificador tipo downdraft .....	14
Figura 2. Reacciones en cada zona de un gasificador tipo downdraft .....	15
Figura 3. Ilustración de las fases y actividades de la metodología .....	22
Figura 4. Variación de las constantes de equilibrio para las reacciones de la zona de gasificación, según las expresiones deducidas .....	27
Figura 5. Comprobación del perfil de temperatura obtenida por la función “Gasificador” .....	32
Figura 6. Comparación perfiles de fracción molar obtenidos por la función Gasificador y los reportados.....	33
Figura 7. Resultado perfil de presión según la función Gasificador .....	34
Figura 8. Fracción molar de CO a la salida de la zona de reducción reportada por la función “Gasificador” .....	36
Figura 9. Matriz de dispersión de los productos a la salida de la zona de reducción obtenida con los resultados de la función “Gasificador” .....	36
Figura 10. Variación de la fracción molar de H <sub>2</sub> a la salida de la zona de reducción con la temperatura de salida de dicha zona .....	37

**Lista de Apéndices**

	Pág.
Apéndice A. Variables y símbolos utilizados en las ecuaciones del modelo .....	42
Apéndice B. Deducción expresión para la constante de equilibrio .....	44
Apéndice C. Variación de las constantes de equilibrio para las reacciones en la zona de gasificación .....	45
Apéndice D. Parámetros de las constantes cinéticas en la zona de reducción.....	46
Apéndice E. Algoritmo de solución del gasificador .....	47
Apéndice F. Códigos de las rutinas programadas en Matlab.....	48
Apéndice G. Resultados ejecución función “Gasificador” .....	60
Apéndice H. Variación de la producción de CO predicha por la función “Gasificador” .....	61

## Resumen

**Título:** Modelamiento matemático de un reactor de microgasificación a lecho fijo de cacota de cacao\*

**Autor:** Sindy Dannelis Torres Pinilla\*\*

**Palabras Clave:** gasificador, cacota de cacao, modelo matemático, gas de síntesis.

### Descripción:

La obtención de energía a partir de biomasa es uno de los recursos energéticos con mayor potencial tanto en países desarrollados como emergentes. Esta valorización de la biomasa puede efectuarse por medio de procesos como la gasificación. Los diseños de los gasificadores, así como sus condiciones de operación pueden ser establecidas y mejoradas con base en los resultados obtenidos de los modelos matemáticos. La influencia de los parámetros de operación como la relación aire/combustible, la longitud y el flujo de aire, sobre el desempeño energético de los gasificadores pueden ser analizados por medio de estos modelos matemáticos. El presente documento expone las características y los principales resultados de un modelo matemático de la gasificación de cacota de cacao en un reactor a lecho fijo tipo *Downdraft*, basado en las ecuaciones descritas por Diyoke y colaboradores; este modelo es descrito y solucionado en una función denominada "Gasificador", codificada en el programa comercial Matlab®. Las tendencias en los perfiles de temperatura y concentraciones para la zona de gasificación, obtenidas con la aplicación de la función "Gasificador", según las condiciones del sistema de prueba, coinciden con las tendencias mostradas por los respectivos perfiles reportados en los trabajos de Diyoke *et al.* y Babu & Sheth. De igual manera, la aplicación de la función "Gasificador", considerando diversas composiciones para la cacota de cacao, mostró una variación importante en la producción de hidrógeno y monóxido de carbono en el gas de síntesis. Según los resultados, la mayor producción de CO reporta el mayor valor para una relación de C/O, en la cacota, cercana a 1,2. También, la producción de H<sub>2</sub> presenta una correlación positiva con la producción de CO a la salida del gasificador. En contraste, la producción de H<sub>2</sub> presenta una correlación negativa con la producción de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O.

---

\*Trabajo de grado

\*\*Facultad de ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Maria Paola Maradei Garcia PhD en Ingeniería Química.

### Abstract

**Title:** Mathematical modeling of a cocoa bean fixed-bed microgasification reactor\*

**Author:** Sindy Dannelis Torres Pinilla\*\*

**Keywords:** gasifier, cocoa bean, mathematical model, synthesis gas

#### Description:

Obtaining energy from biomass is one of the energy resources with the greatest potential in both developed and emerging countries. This recovery of biomass can be done through processes such as gasification. The designs of the gasifiers, as well as their operating conditions, can be established and improved based on the results obtained from the mathematical models. The influence of the operating parameters such as the air/fuel ratio, the length and the air flow, on the energy performance of the gasifiers can be analyzed by means of these mathematical models. This document presents the characteristics and the main results of a mathematical model of cocoa bean gasification in a Downdraft type fixed bed reactor, based on the equations described by Diyoke et al; This model is described and solved in a function called "Gasifier", encoded in the commercial program Matlab®. The trends in the temperature and concentration profiles for the gasification zone, obtained with the application of the "Gasifier" function, according to the conditions of the test system, coincide with the trends shown by the respective profiles reported in the works of Diyoke et al. and Babu & Sheth.

Similarly, the application of the "Gasifier" function, considering various compositions for cocoa bean, showed an important variation in the production of hydrogen and carbon monoxide in the synthesis gas. According to the results, the highest CO production reports the highest value for a C/O ratio, in the cocoa, close to 1,2. Also, the production of H<sub>2</sub> presents a positive correlation with the production of CO at the outlet of the gasifier. In contrast, H<sub>2</sub> production has a negative correlation with CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O production.

---

\*Trabajo de grado

\*\*Facultad de ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Maria Paola Maradei Garcia PhD en Ingeniería Química.

## Introducción

Actualmente, la mayor fuente de energía proviene de los combustibles fósiles (carbón, gas natural y petróleo). Particularmente, los consumos de energía de los colombianos en el sector residencial se dan principalmente en la refrigeración, la iluminación y la cocción, esta última con el mayor aporte en el consumo (46%) (Ortiz, Castells, & Sonnemann, 2010). En la cocción, las fuentes de energía más utilizadas son gas propano (41%), gas natural (31%) y leña (23%) (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, 2020). Por su característica no renovable, los combustibles fósiles son fuentes limitadas que deben ser reemplazadas a largo o mediano plazo, por energías renovables como la obtenida de la biomasa. Específicamente, la fuente de energía para la cocción puede provenir de la quema de residuos orgánicos generados en los procesos de postcosecha, como la cacota de cacao.

La obtención de energía a partir de biomasa es uno de los recursos energéticos con mayor potencial tanto en países desarrollados como emergentes. Sin embargo, la quema convencional de biomasa genera bajas eficiencias energéticas y emisiones nocivas para la salud (Lopes, Toscano, Maciel, & Wolf, 2018). En zonas no interconectadas, por ejemplo, es común encontrar que la cocción de alimentos se realice mediante combustión de la biomasa en fogatas al aire libre.

La valorización de la biomasa como fuente de energía puede ser igualmente efectuada por medio de procesos como la gasificación. En éste, la conversión de la biomasa se efectúa a temperaturas elevadas y con una cantidad baja de oxígeno (por debajo de la estequiométrica), con lo cual se genera un gas de síntesis con elevado poder calorífico.

Los diseños de los gasificadores, así como sus condiciones de operación pueden ser mejorados y analizados con base en los resultados obtenidos de los modelos matemáticos. La

ejecución de un modelo matemático permite la determinación de los perfiles de temperatura, así como los perfiles de concentración del gas de síntesis generado en un gasificador con geometría específica. De igual manera, el modelo matemático permite evaluar la influencia de parámetros operacionales como la relación aire a combustible, longitud del gasificador y flujo de aire, entre otros, sobre el rendimiento y la calidad del gas de salida o gas de síntesis (*syngas*).

El presente documento expone las características y los principales resultados de un modelo matemático de la gasificación de cacota de cacao en un reactor a lecho fijo tipo *Downdraft*. El modelo matemático utilizado fue el propuesto por Diyoke y colaboradores (Diyoke, 2018); este modelo es descrito y codificado en el programa comercial Matlab®. Las tendencias obtenidas con la ejecución del programa son comparadas con los reportes de literatura. De igual manera, el documento expone los resultados de la ejecución del programa considerando las características de la cacota de cacao.

## 1. Estado del arte

Los diseños de procesos de gasificación de biomasa han sido ampliados y mejorados, a partir de conjeturas derivadas de los resultados de los modelos matemáticos. En especial, el desarrollo de los modelos para la gasificación ha sido dirigido al análisis de la generación de emisiones nocivas y a la comprensión de los aspectos que mejoran el rendimiento energético (Babu & Sheth, 2006).

Las principales referencias encontradas en *Google Scholar* (palabras de búsqueda: *downdraft, gasifier, model, prediction*) en el tema de modelos matemáticos para gasificadores tipo *Downdraft* son descritas a continuación.

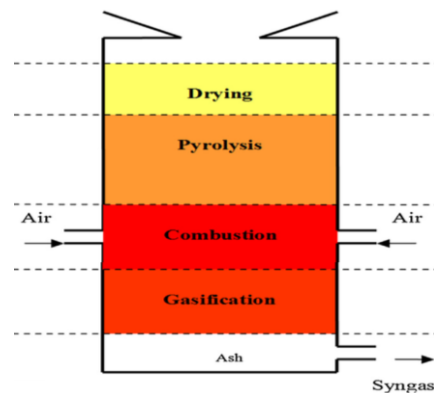
Giltrap *et al.*, 2003, propusieron un modelo en estado estacionario para la zona de gasificación en un gasificador tipo *Downdraft* (Figura 1). En esta zona los autores asumieron el desarrollo de las reacciones (R1 – R4) por medio de una cinética que involucró el uso de las constantes de equilibrio, las presiones parciales y las constantes cinéticas tipo Arrhenius.



Las ecuaciones diferenciales de la zona de gasificación fueron planteadas con los balances de moles, el balance de energía, la ley de los gases ideales y la ecuación de Ergun para la caída de presión. Giltrap *et al.* solucionaron las ecuaciones por medio del método Runge-Kutta, utilizando la función ODE45 del programa Matlab®. Según los resultados, Giltrap *et al.* propusieron un factor de reactividad para las cinéticas de las reacciones (R1) – (R4) para la mejora en la reproducción de los datos experimentales. Los autores concluyeron que el uso del factor de reactividad conduce a una estimación con bajo error para la mayoría de los componentes del gas de síntesis, excepto para el metano, el cual fue sobreestimado.

**Figura 1**

Zonas para un gasificador tipo downdraft.



Nota Adaptada de (Mendiburu, Carvalho, & Coronado, 2014)

Gao & Li, 2008, propusieron un modelo matemático para la simulación de las zonas de pirólisis y gasificación en un gasificador tipo *Downdraft*. En el modelo, la zona de pirólisis fue considerada como un reactor CSTR en estado dinámico, en donde los principales productos considerados fueron CO, CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>O. Por su parte, la zona de gasificación fue modelada con un reactor PFR en estado estacionario, según las ecuaciones y suposiciones presentadas por Giltrap

*et al.* Gao & Li consideraron, adicionalmente, la reacción de vaporreformado de metano en la zona de gasificación (R5).



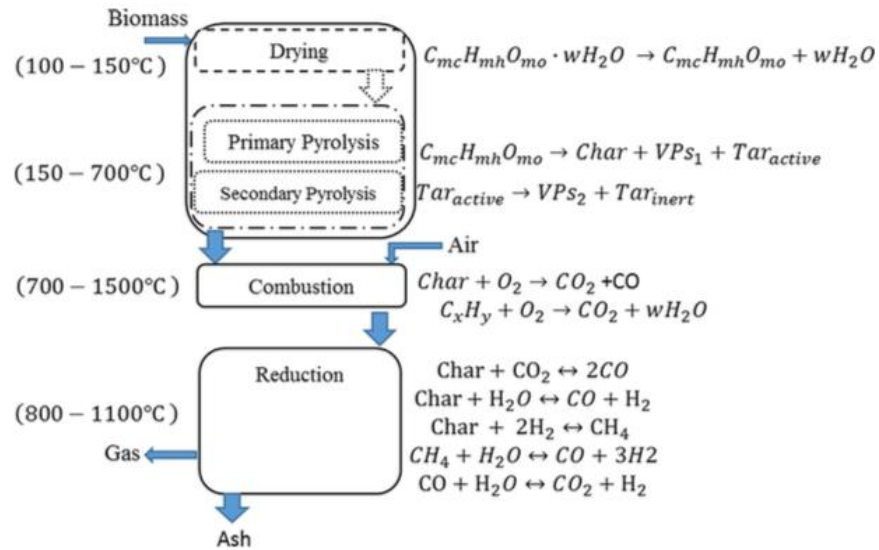
Según los resultados, Gao & Li concluyen que el modelo propuesto reproduce los valores experimentales de temperatura y composición, en tiempo y espacio.

Sharma, 2008, comparó los modelo termodinámico y cinético en la reproducción de valores experimentales para un gasificador tipo *Downdraft*. Los modelos fueron construidos con base en ecuaciones de balance; el modelo termodinámico acopló a estos balances las respectivas relaciones de equilibrio químico, mientras que el modelo cinético consideró las expresiones para las velocidades de reacción. Según Sharma, los modelos reproducen los valores experimentales para los valores caloríficos, las eficiencias de conversión y la temperatura del gas de síntesis. Asimismo, Sharma reportó, por medio del modelo cinético, la longitud crítica del gasificador para que todo el residuo carbonoso presente 100% de conversión. Después de esta longitud, el autor sugiere el uso del modelo termodinámico en las predicciones debido a su menor complejidad matemática.

Diyoke *et al.*, 2018, propusieron un modelo matemático estacionario para las zonas completas de un gasificador tipo *Downdraft*. Estos autores modelaron las zonas de secado, pirólisis y combustión por medio de un volumen de control con propiedades homogéneas (Figura 2). Para la zona de secado los requerimientos energéticos fueron definidos por un balance de energía; para las zonas de pirólisis y combustión, las especies producidas fueron definidas y sus concentraciones calculadas por medio de balances elementales y relaciones empíricas reportadas por otros autores. La temperatura de estas zonas fue obtenida por balances de energía.

## **Figura 2**

*Zona de un gasificador tipo downdraft*



Nota. Adaptada de (Diyoke, 2018).

La zona de secado describe la cantidad de energía requerida para el desprendimiento de la humedad de la biomasa. Diyoke *et al.* (Diyoke, 2018), propusieron las ecuaciones Ec.1 y Ec. 2, para la determinación del requerimiento calórico en la zona de secado.

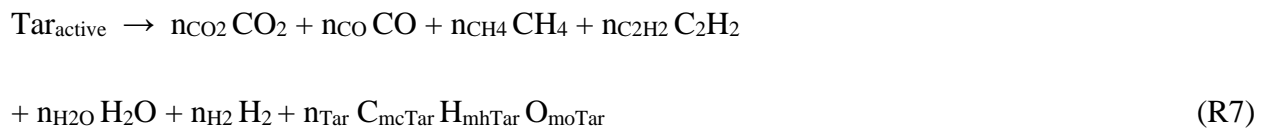
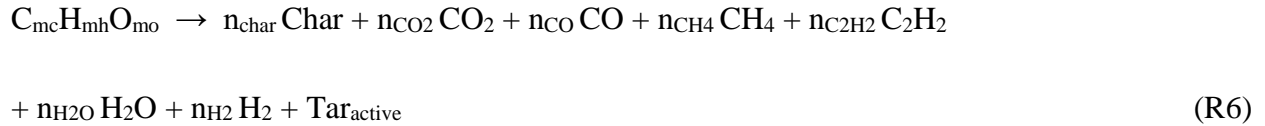
$$Q_{dry} = w[C_{p,w}\Delta T + \lambda_w] \tag{Ec.1}$$

$$w = \frac{M_{m,B}MC}{M_{m,w}(1 - MC/100)} \tag{Ec. 2}$$

Donde,  $w$  corresponde al contenido de humedad en fracción molar;  $\Delta T$  es el cambio de temperatura;  $MC$ , es el contenido de humedad de la biomasa;  $M_{m,B}$  es el peso molecular de la biomasa;  $M_{m,w}$  es el peso molecular del agua.  $C_{p,w}$  es la capacidad calorífica del agua y  $\lambda_w$  es el calor latente del agua.

Por otra parte, la zona de pirólisis está representada por la generación del alquitrán y la descomposición del mismo. Diyoke *et al.* definen estas reacciones como la primaria (R6) y la secundaria (R7); con estas reacciones es posible la estimación de la cantidad de cada uno de los

gases generados en la zona de pirólisis. En la reacción primaria se generan los gases producto: CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y H<sub>2</sub>, así como, un residuo carbonoso (*Char*) y un alquitrán denominado activo (*Tar<sub>active</sub>*). Este último producto es descompuesto durante la reacción secundaria en más gases producto.

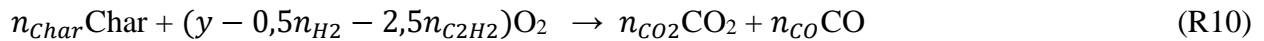
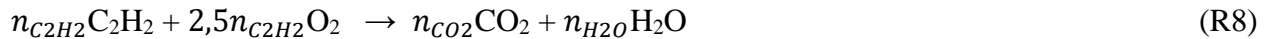


Según la literatura, el 78 %p del *Tar<sub>active</sub>* obtenido se descompone según (R7).

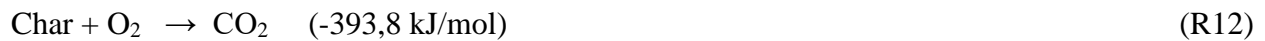
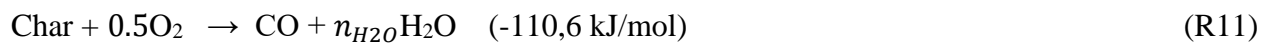
Por su parte, la zona de gasificación o reducción fue modelada según los lineamientos de Giltrap *et al.* (Giltrap, McKibbin, & Barnes, 2003) y Gao & Li (Gao & Li, 2008). En esta zona, Diyoke *et al.* consideran las reacciones R8 a R10, en donde parte de los gases, y el residuo formados en la zona de pirólisis, experimentan inicialmente una combustión. Posteriormente, y debido a la limitante de oxígeno, las reacciones de oxidación suceden en esta zona de forma secuencial hasta el agotamiento del oxígeno disponible; es decir, primero se forma agua por (R8), si hay oxígeno remanente sucede la oxidación de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (R9), y si de ésta queda O<sub>2</sub>, sucede la oxidación del residuo carbonoso (R10). La cantidad de oxígeno remanente para las reacciones es determinada con la ecuación Ec. 3, donde ER es la relación equivalente de flujo aire/biomasa estequiométrica a flujo aire/biomasa utilizada (Ec. 4).

$$y = (m_c - 0,5m_H - 0,25m_o)/ER \quad Ec. 3$$

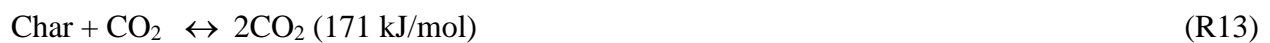
$$ER = \frac{(A/F)_{est.}}{(A/F)_{actual}} \quad Ec. 3$$



Por su parte, la relación entre la producción de CO y CO<sub>2</sub> en (R10) es asumida como la relación entre los calores de reacción de la oxidación del residuo carbonoso (R11) y (R12), afectada con un valor  $k = 0,05$  (18). Con lo anterior, las expresiones para el cálculo de las moles de CO y CO<sub>2</sub> producidas en la oxidación del residuo carbonoso se determinan con (19) y (20).



El residuo carbonoso (char) formado en la zona anterior experimenta, posteriormente, reacciones reversibles de reducción como las representadas por (R13) a (R15). En esta zona de reducción o gasificación, también suceden las reacciones (R16) y (R17). Las reacciones (R13) y (R14) ocurren en paralelo y son endotérmicas, por lo cual la temperatura en esta zona de gasificación disminuye en relación a la zona de oxidación.



Diyoke *et al.* codificaron el modelo propuesto en el lenguaje de programación Matlab®, utilizando el método de solución de ecuaciones diferenciales Runge-Kutta, programado en la

función ODE45. Los autores utilizaron el modelo para la predicción del comportamiento de la gasificación con cambios en los parámetros como la composición de la biomasa y la relación de flujo aire/biomasa estequiométrica a flujo aire/biomasa utilizada, denominada relación equivalente (ER, por sus siglas en inglés, Ec. 4).

La revisión de los artículos anteriores soporta el desarrollo de un modelo matemático para las zonas conceptuales que componen un gasificador tipo *Downdraft*. De igual manera, la revisión muestra que la zona con mayor complejidad para el modelado y la simulación corresponde a la de gasificación. Esta zona ha sido modelada como un reactor tubular de flujo pistón. Las zonas anteriores a la de gasificación pueden ser modeladas con menor complejidad, por medio de balances elementales y suposiciones empíricas, tal como lo presenta Diyoke *et al.* (Diyoke, 2018). Siendo uno de los modelos más recientes, el modelo de Diyoke *et al.* fue seleccionado para el desarrollo del presente trabajo de grado.

También, la revisión de los artículos mostró que los modelos han sido codificados y solucionados en su mayoría, en el lenguaje de programación Matlab®. La función ODE45 que utiliza el método de Runge-Kutta de 4to y 5to orden para la solución de las ecuaciones diferenciales en la zona de gasificación, ha sido aplicada en repetidas ocasiones. Por lo anterior, el presente documento también utiliza el programa Matlab y su función ODE45 para la solución del modelo matemático asumido.

## 2. Objetivos

### 2.1 Objetivo General

Desarrollar un modelo matemático del proceso de gasificación de biomasa de cacota de cacao en un equipo tipo *Downdraft*.

## 2.2 Objetivos Específicos

Definir un modelo matemático de tipo cinético que represente la operación de un gasificador tipo *Downdraft* en estado estacionario.

Validar la solución del modelo matemático codificado en el lenguaje de programación Matlab, a partir de la comparación de sus resultados con datos reportados en la literatura.

Aplicar los resultados del modelo matemático generados en la predicción de la gasificación de la cacota de cacao.

## 3. Descripción metodológica

La metodología fue definida por fases que permitieron el cumplimiento de los objetivos propuestos en el presente trabajo. La metodología descrita a continuación es ilustrada en la Figura 3.

### 3.1 Fase I. Definición del modelo matemático para el gasificador Downdraft

Actividad 1: Descripción y análisis del modelo matemático propuesto por Diyoke *et al.* (Diyoke, 2018). El modelo matemático para las zonas del gasificador propuesto por Diyoke *et al.* Fue considerado para el presente documento debido a su relativa simplicidad y a que corresponde a uno de los más recientes. Las ecuaciones fueron analizadas y descritas en la sección de resultados.

Actividad 2. Definición de los requerimientos de solución para el modelo matemático. Las variables y parámetros de entrada para la solución del modelo matemático fueron determinados según los ejemplos de cálculo consignados en los trabajos de Gao & Li (Gao & Li, 2008), Diyoke *et al.* (Diyoke, 2018) y Giltrap *et al.* (Giltrap, 2003).

Actividad 3. Proposición del algoritmo de solución para el modelo matemático. Los pasos lógicos que definen la solución del modelo matemático fueron definidos por medio de un

algoritmo. El algoritmo incluyó la construcción de subrutinas por cada zona del gasificador, así como el uso de las funciones de Matlab para la solución de sistemas de ecuaciones algebraicas y ecuaciones diferenciales.

### **3.2 Fase II. Codificación de la solución del modelo matemático en Matlab**

Actividad 1. Codificación del algoritmo de solución propuesto en Matlab®. El algoritmo propuesto y sus subrutinas fueron codificadas en el código de Matlab® por medio de la definición de funciones. La solución de las ecuaciones algebraicas fue obtenida por medio de la aplicación de la función *fsolve*, la cual aplica el método de Levenberg-Marquardt para la solución de ecuaciones algebraicas. La solución de las ecuaciones diferenciales fue obtenida mediante el algoritmo Runge-Kutta, según la función ODE45.

Actividad 2. Depuración del código desarrollado. El código de las funciones desarrolladas fue depurado paso a paso para verificar los pasos de solución del modelo matemático del gasificador.

Actividad 3. Validación del código con resultados reportados en la literatura. El código desarrollado fue validado con un caso de estudio presentado en Diyoke *et al.* (Diyoke, 2018) y Babu & Sheth (Babu & Sheth, 2006). Los resultados de salida, así como los perfiles de temperatura y concentraciones fueron comparados con los reportados en los trabajos de Gao & Li (Gao & Li, 2008), Diyoke *et al.* (Diyoke, 2018) y Giltrap *et al.* (Giltrap, 2003).

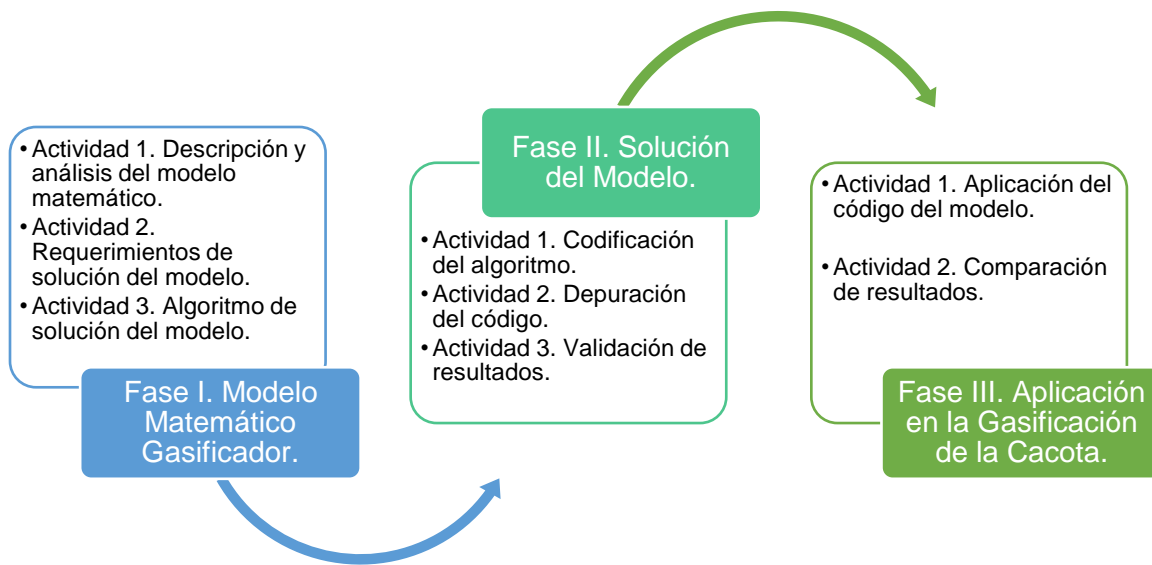
### **3.3 Fase III. Aplicación del código en el análisis de la gasificación de la cacota de cacao**

Actividad 1. Ejecución del código de solución considerando la cacota de cacao. Las propiedades de la cacota de cacao fueron consultadas en la literatura y definidas como datos de entrada para la ejecución del código de solución del modelo matemático.

Actividad 2. Comparación de resultados. Los resultados obtenidos de la ejecución del código, considerando diferentes composiciones de la cacota de cacao fueron comparados en producción de gases y en temperatura de salida.

**Figura 3**

*Ilustración de las fases y actividades de la metodología*



**4. Análisis de resultados**

**4.1 Definición del modelo matemático para el gasificador Downdraft**

La Figura 2 presenta las zonas cubiertas por el modelo de Diyoke *et al.*, el cual es el modelo usado en este trabajo. El gasificador fue conceptualmente dividido en las zonas: secado, pirólisis, oxidación y reducción (Figura 2). Las zonas de secado, pirólisis y oxidación son descritas por los autores con un modelo de reactor CSTR en estado estacionario, mientras que la zona de gasificación es considerada como un reactor PFR en estado estacionario.

#### 4.1.1 Zona de secado.

La solución de las ecuaciones Ec.1 y Ec. 2 requiere los valores de entrada  $MC$ ,  $M_{m,B}$  y  $\Delta T$ .

De igual manera, también es necesario los parámetros  $C_{p,w}$ ,  $\lambda_w$  y  $M_{m,w}$  del agua para la predicción del calor de secado  $Q_{dry}$ .

#### 4.1.2 Zona de pirólisis

La zona de pirólisis es la etapa más compleja dentro del modelamiento matemático aquí desarrollado. El modelo de Diyoke *et al.* plantea la estimación de los rendimientos de los gases generados en esta zona a partir de un conjunto de 7 ecuaciones: 3 balances de especies C, O, H (ecuaciones Ec. 4 a Ec. 6) y 4 relaciones empíricas (ecuaciones Ec. 7 a Ec. 10). La relación empírica ( Ec. 7) resulta de considerar la formación de agua a partir del 80 %p del oxígeno disponible en la biomasa, mientras que la ecuación Ec. 8 considera que la mitad del hidrógeno disponible, después de la formación de agua y *Tar* (residuo carbonoso intermedio), se utiliza en la generación de  $H_2$ . Por su parte, las ecuaciones Ec. 9 y Ec. 10 hacen referencia al oxígeno y al hidrógeno de la biomasa, disponibles después de la formación de agua, *Tar* y  $H_2$ . Diyoke *et al.* proponen la solución de las ecuaciones Ec. 4 a Ec. 10, considerando una composición típica del *Tar* de C:H:O igual a 1:1.03:0.33, según valores experimentales.

$$m_C = n_{char} + n_{CO_2} + n_{CO} + n_{CH_4} + 2n_{C_2H_2} + n_{Tar}m_{Tar} \quad \text{Ec. 4}$$

$$m_O = 2n_{CO_2} + n_{CO} + n_{H_2O} + n_{Tar}m_{O,Tar} \quad \text{Ec. 5}$$

$$m_H = 4n_{CH_4} + 2n_{C_2H_2} + 2n_{H_2O} + n_{H_2} + n_{Tar}m_{H,Tar} \quad \text{Ec. 6}$$

$$n_{H_2O} = 0.8(m_O - n_{Tar}m_{O,Tar}) \quad \text{Ec. 7}$$

$$n_{H_2} = 0.5(m_H - n_{Tar}m_{H,Tar} - 2n_{H_2O}) \quad \text{Ec. 8}$$

$$(m_O - n_{Tar}m_{O,Tar})0.2 = 2n_{CO_2} + n_{CO} \quad \text{Ec. 9}$$

$$(m_H - n_{Tar}m_{H,Tar} - 2n_{H_2O})0.5 = 4n_{CH_4} + 2n_{C_2H_2} \quad \text{Ec. 10}$$

Un análisis de las ecuaciones propuestas por Diyoke et al. conduce a la identificación de un sistema linealmente dependiente; es decir, la ecuación Ec. 5 se obtiene al sumar Ec. 7 y Ec. 9, mientras que la ecuación Ec. 6 se obtiene con la suma de Ec. 8 y Ec. 10. Por lo anterior, las relaciones de rendimientos máxicos obtenidas por Merrick (Merrick, 1983) en su experimentación, fueron tomadas en la proposición de dos ecuaciones referentes a las relaciones  $n_{CO_2}/n_{CO}$  ( Ec. 13) y  $n_{CH_4}/n_{C_2H_2}$  ( Ec. 16). Con esto, la relación ( Ec. 13) asume que el 11 % y el 18.5 % de la fracción máxica del oxígeno presente en la biomasa son utilizados, respectivamente, en la generación de CO<sub>2</sub> y CO. Por su parte, la producción de CH<sub>4</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> corresponden al 32.7 %p y al 4.4 %p del hidrógeno contenido en la biomasa. Las relaciones ( Ec. 13) y ( Ec. 16) son utilizadas en reemplazo de Ec. 9 y Ec. 10, con lo cual es posible la solución del sistema lineal y la determinación de las concentraciones de salida de gases en la zona de pirólisis.

$$m_{CO_2} = 44n_{CO_2}, \quad m_{CO_2} = m_C + m_{O_2} = 0.11 \left( \frac{12}{32} + 1 \right) m \quad \text{Ec. 11}$$

$$m_{CO} = 28n_{CO}, \quad m_{CO} = m_C + m_O = 0.185 \left( \frac{12}{16} + 1 \right) m \quad \text{Ec. 12}$$

$$\frac{n_{CO_2}}{n_{CO}} = \frac{28 * 0.11 \left( \frac{12}{32} + 1 \right) m}{44 * 0.185 \left( \frac{12}{16} + 1 \right) m} = 0.2973 \quad \text{Ec. 13}$$

$$m_{CH_4} = 16n_{CH_4}, \quad m_{CH_4} = m_C + 4m_H = 0.327 \left( \frac{12}{4} + 1 \right) m \quad \text{Ec. 14}$$

$$m_{C_2H_2} = 26n_{C_2H_2}, \quad m_{C_2H_2} = 2m_C + 2m_H = 0.044 \left( \frac{24}{2} + 1 \right) m \quad \text{Ec. 15}$$

$$\frac{n_{CH_4}}{n_{C_2H_2}} = \frac{26 * 0.327 \left( \frac{12}{4} + 1 \right) m}{16 * 0.185 \left( \frac{24}{2} + 1 \right) m} = 3.7159 \quad \text{Ec. 16}$$

Por otra parte, Diyoke *et al.* calculan la temperatura de la zona de pirólisis a partir de un balance de energía, considerando la zona de secado y la pérdida de energía al ambiente. El balance define que la energía de las reacciones (calor de formación de la biomasa) más el calor de secado, corresponde al cambio en la entalpía de las especies más la pérdida calórica ( Ec. 17). Diyoke *et al.* estiman el calor de formación de la biomasa con la relación ( Ec. 18). Sin embargo, en el presente trabajo, se prefirió el uso de la expresión propuesta por Burnham (Burnham, 2010) en términos de las composiciones elementales ( Ec. 20) para el cálculo del calor de formación, ya que la expresión propuesta por Diyoke *et al.* ( Ec. 18) reportó valores muy elevados de calor de formación, conduciendo a temperaturas negativas en la pirólisis; la ecuación de Burnham permitió la generación de temperaturas positivas en pirolisis y en el rango de valores esperados. Por su parte, el calor perdido al ambiente fue determinado como el 12 % del valor del poder calorífico bajo (*LHV*) ( Ec. 21) ponderado con la relación *ER* (Ec. 4).

$$\dot{h}_{f,B} + Q_{dry} = \sum_{j,out} n_j [h_j(T_p) - h_j(T_o) + \dot{h}_{f,j}] + Q_{I,PZ} \quad \text{Ec. 17}$$

$$\dot{h}_{f,B} = m_C \dot{h}_{f,CO_2} + 0.5 * m_H \dot{h}_{f,H_2O} - HHV * M_{m,B} \quad \text{Ec. 18}$$

$$HHV = 0.3491C + 1.1783H + 0.1005S - 0.1034O - 0.015N - 0.0211A \quad \text{Ec. 19}$$

$$\dot{h}_{f,B} = 19.7C - 278.2H + 29N - 50S - 108O \quad \text{Ec. 20}$$

$$LHV = HHV * M_{m,B} - 0.5m_H \lambda_w \quad \text{Ec. 21}$$

Resumiendo, el modelo de la zona de pirólisis está conformado por las ecuaciones algebraicas Ec.1 a Ec. 8, Ec. 13, Ec. 16, Ec. 17 y Ec. 19 a Ec. 21. Las variables desconocidas en esta zona corresponden a:  $n_{char}$ ,  $n_{CO}$ ,  $n_{CO2}$ ,  $n_{CH4}$ ,  $n_{C2H2}$ ,  $n_{H2}$ ,  $n_{H2O}$  y  $T_p$ . Las variables de entrada para esta zona son las composiciones elementales que se definen según la biomasa a utilizar y la composición del *Tar* (relación C:H:O = 1:1.03:0.33).

#### 4.1.3 Zonas de combustión y reducción (gasificación)

La relación entre la producción de CO y CO<sub>2</sub> representado en la ecuación Ec. 22 es asumida como la relación entre los calores de reacción de la oxidación del residuo carbonoso (R11) y (R12) y afectada con un valor  $k = 0,05$ . Con lo anterior, las expresiones para el cálculo de las moles de CO y CO<sub>2</sub> producidas en la oxidación del residuo carbonoso se determinan con las ecuaciones Ec. 23 y Ec. 24.

$$\frac{n_{CO}}{n_{CO2}} = 0.2809k \quad \text{Ec. 22}$$

$$n_{CO} = 0.2809k \frac{y - 0.5n_{H2} - 2.5n_{C2H2}}{1 + 0.2809 * 0.5k} \quad \text{Ec. 23}$$

$$n_{CO2} = \frac{y - 0.5n_{H2} - 2.5n_{C2H2}}{1 + 0.2809 * 0.5k} \quad \text{Ec. 24}$$

Por otra parte, el balance de energía de la zona de oxidación es representada por la ecuación Ec. 25, la cual considera que el cambio de entalpía experimentado en la zona de oxidación es equivalente al cambio de entalpía en la zona de pirólisis. La pérdida de energía al ambiente en la zona de oxidación es definida por Diyoke *et al.* como  $0.5 * LHV/ER$ . Las expresiones utilizadas para las capacidades caloríficas son presentadas en el Apéndice.

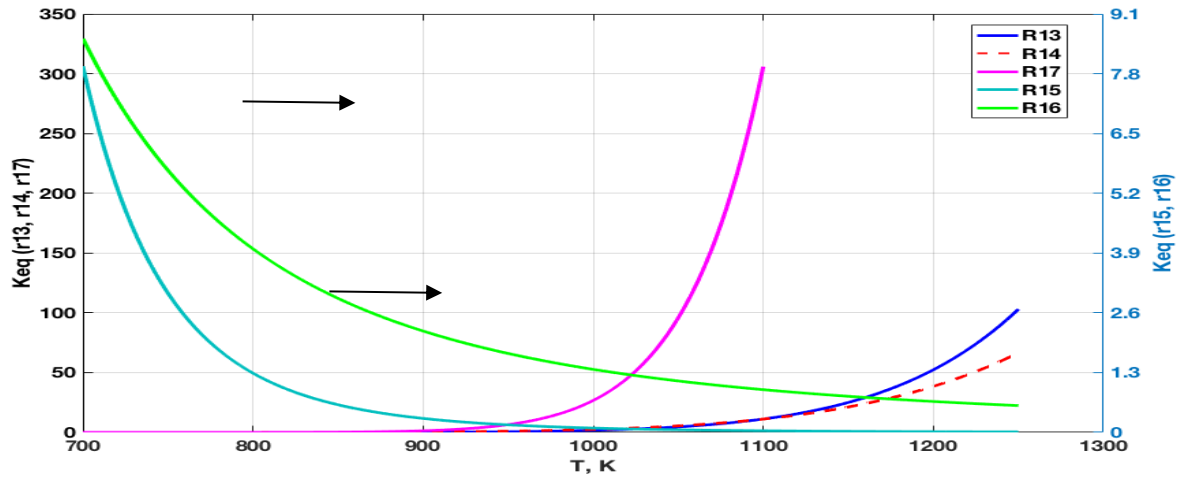
$$\sum_{j,in} n_j [h_j(T_p) - h_j(T_o) + \dot{h}_{f,j}] = \sum_{j,out} n_j [h_j(T_{ox}) - h_j(T_o) + \dot{h}_{f,j}] + Q_{l,oz} \quad \text{Ec. 25}$$

En esta zona, la concentración del gas y el perfil de temperatura a lo largo del reactor son determinados a partir de los balances diferenciales de masa y energía en un volumen de control cilíndrico. En este estudio, se consideraron además de las reacciones de oxidación del char (R11) a (R15), las reacciones (R16) y (R17).

Como las reacciones (R13) y (R14) ocurren en paralelo y son endotérmicas, la temperatura en esta zona de reducción (gasificación) tendrá una tendencia a disminuir en comparación con la zona de combustión. Las expresiones para las constantes de equilibrio de (R13) – (R17) son presentadas en el Apéndice B. La Figura 4 muestra la variación de las constantes de equilibrio con la temperatura calculadas con la expresión mostrada en el Apéndice B. Según esta figura, las reacciones (R13) y (R14) y la reacción (R17) presentan rendimientos despreciables por debajo de 1000 K y 900 K, respectivamente. Así mismo, según esta figura, las reacciones (R15) y (R16) presentan rendimientos despreciables por encima de 1100 K y 1700 K, respectivamente. Las tendencias cuantitativas mostradas en la Figura 4 concuerdan con lo reportado por el trabajo de Gao & Li (Gao & Li, 2008) (Apéndice C).

#### **Figura 4**

*Variación de las constantes de equilibrio para las reacciones de la zona de gasificación, según las expresiones deducidas en el Apéndice.*



Las cinéticas de las reacciones (R13) – (R17) son representadas por las expresiones de tipo Arrhenius Ec. 26 –Ec. 30. El valor de la presión parcial para el residuo carbonoso (especie sólida) fue tomado como 1 atm (gasificador operado a condiciones ambientales). Los valores de las energías de activación y los factores preexponenciales son presentados en el Apéndice D.

$$r_{13} = CRF * A_{13} * \exp\left(\frac{-E_{13}}{RT}\right) \left(\chi_{CO_2} - \frac{\chi_{CO}^2}{K_{13}}\right) \quad \text{Ec. 26}$$

$$r_{14} = CRF * A_{14} * \exp\left(\frac{-E_{14}}{RT}\right) \left(\chi_{H_2O} - \frac{\chi_{CO}\chi_{H_2}}{K_{14}}\right) \quad \text{Ec. 27}$$

$$r_{15} = CRF * A_{15} * \exp\left(\frac{-E_{15}}{RT}\right) \left(\chi_{H_2}^2 - \frac{\chi_{CH_4}^2}{K_{15}}\right) \quad \text{Ec. 28}$$

$$r_{16} = CRF * A_{16} * \exp\left(\frac{-E_{16}}{RT}\right) \left(\chi_{CH_4}\chi_{H_2O} - \frac{\chi_{CO}\chi_{H_2}^3}{K_{16}}\right) \quad \text{Ec. 29}$$

$$r_{17} = CRF * A_{17} * \exp\left(\frac{-E_{17}}{RT}\right) \left(\chi_{CO_2}\chi_{H_2} - \frac{\chi_{CO}\chi_{H_2O}}{K_{17}}\right) \quad \text{Ec. 30}$$

De otra parte, los balances de masa (Ec. 31) y de energía (Ec. 32) fueron aplicados según la literatura (Zainal, Ali, Lean, & Seetharamu, 2001) (Giltrap, McKibbin, & Barnes, 2003), considerando las suposiciones:

- Todo el oxígeno de entrada al gasificador se consume en  $C + O_2 \rightarrow CO_2$ .
- Una gran cantidad de residuo carbonoso (*char*) ingresa a la zona de reducción, debido a su formación en las zonas de pirólisis y oxidación.
- Las especies gaseosas involucradas en las reacciones son  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  y  $CH_4$ .
- No hay variación radial de propiedades para el gas ni para el sólido, en el cilindro que representa a la zona de reducción.

La variación de la velocidad de la mezcla gaseosa a lo largo de la zona de reducción (Ec.34) es obtenida a partir de la ley de estado del gas ideal (Giltrap, McKibbin, & Barnes, 2003), mientras que la variación en la presión es calculada mediante una expresión empírica basada en la ecuación de Ergun (Ec. 33) (Diyoke, 2018).

$$\frac{dn_x}{dz} = \frac{1}{v} \left( R_x - n_x \frac{dv}{dz} \right) \quad \text{Ec. 31}$$

$$\frac{dT}{dz} = \frac{1}{v \sum n_x C_{p,x}} \left( - \sum r_i \Delta H_i - v \frac{dP}{dz} - P \frac{dv}{dz} - \sum R_x C_{p,x} T \right) \quad \text{Ec. 32}$$

$$\frac{dv}{dz} = \frac{1}{\sum n_x C_{p,x} + nR} \left( \frac{\sum n_x C_{p,x} \sum R_x}{n} - \frac{\sum r_i \Delta H_i}{T} - \frac{dP}{dz} \left( \frac{v}{T} + \frac{v \sum n_x C_{p,x}}{P} \right) - \sum R_x C_{p,x} \right) \quad \text{Ec. 34}$$

$$\frac{dP}{dz} = 1183 \left( \frac{\rho_{gas}}{\rho_{aire}} \right) v^2 + 388.19v - 79.896 \quad \text{Ec. 33}$$

$$n_x = \{n_{CO_2}, n_{CO}, n_{H_2}, n_{CH_4}, n_{H_2O}, n_{N_2}\} \quad \text{Ec. 34}$$

#### 4.2 Código de solución del modelo matemático

La solución del modelo de Diyoke *et al.*, presentado en la sección anterior, fue propuesta con base en un algoritmo con subrutinas de cálculo para:

- El cambio de entalpía de los compuestos CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Char y Tar. Estas subrutinas fueron denominadas “hihoCO”, “hihoCO2”, “hihoH2”, “hihoH2O”, “hihoCH4”, “hihoC2H2”, “hihoN2”, “hihoO2”, “hihoChar” y “hihoTar”, respectivamente.

- El balance de energía de la zona de pirólisis (subrutina “FPirólisis”)
- El balance de energía de la zona de oxidación (subrutina “FOxidacion”).
- Las ecuaciones diferenciales de la zona de reducción (subrutina “FReduccion”).
- La solución de ecuaciones de una variable (subrutina *fsolve*).
- La solución de ecuaciones diferenciales por el método de Runge-Kutta (subrutina ODE45).

El algoritmo o rutina principal de solución del modelo, denominada “Gasificador”, es presentada en el Apéndice E. Este algoritmo “Gasificador” fue codificado en Matlab®, definiendo las funciones “hihoCO”, “hihoCO2”, “hihoH2”, “hihoH2O”, “hihoCH4”, “hihoC2H2”, “hihoN2”, “hihoO2”, “hihoChar” y “hihoTar” para el cálculo de los cambios de entalpía de los correspondientes compuestos y las funciones “FPyrolysis”, “FOxidation” y “FReduction” para el cálculo de las composiciones y las temperaturas en las respectivas zonas del gasificador. La función “Gasificador”, también, utiliza las funciones de solución predefinidas en Matlab® *fsolve* y *ode45*. Las líneas de código de cada función definida en Matlab® se encuentra detalladas en el Apéndice F.

Los códigos definidos en Matlab® fueron validados considerando el caso de estudio presentado en Diyoke *et al.* Los valores de entrada de la función “Gasificador” tomados de Jayah *et al.* (Jayah, Aye, Fuller, & Stewart, 2003) son mostrados en la columna “Datos de Entrada” de la Tabla 1 y los parámetros utilizados en la función “Gasificador” para la generación de los perfiles fueron k=1 y ER=2,3. La Tabla 1 también presenta la concentración de syngas obtenido en este

trabajo (P.T), así como, las concentraciones obtenidas experimentalmente por Jayah *et al.* (Jayah, Aye, Fuller, & Stewart, 2003) y por los modelos desarrollados por Diyoke *et al* (Diyoke, 2018) y por Babu & Sheth (Babu & Sheth, 2006).

De acuerdo con los resultados, las concentraciones calculadas por la función “Gasificador” coinciden con los reportados experimentalmente y con los reportados con los otros modelos mostrando valores de la raíz del error medio cuadrático promedio (RMSE; por sus siglas en inglés) de 3,2 % entre las concentraciones molares obtenidas con la función “Gasificador” y los valores experimentales de Jayah *et al.* Cabe señalar que Jayah *et al.* mencionaron que los errores en la predicción de su modelo fueron superiores a 5 %.

**Tabla 1**

*Datos utilizados en la validación de la función “Gasificador” y valores de concentración molar del syngas obtenido; datos de operación: ER 3,1, flujo de aire 55,6 kg/h, diámetro 0,9 m, altura 0,28 m. Los valores de RMSE de cada trabajo corresponden a los resultantes de la comparación con los datos experimentales correspondientes.*

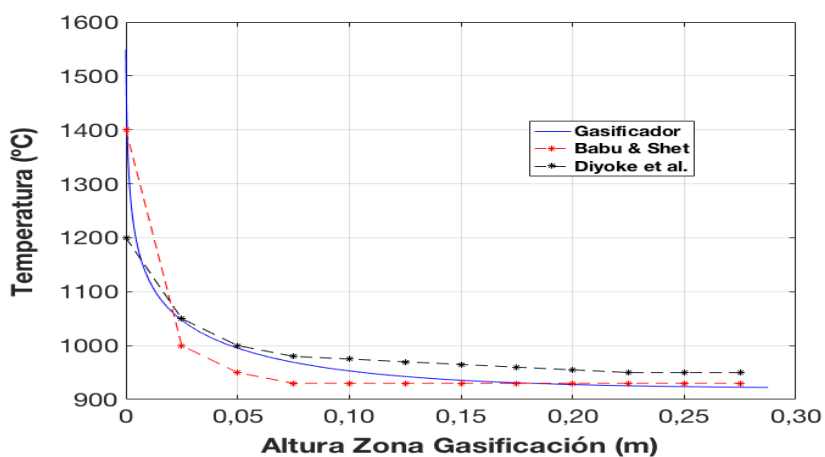
<b>Datos de Entrada</b>	<b>Concentración del syngas (%molar)</b>						
(Jayah <i>et al.</i> , 2003)	<b>CO</b>	<b>CO2</b>	<b>H2</b>	<b>CH4</b>	<b>N2</b>	<b>RMSE</b>	
C: 50,6%p,	<b>Ref.</b>						
H: 6,07%p,							
O: 42,2%p,	20,0	8,9	13,6	0,9	47,6	N.A.*	
Cenizas: 0,7%p	P.T.**						
Aire/combustible: 2	19,6	9,9	17,2	1,4	51,9	3,20	a
	21,0	9,1	17,0	1,5	56,5	0,05	b
	20,0	10,0	13,0	2,5	51,0	0,12	c

Nota. \*N.A.: No aplica, \*\* P.T.: presente trabajo. Adaptada de, a: Jayah *et al.*, 2003; b: Diyoke *et al.*, 2018; c: Babu & Sheth, 2006.

Por otra parte, la función “Gasificador” permite calcular las temperaturas en el gasificador, obteniéndose valores de 918.7 K para la zona de pirólisis, 1548.8 K para la zona de oxidación (combustión) y un perfil decreciente que comienza en 1548.8 K y termina en 922.3 K para la zona de reducción (gasificación). La temperatura calculada para la zona de pirólisis coincide con la reportada por Diyoke *et al.* (917 K), mientras que la temperatura para la zona de oxidación calculada por la función “Gasificador” es superior a la reportada por estos autores (1220 K). La Figura 5 presenta el perfil de temperatura obtenido con la función “Gasificador” para la zona de reducción, así como los perfiles reportados por Babu & Shet (Babu & Sheth, 2006) y por Diyoke *et al.* (Diyoke, 2018).

**Figura 5**

*Comparación del perfil de temperatura obtenida por la función "Gasificador y reportado por Diyoke et al. (Diyoke, 2018) y Badu & Shet (Babu & Sheth, 2006).*



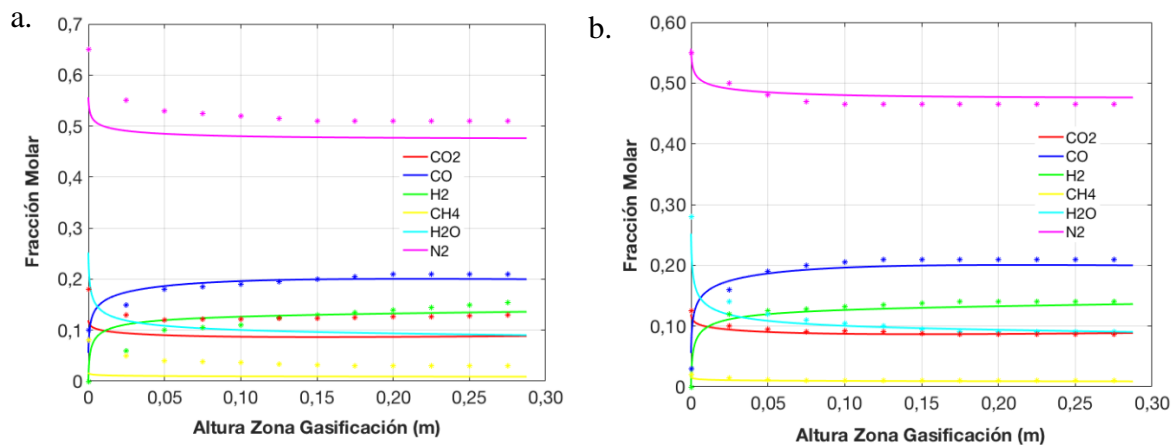
La parte inicial del perfil obtenido por la función “Gasificador” es superior al perfil reportado por Diyoke *et al.* Sin embargo, la temperatura de oxidación reportada por estos autores (1220 K) es baja comparada con la asumida por Babu & Sheth (Babu & Sheth, 2006) de 1400 K

para el mismo caso de estudio. A *grosso modo*, se puede afirmar que la función “Gasificador” representa más justamente los datos publicados por Diyoke *et al.* que aquellos obtenidos por Babu & Shet. De hecho, los perfiles de concentración obtenidos con la función “Gasificador” para la zona de reducción coinciden con las reportadas por Diyoke *et al.* con un RMSE de, aproximadamente, 0,05 y con los de Babu & Shet, con un RMSE de 0,12 y con los de Jayah *et al.* con un RMSE de 0,10.

Los valores promedio RMSE mostrados anteriormente entre los datos arrojados por la función “Gasificador” en comparación con los datos experimentales de Jayah *et al.* y los reportados por los modelos de Diyoke *et al.* y Babu & Shet, permiten validar el modelo aquí desarrollado, el cual buscaba modelar adecuadamente un reactor gasificador de tipo *downdraft*.

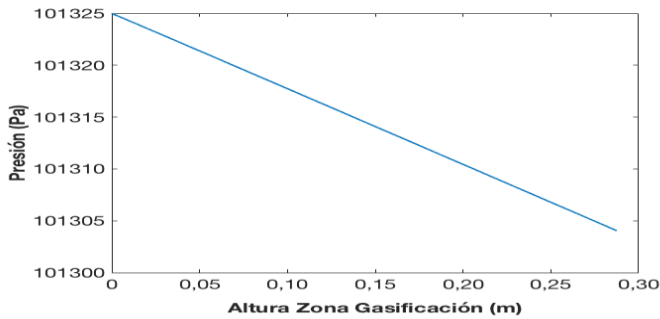
**Figura 6**

*Comparación perfiles de fracción molar obtenidos por la función Gasificador (líneas continuas) y los reportados por a) Diyoke et al. y b) Babu & Shet.*



Finalmente, la Figura 7

*Resultado perfil de presión según la función Gasificador*



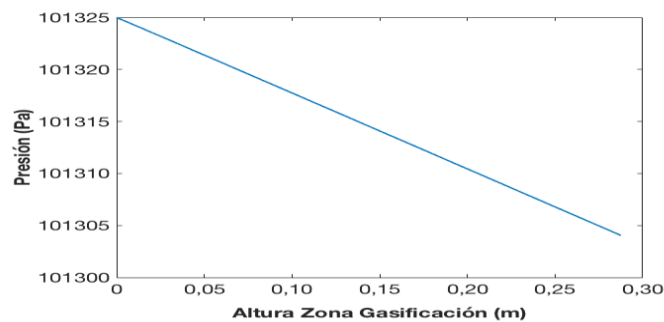
presenta el comportamiento de la

presión a lo largo de la zona de reducción, siendo esta caída de presión en el lecho relativamente baja y concordante con lo observado por otros autores (Diyoke, 2018), (Babu & Sheth, 2006).

Cabe señalar que, la literatura reporta que estos cambios en la presión de operación no afectan significativamente el desempeño de la gasificación (Babu & Sheth, 2006) .

**Figura 7**

*Resultado perfil de presión según la función Gasificador*



**4.3 Aplicación del código considerando cacota de cacao**

La **Tabla 2** presenta algunos valores del análisis último, cenizas, humedad y poder calorífico alto para la cacota de cacao reportados en la literatura. Según la **Tabla 2**, la composición elemental en %p de C y O en la cacota de cacao exhibe los mayores intervalos de variación, 39,9 – 49,8 y 33,7 – 47,9, respectivamente (Gonzáles, García, Gil, Pevida, & Rubiera, 2018) (Pranolo, Waluyo, Prasetyo, & Hanif, 2019) (García, Pizarro, Lavín, & Bueno, 2014) (Maleka, 2016). La función “Gasificador” fue, por lo tanto, ejecutada considerando los valores extremos para las

composiciones de C y O. Para las demás composiciones, los valores fueron ajustados en su punto medio. Además, los parámetros de operación del gasificador como flujo de aire, relación aire/combustible, ER y dimensiones fueron establecidas como los ya usados en la sección anterior. El Apéndice G presenta los resultados obtenidos con la función “Gasificador” usando un diseño experimental factorial a dos niveles variando el contenido de C (39,9 %p y 49,8 %p), O (33,7 %p y 47,9 %p), ceniza (A, 7,9 %p y 13,2 %p) y humedad W, (7,35 %p y 13,50 %p) de la cacota de cacao.

**Tabla 2**

*Valores reportados para la cacota de cacao.*

Análisis último: C,H,O,N,S (%p), Cenizas: A (%p), Humedad: W (%p) y HHV (kJ/g)								
C	H	O	N	S	A	W	HHV*	Ref
48,0	5,9	35,3	2,7	0,2	7,9	----	19,067	a
39,9	6,0	45,3	0,7	0,1	8,0	----	15,460	b
43,3	5,9	47,9	2,6	0,3	8,0	----	17,310	c
43,8-49,8	4,9-5,8	33,7-35,0	1,2-1,6	0,2	8,4-13,2	7,35-13,5	19,000	d

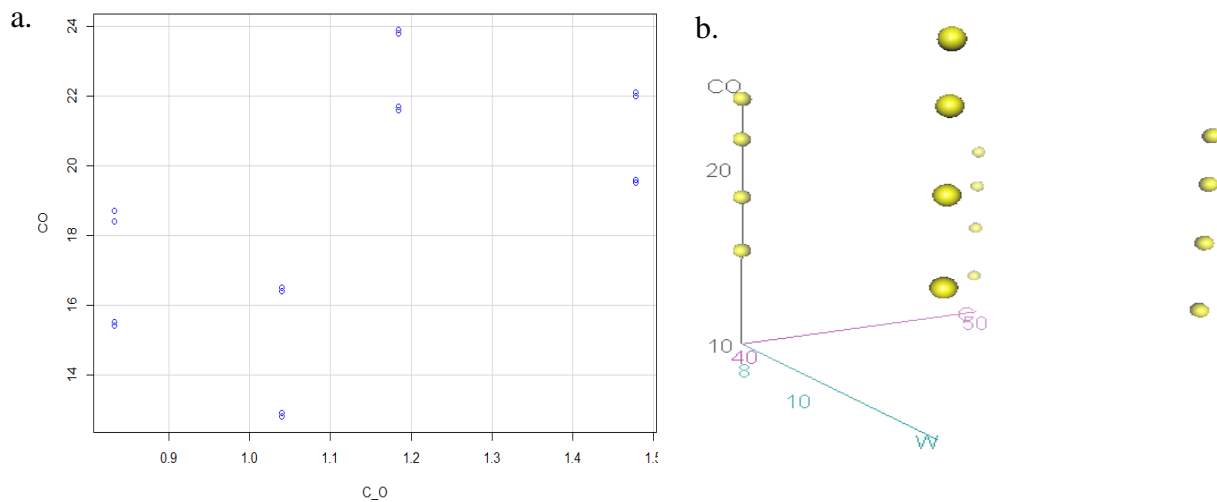
Nota. \*Poder calorífico superior (HHV, por sus siglas en inglés). Adaptado de, a: González-Vázquez *et al.*, 2018; b: Pranolo *et al.*, 2019; c: García *et al.*, 2014; d: Maleka, 2016.

De acuerdo con los resultados, los más altos contenidos de CO a la salida del gasificador se obtienen con bajos contenidos individuales de C y O (Apéndice G y H) en la cacota de cacao. Sin embargo, la relación observada con la composición elemental individual de la cacota no ejerce un efecto independiente sobre la producción de CO. La Figura 8a muestra que existe una tendencia hacia mayores cantidades de CO cuando la relación C/O en la cacota es alta, presentándose el

mayor valor para una relación de C/O cercana a 1,2. Respecto a las cenizas (A), este factor no afecta apreciablemente las respuestas obtenidas con el código “Gasificador”. Por su parte, la generación de CO aumenta con el contenido de humedad, W, en la cacota (Figura 8b). En este punto, es importante mencionar que los resultados de la influencia de W coinciden con lo presentado en Jayah *et al.* (Jayah, Aye, Fuller, & Stewart, 2003). Para la validación de la influencia de los demás factores en las variables de respuesta se recomienda la comparación con resultados obtenidos de manera experimental.

**Figura 8**

*Fracción molar de CO a la salida de la zona de reducción reportada por la función “Gasificador” (Apéndice G) vs a) relación C/O de la cacota y b) C y contenido de humedad.*

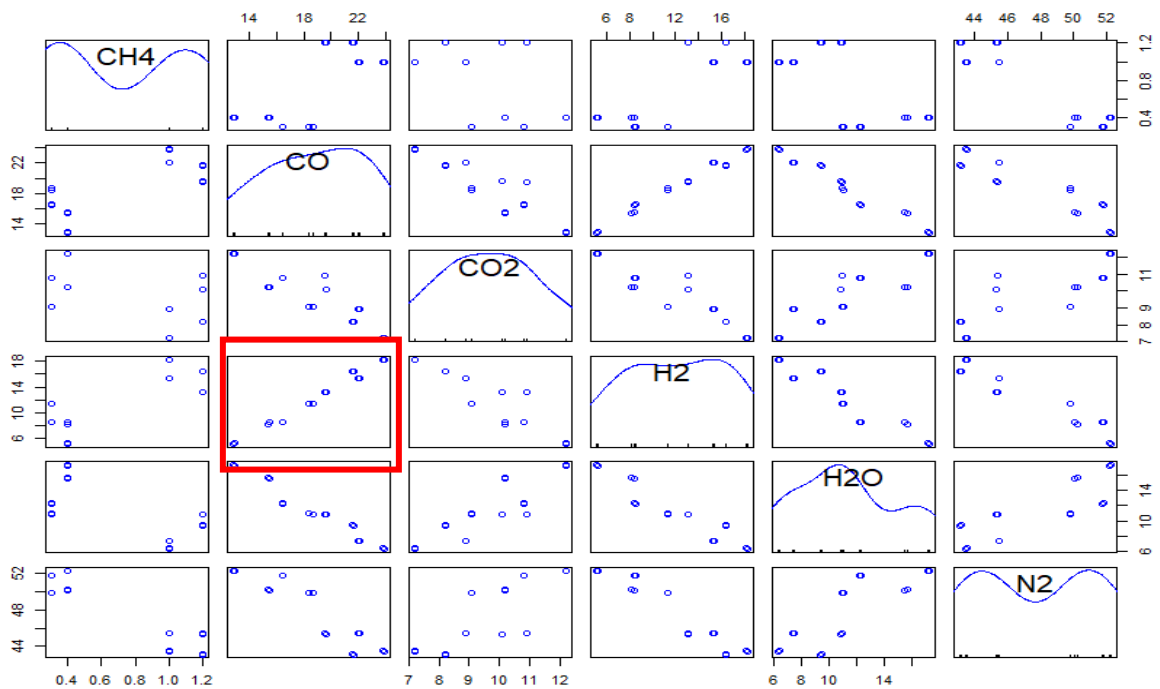


Por su parte, la Figura 9 presenta la matriz de dispersión para los productos del gasificador. La producción de H<sub>2</sub> exhibe una correlación positiva con la producción de CO (dispersión de recuadro rojo en la Figura 9) significando que un aumento en la producción de CO implica un aumento en la producción de H<sub>2</sub>. En contraste, la producción H<sub>2</sub> y CO muestran una correlación negativa con la producción de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O; tal como se esperaba según las ecuaciones químicas

(R16) y (R17). Finalmente, cabe señalar que usando los datos de entrada de la Tabla 2 se obtuvieron composiciones máximas de H<sub>2</sub> y de CO de 18% molar y 24% molar, respectivamente.

**Figura 9**

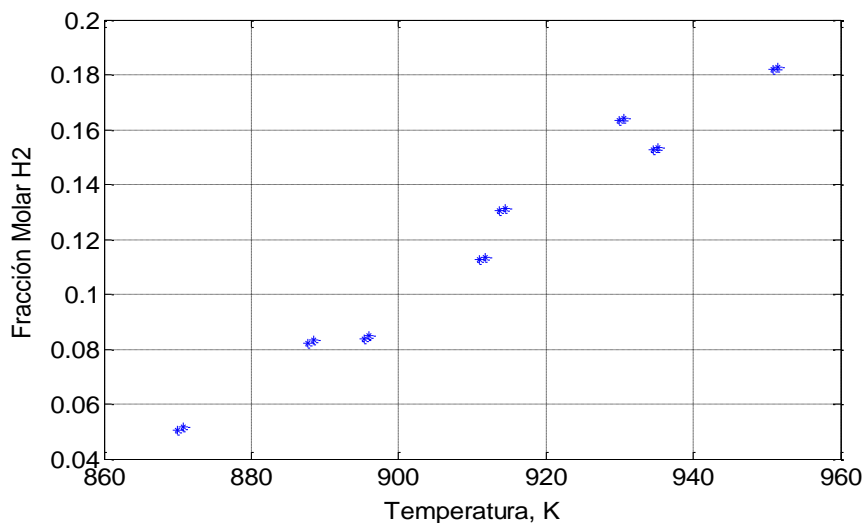
*Matriz de dispersión de los productos a la salida de la zona de reducción obtenida con los resultados de la función “Gasificador”, según los datos de entrada (Tabla 2)*



Respecto a la temperatura, la Figura 10 presenta la variación de la fracción molar de H<sub>2</sub> con respecto a la temperatura de salida del gasificador. Se observa que un aumento en la temperatura de salida del gasificador conduce a un aumento en la producción de H<sub>2</sub> y CO. Para los datos de entrada usados (Tabla 2), el intervalo de la temperatura de salida para las composiciones de la cacota varía entre 870 K y 953 K.

**Figura 10**

*Variación de la fracción molar de H<sub>2</sub> a la salida de la zona de reducción con la temperatura de salida de dicha zona*



## 5. Conclusiones

El modelo matemático definido por Diyoke *et al.* (Diyoke, 2018) fue asumido en el presente trabajo para representar la operación de un gasificador en estado estacionario. El modelo fue modificado reemplazando dos ecuaciones para la zona de pirólisis, y considera 5 reacciones para la zona de reducción.

La solución del modelo fue codificada en la función de Matlab® denominada función “Gasificador”. Los resultados de esta función mostraron concordancia con los valores reportados en los trabajos de Diyoke *et al.* (Diyoke, 2018) (RMSE=0.05 fracción molar), Babu & Sheth (Babu & Sheth, 2006) (RMSE=0.12 fracción molar) y Jayah *et al.* (Jayah *et al.*, 2003) (RMSE=0,10 fracción molar).

La tendencia del perfil de temperatura para la zona de gasificación, obtenido con la aplicación de la función “Gasificador”, según las condiciones del sistema de prueba, coincide con la tendencia mostrada por el respectivo perfil reportado en los trabajos de Diyoke *et al.* y Babu & Sheth.

La aplicación de la función “Gasificador”, considerando diversas composiciones para la cacota de cacao, mostró una variación importante en la producción de hidrógeno y monóxido de carbono en el gas de síntesis. Según los resultados, la mayor producción de CO a la salida del gasificador se presenta cuando la relación C/O en la cacota es alta, reportando el mayor valor para una relación de C/O cercana a 1,2. De igual manera, la generación de CO a la salida del gasificador presenta mayores valores con el aumento en la humedad de la cacota tratada.

Por su parte, la producción de H<sub>2</sub> presenta una correlación positiva con la producción de CO a la salida del gasificador. En contraste, la producción de H<sub>2</sub> presenta una correlación negativa con la producción de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O.

Finalmente, según la composición de la cacota analizada con la función “Gasificador”, las producciones máximas de hidrógeno y de CO pueden llegar hasta valores de 18% molar y 24% molar, respectivamente.

## 6. Recomendaciones

Se recomiendan validaciones adicionales al código de la función “Gasificador”, considerando su comparación con datos experimentales obtenidos con equipos de gasificación tipo *downdraft*.

### Referencias

- Babu, B. V., & Sheth, P. N. (2006). Modeling and simulation of gasification zone of downdraft biomass gasifier: Effect of char reactivity factor. *Energy Conversion and Management*, 2602-2611.
- Burnham, A. K. (2010). Estimating the Heat of Formation of Foodstuffs and Biomass. Technical Report. Lawrence Livermore National Lab. (LLNL). *Livermore, CA. United States*.
- Diyoke. (2018). Modelling of down-draft gasification of biomass: An integrated pyrolysis combustion and reduction process. *Applied Thermal Engineering*, 142-444.
- Gao, N., & Li, A. (2008). Modeling and simulation of combined pyrolysis and reduction zone for a downdraft biomass gasifier. *Energy Conversion*, 3483-3490.
- García, R., Pizarro, C., Lavín, A. G., & Bueno, J. L. (2014). Spanish biofuels heating value estimation Part I. *Ultimate analysis data*, 1130-1138.
- Giltrap, D. L., McKibbin, R., & Barnes, G. R. (2003). A steady state model of gas-char reactions in a downdraft biomass gasifier. *Solar Energy*, 85-91.
- González, V. M., García, R., Gil, M. V., Pevida, C., & Rubiera, F. (2018). Comparison of the gasification performance of multiple biomass types in a bubbling fluidized bed. *Energy Conversion and Management*, 309-323.
- Jayah, T. H., Aye, L., Fuller, R. J., & Stewart, D. F. (2003). Computer simulation of a downdraft wood gasifier for tea drying. *Biomass Bioenergy*, 459-469.
- Lopes, M. I., Toscano, M. N., Maciel, F. R., & Wolf, M. M. (2018). Biomass gasification in fluidized beds: A review of biomass moisture content and operating pressure effects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 998-1023.

- Maleka, D. (2016). *Assessment of the implementation of alternative process technologies for rural heat and power production from cocoa pod husks. Master of Science Thesis*. Suecia: KTH School of Industrial Engineering and Management.
- Mendiburu, A. Z., Carvalho, J. A., & Coronado, C. J. (2014). Thermochemical equilibrium modeling of biomass downdraft gasifier. *Stoichiometric models Energy*, 189-201.
- Merrick, D. (1983). Mathematical models of the thermal decomposition of coal: the evolution of volatile matter. *Fuel*, 534-539.
- Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. (20 de Agosto de 2020). Obtenido de Sostenible: <https://bit.ly/2VJx00t>
- Ortiz, O., Castells, F., & Sonnemann, G. (2010). *Energía operativa en el ciclo de vida de las viviendas residenciales: la experiencia en España y Colombia*.
- Pranolo, S. H., Waluyo, J., Prasetyo, J., & Hanif, M. I. (2019). Application of a Recycle System to Cocoa Pod Husk Gasification in a Fixed-Bed Downdraft Gasifier to Produce Low Tar Fuel Gas. *Journal of Chemical Engineering and Environment*, 120-129.
- Zainal, Z. A., Ali, R., Lean, C. H., & Seetharamu, K. N. (2001). Prediction of performance of a downdraft gasifier using equilibrium modeling for different biomass materials. *Energy Convers* , 1499-1515.

## Apéndices

### Apéndice A. Variables y símbolos utilizados en las ecuaciones del modelo

$A/F$ : Relación aire a biomasa.

$CRF$ : Char reactivity factor.

$C_p$ : Capacidad calorífica.

$ER$ : Relación equivalente.

$\dot{h}_f$ : Calor de formación.

$h_j$ : Entalpía.

$HHV$ : Poder calorífico alto.

$k$ : Factor de corrección.

$K$ : Constante de equilibrio.

$LHV$ : Poder calorífico bajo.

$m$ : Flujo molar elemental.

$MC$ : Contenido de humedad en la biomasa.

$M_{m,w}$ : Peso molecular del agua.

$M_{m,B}$ : Peso molecular de la biomasa.

$n$ : Flujo molar componente.

$n_x$ : Concentración molar.

$Q_{dry}$ : Calor de secado.

$Q_{I,PZ}$ : Calor perdido al ambiente en la zona de pirólisis.

$Q_{I,OZ}$ : Calor perdido al ambiente en la zona de oxidación.

$r$ : Velocidad de reacción.

$R$ : Constante universal de los gases.

$R_x$ : Velocidad de reacción componente  $x$ .

$w$ : Fracción molar del contenido de humedad en la biomasa.

$y$ : Flujo de oxígeno.

$\lambda_w$ : Calor latente de vaporización del agua.

$\chi$ : Fracción molar.

$\rho$ : Densidad.

$\Delta T$  : Cambio de temperatura durante el secado.

$\Delta H_i$ : Calor de reacción.

**Apéndice B. Deducción expresión para la constante de equilibrio**

$$\Delta H(T) = \Delta H_o + R \int_{T_o}^T (\Delta A + \Delta B T + \Delta D / T^2) dT$$

$$\Delta H(T) = \Delta H_o + R \Delta A (T - T_o) + R \frac{\Delta B}{2} (T^2 - T_o^2) - R \Delta D (1/T - 1/T_o)$$

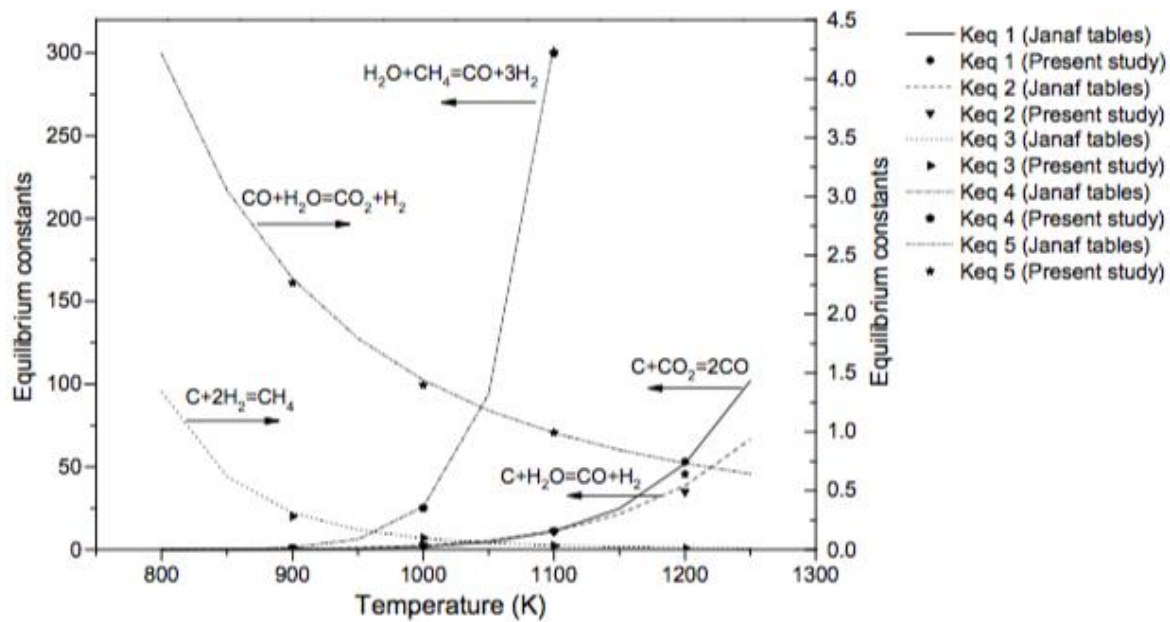
$$\ln K(T) = \int_{T_o}^T \left( \frac{\Delta H_o}{R} + \Delta A (T - T_o) + \frac{\Delta B}{2} (T^2 - T_o^2) - \Delta D (1/T - 1/T_o) \right) \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln K(T) = -\frac{\Delta H_o}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right) + \Delta A \left( \ln \left( \frac{T}{T_o} \right) + \frac{T_o}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta B}{2} \left( T - 2T_o + \frac{T_o^2}{T} \right) - \Delta D \left( \frac{1}{2T^2} - \frac{1}{2T_o^2} + \frac{1}{T_o T} \right) + \ln K_o$$

**Apéndice C. Variación de las constantes de equilibrio para las reacciones en la zona de gasificación**

**Figura C 1**

*Variación de las constantes de equilibrio para las reacciones en la zona de gasificación*



**Fig. 3.** Comparison of equilibrium constants predicted of reduction zone reactions with JANAF tables.

Nota. Adaptada de Gao & Li, 2008.

**Apéndice D. Parámetros de las constantes cinéticas en la zona de reducción**

Parámetros de las constantes cinéticas en la zona de reducción. Tomados de (Gao & Li, 2008).

Reacción 13 (i=1), reacción 14 (i=2), reacción 15 (i=3), reacción 16 (i=4), reacción 17 (i=5).

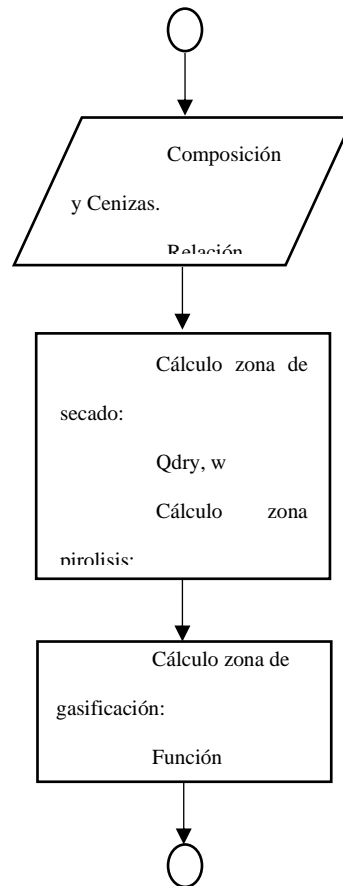
**Table 1**  
Frequency factor and activation energies values [10]

Reaction <i>i</i>	$A_i$ (1/s)	$E_i$ (kJ/mol)
1	$3.616 \times 10^1$	77.39
2	$15170 \times 10^4$	121.62
3	$4.189 \times 10^{-3}$	19.21
4	$7.301 \times 10^{-2}$	36.15
5	$2.824 \times 10^{-2}$	32.84

**Apéndice E. Algoritmo de solución del gasificador**

**Figura E 1**

*Algoritmo de solución modelo del gasificador*



**Apéndice F. Códigos de las rutinas programadas en Matlab**

**function** [Temps, FlujosP, FlujosO, ConR, FlujosR, FraccionesR, PerRTPv, z]=Gasificador(C, H, O, N, S, Ash, MC)

%Código de solución modelo gasificador tipo Down-draft

%Artículo base: Modelling of down-draft gasification of biomass ? An integrated pyrolysis, T combustion and reduction process

%Chidiebere Diyoke, Ningbo Gao, Mathew Aneke, Meihong Wang, Chunfei Wua.

%Applied Thermal Engineering 142 (2018) 444-456.

%

**global** T0 Tpy nCO2 nCO nCH4 nC2H2 nH2O nH2 nChar nTar Mmb nH2O\_O nCO2\_O nCO\_O nChar\_O nH2\_O nC2H2\_O QIOZ QIPZ Qdry hfb hfCO2 hfCO hfH2O hfCH4 hfC2H2

**global** masa aireN2 aireO2 nH2Oca O2salida Area

% Variables de entrada

%A\_F=input('Introduzca la relación aire/combustible al proceso');

A\_F=2;%1.957;%2

%aire=input('Introduzca el flujo de aire al proceso');

Aire=55.6\*1000;%12.7\*A\_F\*1000;%55.6 kg/h %52.4 m3/h pasar a masa

aireN2=0.79\*Aire/29;%mol/h

aireO2=0.21\*Aire/29;%mol/h

masa=Aire/A\_F;

DT=75;

mC=1;mH=12\*H/C;mO=12\*O/16/C;mN=12\*N/15/C;mS=12\*S/32/C;

Mmb=12\*mC+mH+16\*mO+15\*mN+32\*mS;

moles=masa\*(1-MC/100)/Mmb;%flujo en moles de cacota seca

```
nO=mO*moles;

nC=mC*moles;

nH=mH*moles;

nTar=3.5;

%Cálculo de los flujos molares

nTar=nTar/100*moles;

nH2Oca=masa*(MC/100)/18;

%Parámetros

Cpw=4.184*18;%J/mol °C

Dhvw=2442.5*18;%40.65e3;%J/mol

Mmw=18;

mCTar=1;mOTar=0.33;mHTar=1.03;

%Cálculos Zona 1: Secado (Drying)

w=Mmb*MC/(Mmw*(1-MC/100))/100;%Mmb*MC/(Mmw)/100;%

Qdry=w*(Cpw*DT+Dhvw)*moles;

%Parámetros Zona 2

hfCO2=-393.55e3;%J/mol 300 K, -393.617 a 400 K

hfCO=-110.53e3;%J/mol 300 K, -110.12 a 400 K

hfH2O=-241.818e3;%J/mol 300 K, -242.856 a 400 K

hfCH4=-74.831e3;%J/mol

hfC2H2=226.748e3;%J/mol

%Cálculos Zona 2: Pirólisis (Pyrolysis)

nH2O=(nO-nTar*mOTar)*0.8;
```

$$nH_2=0.5*(nH-nTar*mHTar-2*nH_2O);$$

$$b_1=mC*nC-nTar*mCTar;$$

$$b_2=0.2*(nO-nTar*mOTar);$$

$$b_3=0.5*(nH-nTar*mHTar-2*nH_2O);$$

$$b_4=0;b_5=0;$$

$$b=[b_1;b_2;b_3;b_4;b_5];$$

$$A=[1 \ 1 \ 1 \ 1 \ 2;0 \ 2 \ 1 \ 0 \ 0;0 \ 0 \ 0 \ 4 \ 2;0 \ 1 \ -0.2973 \ 0 \ 0;0 \ 0 \ 0 \ 1 \ -3.7159];$$

$$sol=A \setminus b;$$

$$nChar=sol(1);nCO_2=sol(2);nCO=sol(3);nCH_4=sol(4);nC_2H_2=sol(5);$$

$$\%nH_2O=nH_2O+nH_2Oca;$$

$$HHV=0.3491*C+1.1783*H+0.1005*S-0.1034*O-0.0151*N-0.0211*Ash;\%kJ/g$$

$$LHV=moles*HHV*Mmb*1000-0.5*nH*Dhvw;\%J$$

$$ER=2.3;\%Regula \ la \ cantidad \ de \ CO_2 \ generado.$$

$$hfb=19.7*C-278.2*H+29*N-50*S-108*O;\%kJ/g \ Estimating \ the \ Heat \ of \ Formation \ of$$

Foodstuffs and Biomass. Alan K. Burnham

$$hfb=hfb*moles*Mmb;$$

$$QIPZ=0.12*LHV/ER;\%12\% \ de \ HHV/ER$$

%-----Solución Balance de energía.

$$T0=25+273.15;$$

$$Tpy=fsolve(@FPyrolysis,500+273.15);\%temperatura \ en \ K$$

%Cálculos Zona 3: Oxidación (Oxidation)

$$y=(mC+0.25*mH-0.5*mO)/ER;\%Corrección \ en \ la \ fórmula.$$

$$O_2est=y*moles;$$

fac=0.2809\*1.0;%corrección propuesta por Diyoke para la relación CO/CO2

O2salida=aireO2-nH2/2-nC2H2\*5/2-(O2est-nH2/2-2.5\*nC2H2)/(2/2+fac/2)-fac\*(O2est-nH2/2-2.5\*nC2H2)/(2/2+fac/2)/2;

nH2O\_O=nH2O+nH2;% Aumento en la cantidad de agua por H2+yO2

nH2O\_O=nH2O\_O+nC2H2;% Aumento en la cantidad de agua por C2H2+5/2O2

nCO2\_O=nCO2+2\*nC2H2;% Aumento en la cantidad de CO2 por C2H2+5/2O2

nCO2\_O=nCO2\_O+(O2est-nH2/2-2.5\*nC2H2)/(2/2+fac/2);% Aumento en la cantidad de CO2 por oxidación de Char

nCO\_O=nCO+fac\*(O2est-nH2/2-2.5\*nC2H2)/(2/2+fac/2);% Aumento en la cantidad de CO por oxidación de Char

nC2H2\_O=0;nH2\_O=0;

nChar\_O=nChar-(O2est-nH2/2-2.5\*nC2H2)/1.5; %Disminución por oxidación Char+0.5O2 -> CO; Char+O2 -> CO2

QIOZ=0.5\*LHV/ER;nCH4\_O=nCH4;nTar\_O=nTar;

%-----Solución Balance de energía.

Tox=fsolve(@FOxidation,1100+273.15);%temperatura en K

%Cálculos Zona 4: Reducción (Reduction)

%solución del sisteam de cuatro EDO por Runge-kutta de 4 y 5 orden.

D=0.9; % diámetro gasificador

H=1.15/4; % Altura zona reducción del gasificador

Area=pi\*D^2/4;%m2

P=101325;

```

%Q=(nCO2_O+nCO_O+nH2_O+nCH4_O+nH2O_O+aireN2+O2salida)*8.314*Tox/P;
% m3/h

Q=52.4; % m3/h

v=Q/Area/3600;% m/s

y0=[[nCO2_O/Q,nCO_O/Q,nH2_O/Q,nCH4_O/Q,nH2O_O/Q]*1,Tox,P,v,nChar_O/Q,aireN2/Q];% ,O2salida/Q

[z,y] = ode45(@FReduction,[0 H],y0);

Temps=[Tpy;Tox;y(end,6)];% Variables de salida de temperatura

FlujosP=[nH2;nH2O;nCO;nCO2;nCH4;nC2H2;nChar;nTar];% Variables de salida de flujos en la sección de pirólisis

FlujosO=[nH2_O;nH2O_O;nCO_O;nCO2_O;nCH4_O;nC2H2_O;nChar_O;nTar_O];% Variables de salida de flujos en la sección de oxidación

ConR=[y(:,1:5) y(:,10:10)]; %Perfil de concentraciones mol/m3 en la zona de reducción

FlujosR=ConR.*[y(:,8) y(:,8) y(:,8) y(:,8) y(:,8) y(:,8)]*Area;% Perfil de flujos en la zona de reducción en mol/s

FraccionesR=ConR./([ConR*ones(6,1) ConR*ones(6,1) ConR*ones(6,1) ConR*ones(6,1) ConR*ones(6,1) ConR*ones(6,1)]);% Perfil de fracciones molares en la zona de reducción.

PerRTPv=y(:,6:8);% Perfiles de temperatura, presión y velocidad en la zona de reducción.

end

function FO=FOxidation(Tox)

```

```

global T0 Tpy nCO2 nCO nCH4 nC2H2 nH2O nH2 nChar nTar Mmb nH2_O nH2O_O
nCO2_O nCO_O nChar_O nC2H2_O QIOZ hfCO2 hfCO hfH2O hfCH4 hfC2H2

```

```

global nH2Oca O2salida aireO2 aireN2

```

```

FO=QIOZ+nChar_O*(hihoChar(Tox,T0))+nCO2_O*(hihoCO2(Tox,T0)+hfCO2)+nCO_
O*(hihoCO(Tox,T0)+hfCO)...

```

```

+nH2_O*(hihoH2(Tpy,T0))+(nH2O_O+nH2Oca)*(hihoH2O(Tox,T0)+hfH2O)+nCH4*(
hihoCH4(Tox,T0)+hfCH4)...

```

```

+nC2H2_O*(hihoC2H2(Tox,T0)+hfC2H2)+nTar*(hihoTar(Tox,T0,Mmb))+aireN2*hiho
N2(Tox,T0)...%+O2salida*hihoO2(Tox,T0)

```

-

```

(nChar*(hihoChar(Tpy,T0))+nCO2*(hihoCO2(Tpy,T0)+hfCO2)+nCO*(hihoCO(Tpy,T0)+hfCO
)+nH2*(hihoH2(Tpy,T0))...

```

```

+(nH2O+nH2Oca)*(hihoH2O(Tpy,T0)+hfH2O)+nCH4*(hihoCH4(Tpy,T0)+hfCH4)+nC
2H2*(hihoC2H2(Tpy,T0)+hfC2H2)...

```

```

+nTar*(hihoTar(Tpy,T0,Mmb))+aireN2*hihoN2(Tpy,T0)+aireO2*hihoO2(Tpy,T0));

```

```

end

```

```

function Fp=FPyrolysis( Tp )

```

```

global T0 nCO2 nCO nCH4 nC2H2 nH2O nH2 nChar nTar Mmb QIPZ Qdry hfb hfCO2
hfCO hfH2O hfCH4 hfC2H2 masa masap aireO2 aireN2 nH2Oca

```

```

Fp=(hfb)+Qdry-QIPZ-

```

```

(nChar*(hihoChar(Tp,T0))+nCO2*(hihoCO2(Tp,T0)+(hfCO2))+nCO*(hihoCO(Tp,T0)+(hfCO)
)...

```

```

+nH2*(hihoH2(Tp,T0))+(nH2O+nH2Oca)*(hihoH2O(Tp,T0)+(hfH2O))+nCH4*(hihoC
H4(Tp,T0)+(hfCH4))+nC2H2*(hihoC2H2(Tp,T0)+(hfC2H2))...
+nTar*(hihoTar(Tp,T0,Mmb))+aireO2*hihoO2(Tp,T0)+aireN2*hihoN2(Tp,T0));% +nH2
Oca

```

End

```
function dydz=FReduction(z,y)
```

```
%Función que define las EDO de la zona de reducción.
```

```
% Índice de las EDO: 1-nCO2r, 2-nCO r, 3-nH2r, 4-nCH4r, 5-nH2Or, 9-nCharr
```

```
% 6-Tr, 7-P, 8-v.
```

```
% Reacciones. r1: C + CO2 <-> 2CO. r2: C + H2O <-> CO + H2.
```

```
% r3: C + 2H2 <-> CH4. r4: CO + H2O <-> CO2 + H2.
```

```
% r5: CH4 + H2O <-> CO + 3H2.
```

```
global hfCO2 hfCO hfH2O
```

```
v=y(8);
```

```
nCO2r=y(1);nCO r=y(2);nH2r=y(3);nCH4r=y(4);nH2Or=y(5);nCharr=y(9);Tr=y(6);P=y(
```

```
7);% Concentraciones, T, P, v
```

```
aireN2r=y(10);% O2salidar=y(11);% mol/s
```

```
dydz=zeros(10,1);
```

```
%Definición reacciones:
```

```
A1=36.16;A2=15170;A3=4.189e-3;A5=7.310e-2;A4=2.824e-2;% unidades 1/s
```

```
R=8.314e-3;% unidades kJ/mol/K
```

```
E1=77.39/R;E2=121.62/R;E3=19.21/R;E5=36.15/R;E4=32.84/R;% unidades K
```

%Fracciones molares (presiones parciales)

$$n_{Tot}=n_{CO2r}+n_{COr}+n_{H2r}+n_{CH4r}+n_{H2Or}+aire_{N2r}; \% \text{ suma flujo molar total}$$

$$P_{CO2}=n_{CO2r}/n_{Tot};$$

$$P_{CO}=n_{COr}/n_{Tot};$$

$$P_{H2}=n_{H2r}/n_{Tot};$$

$$P_{CH4}=n_{CH4r}/n_{Tot};$$

$$P_{H2O}=n_{H2Or}/n_{Tot};$$

%Constantes de equilibrio

$$K1=(2*hf_{CO}-hf_{CO2})*(1/298.15-1/Tr)/8.314+(2*3.376-5.457-1.771)*(log(Tr/298.15)+298.15/Tr-1)+(0.557*2-1.045-0.771)*1e-3*(Tr/2+298.15^2/Tr/2-298.15)...$$

$$+(-2*0.031+1.157+0.867)*1e5/2*(1/Tr^2-2/(298.15*Tr)+1/298.15^2)-(-2*137169+394359)/8.314/298.15;$$

$$K1=\exp(K1);$$

$$K2=(hf_{CO}-hf_{H2O})*(1/298.15-1/Tr)/8.314+(3.376+3.249-3.47-1.771)*(log(Tr/298.15)+298.15/Tr-1)+(0.557+0.422-1.45-0.771)*1e-3*(Tr/2+298.15^2/Tr/2-298.15)...$$

$$+(-0.031+0.083-0.121+0.867)*1e5/2*(1/Tr^2-2/(298.15*Tr)+1/298.15^2)-(-137169+228572)/8.314/298.15;$$

$$K2=\exp(K2);$$

$$K3=7082.848/Tr-6.567*log(Tr)+7.466e-3*Tr/2-2.164e-6/6*Tr^2+0.701e-5/2/Tr^2+32.541;$$

$$K3=\exp(K3);$$

$$K4=\exp(4276/Tr-3.961);$$

$$K5=1.198e13*\exp(-26830/Tr);$$

%Cinética

CRF=500;%Char reactivity factor. Babu, 2006, CRF=1\*exp(0.0037\*z) z en mm. Giltrap, 2003, CRF=1000. Diyoke, 2018, CRF=500. Gao,2008, CRF=1000.

$$r1=CRF*A1*\exp(-E1/Tr)*(PCO2-(PCO)^2/K1);%*0.5*nTot;$$

$$r2=CRF*A2*\exp(-E2/Tr)*(PH2O-PCO*PH2/K2);%*0.5*nTot;$$

$$r3=CRF*A3*\exp(-E3/Tr)*((PH2)^2-PCH4/K3);%*0.5*nTot;$$

$$r4=CRF*A4*\exp(-E4/Tr)*(PCO2*PH2-PCO*PH2O/K4);%*0.5*nTot;$$

$$r5=CRF*A5*\exp(-E5/Tr)*(PCH4*PH2O-PCO*PH2^3/K5);%*0.5*nTot;$$

%Velocidades

$$RCO2=-r1-r4;$$

$$RCO=2*r1+r2+r4+r5;$$

$$RH2=r2-2*r3-r4+3*r5;$$

$$RCH4=r3-r5;$$

$$RH2O=-r2+r4-r5;$$

$$RC=0;%-r1-r2-r3;$$

$$CpCO2=(5.457+1.045e-3*(Tr)-1.157e5*(1/Tr^2))*8.314;%$$

$$CpCO=(3.376+0.557e-3*(Tr)-0.031e5*(1/Tr^2))*8.314;$$

$$CpH2=(3.249+0.422e-3*(Tr)+0.083e5*(1/Tr^2))*8.314;%$$

$$CpCH4=(1.702+9.081e-3*(Tr)-2.164e-6*(Tr^2))*8.314;$$

$$CpH2O=(3.47+1.45e-3*(Tr)+0.121e5*(1/Tr^2))*8.314;%$$

$$CpN2=(3.28+0.593e-3*(Tr)+0.04e5*(1/Tr^2))*8.314;$$

```

CpC=(1.771+0.771e-3*(Tr)-0.867e5*(1/Tr^2))*8.314;%
sumrDH=(r1*171000+r2*130500+r3*(-75000)+r4*(-41200)+r5*201900);
sumRxcx=(RCO2*CpCO2+RCO*CpCO+RH2*CpH2+RCH4*CpCH4+RH2O*CpH2O+
RC*CpC);
sumnxcx=(nCO2r*CpCO2+nCOr*CpCO+nH2r*CpH2+nCH4r*CpCH4+nH2Or*CpH2O
+aireN2r*CpN2);
%Gradiente de presión por la fórmula empírica de Giltrap, Babu, 2006.
PMgas=(nCO2r*44+nCOr*28+nH2r*2+nCH4r*16+nH2Or*18+aireN2r*28)/nTot;
dengas_denaire=PMgas/28.9;%Relación gases ideales
dydz(7)=1183*dengas_denaire*v^2+388.19*v-79.896;
%Variación de la velocidad con la altura. Ecuación obtenida a partir de la
%ley del gas ideal. Giltrap, 2003.
dydz(8)=(sumnxcx*(RCO2+RCO+RH2+RCH4+RH2O)/nTot-sumrDH/Tr-
dydz(7)*(v/Tr+v*sumnxcx/P)...
-sumRxcx)/(sumnxcx+nTot*8.314);
%Balance de moles
dydz(1)=(RCO2-nCO2r*dydz(8))/v;%CO2
dydz(2)=(RCO-nCOr*dydz(8))/v;%CO
dydz(3)=(RH2-nH2r*dydz(8))/v;%H2
dydz(4)=(RCH4-nCH4r*dydz(8))/v;%CH4
dydz(5)=(RH2O-nH2Or*dydz(8))/v;%H2O
dydz(9)=(RC-nCharr*dydz(8))/v;%Char
dydz(10)=-aireN2r*dydz(8)/v;%N2

```

```
dydz(6)=(-sumrDH-v*dydz(7)-P*dydz(8)-sumRxcx*Tr)/(v*sumnxcx); %Bal. energía  
end
```

```
function hi=hihOC2H2( T,To )
```

```
hi=(6.132*(T-To)+1.952e-3/2*(T^2-To^2)-1.299e5*(-1)*(1/T-1/To))*8.314;%J/mol K  
end
```

```
function hi=hihoCH4( T,To )
```

```
hi=(1.702*(T-To)+9.081e-3/2*(T^2-To^2)-2.164e-6/3*(T^3-To^3))*8.314;%J/mol K  
end
```

```
function hi=hihoChar( T,To )
```

```
hi=(1.771*(T-To)+0.771e-3/2*(T^2-To^2)-0.867e5*(-1)*(1/T-1/To))*8.314;%J/mol K  
end
```

```
function hi=hihoCO( T,To )
```

```
hi=(3.376*(T-To)+0.557e-3/2*(T^2-To^2)-0.031e5*(-1)*(1/T-1/To))*8.314;%J/mol K  
end
```

```
function hi=hihoCO2( T,To )
```

```
hi=(5.457*(T-To)+1.045e-3/2*(T^2-To^2)-1.157e5*(-1)*(1/T-1/To))*8.314;%J/mol K  
end
```

```
function hi=hihoH2( T,To )
```

```
hi=(3.249*(T-To)+0.422e-3/2*(T^2-To^2)+0.083e5*(-1)*(1/T-1/To))*8.314;%J/mol K
```

```
end
```

```
function hi=hihoH2O( T,To )
```

```
hi=(3.47*(T-To)+1.45e-3/2*(T^2-To^2)+0.121e5*(-1)*(1/T-1/To))*8.314;%J/mol K
```

```
end
```

```
function hi=hihoN2( T,To )
```

```
hi=(3.28*(T-To)+0.593e-3/2*(T^2-To^2)+0.04e5*(-1)*(1/T-1/To))*8.314;%J/mol K
```

```
end
```

```
function hi=hihoO2( T,To )
```

```
hi=(3.639*(T-To)+0.506e-3/2*(T^2-To^2)-0.227e5*(-1)*(1/T-1/To))*8.314;%J/mol K
```

```
end
```

```
function hi=hihoTar( T,To,Mmb )
```

```
hi=(-0.1*(T-To)+4.4e-3/2*(T^2-To^2)-1.57e-6/3*(T^3-To^3))*Mmb;%J/mol K
```

```
end
```

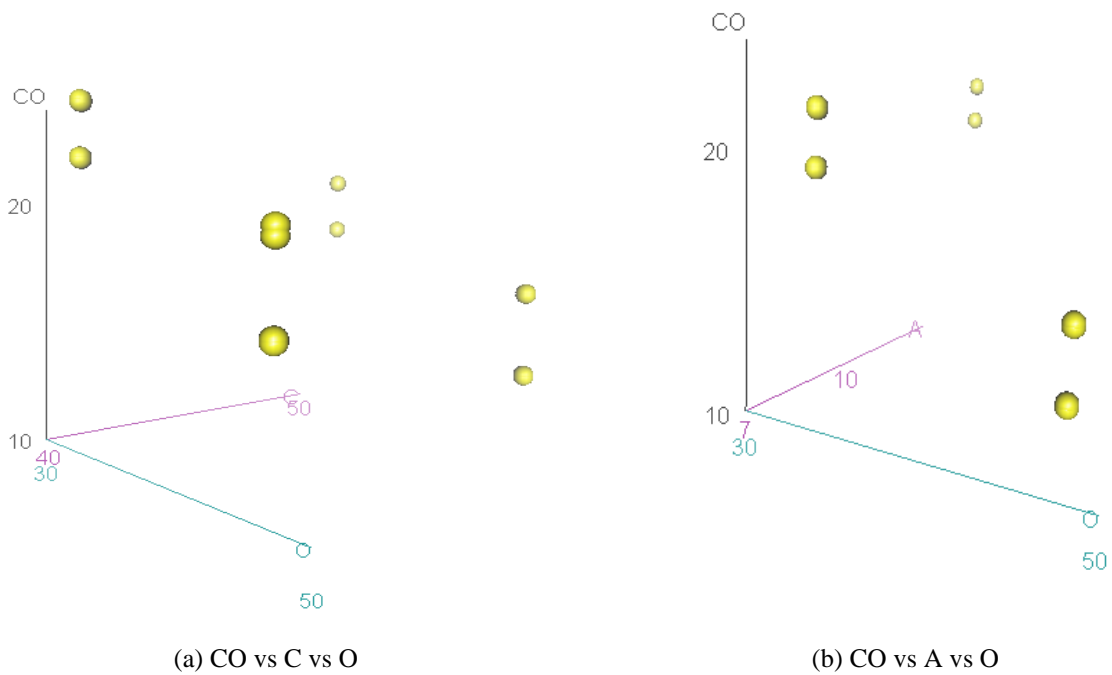


**Apéndice H. Variación de la producción de CO predicha por la función “Gasificador”**

Variación de la producción de CO predicha por la función “Gasificador” para diferentes composiciones de la cacota de cacao (Tabla G1).

**Figura H 1**

*Fracción másica de CO a la salida de la zona de reducción, reportada por la función "Gasificador", según los datos de entrada de la Tabla G1. A: cenizas*



Variación de la producción de H<sub>2</sub> predicha por la función “Gasificador” para diferentes composiciones de la cacota de cacao (Tabla G1).

**Figura H 2**

Fracción másica de H<sub>2</sub> a la salida de la zona de reducción, reportada por la función “Gasificador”, según los datos de entrada de la Tabla 4. A: cenizas, W: humedad.

