

**EVALUACIÓN DEL BAGAZO DE *LIPPIA ORIGANOIDES* COMO COMBUSTIBLE
PARA SISTEMAS DE COMBUSTIÓN DE BAJA POTENCIA**

GABRIEL FERNANDO GARCÍA SÁNCHEZ

Trabajo de Grado para Optar al Título de: Doctor en Ingeniería Mecánica

Director

JORGE LUIS CHACÓN VELASCO

Doctor en Procesos Termofluidodinámicos Aplicados a MCIA

Codirectores

YESID JAVIER RUEDA ORDÓÑEZ

Doctor en Ingeniería Química

DAVID ALFREDO FUENTES DÍAZ

Doctor en Tecnología Energética

JAIRO RENÉ MARTÍNEZ MORALES

Doctor en Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicomecánicas

Escuela de Ingeniería Mecánica

Doctorado en Ingeniería Mecánica

Bucaramanga

2023

Dedicatoria

A mi amada esposa Melissa, que caminó a mi lado durante esta travesía brindándome su consejo, apoyo y amor incondicional.... Esto no hubiera sido posible sin ti.

Agradecimientos Personales

A Dios por guiar mis pasos y permitirme vivir junto a mis seres queridos haciendo lo que me apasiona.

A mi amada esposa por su apoyo y ayuda.

A mis padres, Luis y Carlota, por su buen ejemplo e incesante amor durante toda mi vida.

A mis hermanos, Carlos y Diana, por su compañía incondicional.

A mi director y codirectores por todas sus valiosas orientaciones y apoyo en mi trabajo.

Agradecimientos Institucionales

A la Universidad Industrial de Santander, la Escuela de Ingeniería Mecánica y el programa de Doctorado en Ingeniería Mecánica por formarme en diferentes etapas de mi vida profesional.

Al Centro Nacional de Investigaciones para la Agroindustrialización de Especies Vegetales Aromáticas y Medicinas Tropicales por permitirme ser parte de su gran equipo de trabajo.

A Colciencias, Ministerio de Educación Nacional, Ministerio de Industria, Comercio y Turismo e ICETEX, Convocatoria Ecosistema Científico - Colombia Científica. Fondo Francisco José de Caldas, Contrato RC-FP44842-212-2018. Por la financiación de este proyecto.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	22
1. Objetivos	28
1.1 Objetivo General.....	28
1.2 Objetivos Específicos.....	28
2. Antecedentes	29
2.1 Caracterización de la biomasa	29
2.2 Modelado de la combustión de biomasa sólida	34
2.2.1 Visión General	35
2.2.2 Modelos implementados en OpenFOAM	42
3. Caracterización y Modelado Cinético.....	47
3.1 Propiedades Fundamentales.....	47
3.2 Análisis Termogravimétrico (TG) y Parámetros de Desempeño de la Combustión	52
3.3 Análisis cinético.....	65
3.3.1 Modelo de Friedman	68
3.3.2 Modelo de Kissinger	86
3.3.3 Esquema de Reacciones Paralelas Independientes (IPRS)	91
4. Instalaciones Experimentales.....	98
4.1 Quemador Tubular de Alimentación por Lotes	98
4.2 Quemador con Alimentación Continua	99
5. Modelado y Simulación de la Combustión.....	103
5.1 Descripción del Modelo.....	103

5.1.1 Enfoque General	103
5.1.2 Submodelos.....	105
5.2 Procedimiento Seguido para la Simulación en OpenFOAM	111
5.3 Combustibles.....	117
5.4. Simulación y Resultados.....	118
5.4.1 Dominio Computacional y Condiciones de Frontera.....	118
5.4.2 Análisis de Convergencia de Malla	123
5.4.3 Validación.....	126
5.4.4 Combustión del Bagazo de Lippia Origanoides	134
6. Conclusiones	138
6.1 Referente al primer objetivo específico.....	138
6.2 Referente al segundo objetivo específico	139
6.3 Referente al tercer y cuarto objetivos específicos	140
6.4 Conclusión Final	142
7. Producción Intelectual	143
8. Contribuciones de este trabajo.....	146
9. Recomendaciones para futuros trabajos.....	148
Referencias Bibliográficas	150
Apéndices.....	162

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1 Clasificación de la biomasa según su composición	29
Tabla 2 Artículos más citados sobre modelado de la combustión de biomasa sólida usando OpenFOAM	45
Tabla 3 Análisis próximo y elemental de las muestras de Lippia origanoides	51
Tabla 4 Poder calorífico, densidades y radio equivalente de las muestras de Lippia origanoides	51
Tabla 5 Características algunas biombras comunes encontradas en la literatura	52
Tabla 6 Parámetros de combustión para diferentes muestras de Lippia origanoides a diferentes tasas de calentamiento.....	61
Tabla 7 Ecuaciones lineales para los parámetros de la combustión y sus respectivos coeficientes de determinación.....	62
Tabla 8 Forma integral y diferencial de varios modelos de reacción para la cinética de fase sólida. Los superíndices a y b hacen referencia a las formas diferencial e integral de las ecuaciones, respectivamente.....	70
Tabla 9 Coeficientes de determinación del método de Friedman para las etapas de combustión de las tres muestras estudiadas en atmósfera oxidante	73
Tabla 10 Energías de activación E_a , factores pre-exponenciales A y modelos de reacción $f(\alpha)$ obtenidos por el método de Friedman para muestras en atmósfera oxidante	77

Tabla 11 Porcentaje de desviación promedio (AVP) de las curvas de conversión de las tres muestras en atmósfera oxidante por el método Friedman	79
Tabla 12 Energías de activación (E_a), factores pre-exponenciales (A), modelos de reacción ($f(\alpha)$) y coeficientes de determinación de las gráficas $\ln[(d\alpha/dt)/f(\alpha)]$ vs $1/T$ (R^2), obtenidos del modelo de Friedman aplicado a las muestras en atmósfera inerte.....	83
Tabla 13 Valores de AVP de las curvas de conversión obtenidas por medio del método de Friedman para muestras en atmósfera inerte.	84
Tabla 14 Energías de activación E_a , factores pre-exponenciales A y modelos de reacción $f(\alpha)$ obtenidos por el método de Kissinger.....	89
Tabla 15 Porcentaje de desviación promedio (AVP) de las curvas de conversión de las tres muestras en atmósfera oxidante obtenidas por el método Kissinger	91
Tabla 16 Energías de activación (E_a), relación entre factores pre-exponenciales (A) y tasas de calentamiento (β) y coeficiente de determinación R^2 de la relación entre A y β	94
Tabla 17 %Fit para valores de $d\alpha/dt$ obtenidos por el metodo de dos reacciones paralelas independientes a muestras en atmósfera inerte	95
Tabla 18 Parámetros cinéticos obtenidos usando el esquema de seis reacciones paralelas independientes.....	96
Tabla 19 Porcentaje de ajuste entre curvas teóricas y experimentales	96
Tabla 20 Pruebas experimentales en el quemador 2	102
Tabla 21 Mecanismo de reacción utilizado.....	111
Tabla 22 Propiedades del combustible utilizados para la validación.....	118
Tabla 23 Condiciones de frontera utilizadas en la simulación.....	121
Tabla 24 Condiciones de operación simuladas	122

Tabla 25 Mallados probados para el quemador 1	124
Tabla 26 Mallados probados para el quemador 2	125
Tabla 27 Error relativo (%E) de los valores de másico de ignición y temperatura máxima simuladas.....	131
Tabla 28 Valores teóricos y experimentales de emisiones de CO ₂ y O ₂ en los 5 puntos de operación probados.....	133
Tabla 29 Emisiones de CO ₂ en porcentaje en volumen en el quemador 1 para diferentes combustibles a 0.2 kg.m ⁻² .s ⁻¹	137
Tabla 30 Producción intelectual generada en la tesis	143

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1 Principales rutas y productos de la transformación energética de la biomasa	30
Figura 2 Principales submodelos para el modelado de la combustión de biomasa sólida.....	38
Figura 3 Red bibliométrica de acoplamiento bibliométrico entre autores que trabajan en modelado de la combustión de biomasa sólida.....	41
Figura 4 Número de trabajos publicados sobre simulación de la combustión de biomasa sólida utilizando OpenFOAM	43
Figura 6 Lippia origanoides. a) Planta de Lippia origanoides, b) muestras de tallos c) muestras de hojas	47
Figura 7 Figuras geométricas utilizadas para calcular el volumen de las partículas de las muestras.	50
Figura 8 Analizador termogravimétrico TG 550.	53
Figura 9 Programa de calentamiento para las pruebas a 5°C/min en atmósfera de nitrógeno ...	54
Figura 10 Perfiles de descomposición térmica de muestras de tallos de Lippia origanoides en atmósfera de aire y diferentes velocidades de calentamiento. a) Curvas TG y b) Curvas DTG ..	55
Figura 11 Determinación de las temperaturas de ignición y quemado por medio del método de la tangente a una muestra de tallos de lippia origanoides y una velocidad de calentamiento de 20°C/min.....	57
Figura 12 Perfiles de descomposición térmica de muestras de tallos de Lippia origanoides en atmósfera de nitrógeno y diferentes velocidades de calentamiento. a) Curvas TG y b) Curvas DTG	63

Figura 13 Cálculo de la energía de activación por medio del método Friedman para la descomposición de muestras de tallos en atmósfera oxidante. Se presentan gráficas para las etapas: a) pirólisis, b) transición y c) combustión del char.....	72
Figura 14 Energía de activación como función del grado de conversión obtenida para las muestras de tallos en atmósfera oxidante por el método de Friedman en las etapas de: a) pirólisis, b) transición y combustión del char	74
Figura 15 Gráfica $\ln[(d\alpha/dt)/f(\alpha)]$ vs $1/T$ obtenida por el método de Friedman para las muestras de tallos.....	76
Figura 16 Curvas de conversión teórica y experimental de la etapa de pirólisis para las muestras de tallos en atmósfera oxidante obtenidas por el método Friedman.....	78
Figura 17 División de las curvas de descomposición en atmósfera inerte para el análisis cinético de las mismas	80
Figura 18 Cálculo de la energía de activación en la pirólisis de la muestra de hojas en atmósfera inerte: a) zona 1 and b) zona 2	80
Figura 19 Energía de activación como función del grado de conversión para la pirólisis de las muestras de: a) tallos, b) hojas y c) mezcla, en atmósfera inerte.....	82
Figura 20 Curvas de conversión teórica y experimental de muestras de hojas en atmósfera inerte: a) zona 1 and b) zona 2	85
Figura 21 Cálculo de la energía de activación por el método de Kissinger para las muestras de: a) tallos, b) hojas y c) mezcla, en atmósfera oxidante	87
Figura 22 Curvas de conversión teórica y experimental de la etapa de pirólisis para las muestras de tallos en atmósfera oxidante obtenidas por el método Kissinger	90
Figura 23 Diagrama de flujo del procedimiento seguido en el método IPRS.	92

Figura 24 Curvas de tasa de conversión teórica y experimental en función de la temperatura para muestras de hojas en atmósfera inerte a las tasas de calentamiento: a) 5°C/min, b) 10 °C/min and 20°C/min.....	93
Figura 25 Comparación entre la curva DTG experimental y modelada de tallos a 5 °/min, en atmósfera oxidante, por medio del modelo IPRS considerando 6 reacciones	97
Figura 26 Quemador tubular de alimentación por lotes.	99
Figura 27 Fotografías del banco de alimentación continua	100
Figura 28 Esquema del sistema de combustión del banco.....	100
Nota. Tomado de Chapela et al. (126)	100
Figura 29 Proceso seguido para la solución de los sistemas analizados con el solver coalChemistryFoam	117
Figura 30 Dominios computacionales trabajados: a) quemador alimentado por lotes (quemador 1) y b) quemador de alimentación continua (quemador 2).....	119
Figura 31 Mallado de los dominios computacionales, a) quemador alimentado por lotes (quemador 1) y b) quemador de alimentación continua (quemador 2).....	123
Figura 32 Resultados del análisis de independencia de malla, a) quemador alimentado por lotes (quemador 1) y b) quemador de alimentación continua (quemador 2).....	126
Figura 33 Avance del frente de llama en la combustión de pellets de madera (wp) con un flujo de aire de 0.2 kg.m-2.s-1 en el quemador 1, a los: a) 1000s, b) 3500 s y c) 7000s.	127
Figura 34 Curvas experimentales y simuladas de flujo másico de ignición y temperatura del frente de llama a diferentes flujos másicos de aire en el quemador 1, para los combustibles: a) pellets de madera wp, b) hueso de aceituna (os) y c) cáscara de almendra (as)	129

Figura 35 Emisiones en el quemador 2 en el punto de operación 4: a) perfil de CO ₂ y b) perfil de O ₂ . Los valores se dan en fracción másica	132
Figura 36 Valores experimentales y simulados de CO ₂ y O ₂ a la salida del quemador 2 en diferentes condiciones de operación: a) emisiones de CO ₂ y b) emisiones de O ₂ . Las emisiones se encuentran en porcentaje en volumen.....	133
Figura 37 Perfiles de temperatura y fracciones másicas de CH ₄ , CO ₂ y H ₂ O en el quemador 1 alimentado con tallos de Lippia origanoides y flujo de aire de 0.25 kg.m ⁻² .s ⁻¹ a los 1500 segundos	135
Figura 38 Flujo másico quemado y temperatura máxima del frente de llama a diferentes flujos másicos de aire para biomasa de bagazo de Lippia origanoides: a) tallos, b) hojas y c) mezcla de hojas y tallos	136

Lista de Apéndices

pág.

Apéndice A. Curvas TG y DTG en atmósfera oxidante (aire sintético) a diferentes tasas de calentamiento. Curvas TG: a) tallos, b) hojas y c) mezcla. Curvas DTG: d) tallos, e) hojas y f) mezcla	162
Apéndice B. Curvas TG y DTG en atmósfera inerte (nitrógeno) a diferentes tasas de calentamiento. Curvas TG: a) tallos, b) hojas y c) mezcla. Curvas DTG: d) tallos, e) hojas y f) mezcla	163
Apéndice C. Curvas de conversión teórica y experimental en atmósfera de aire obtenidas por el método de Friedman: a) tallos – pirolisis, b) tallos – transición, c) tallos – combustión del <i>char</i> , d) hojas – pirolisis, e) hojas – transición, f) hojas – combustión del <i>char</i> , g) mezcla – pirolisis, h) mezcla – transición, i) mezcla – combustión del <i>char</i>	164
Apéndice D. Curvas de conversión teórica y experimental en atmósfera de nitrógeno, durante la etapa de pirolisis, obtenidas por el método de Friedman: a) tallos – zona 1, b) tallos - zona 2, c) hojas – zona 1, d) hojas – zona 2, e) mezcla – zona 1 y f) mezcla – zona 2	166
Apéndice E. Curvas de conversión teórica y experimental en atmósfera de aire obtenidas por el método de Kissinger: a) tallos – pirolisis, b) tallos – transición, c) tallos – combustión del <i>char</i> , d) hojas – pirolisis, e) hojas – transición, f) hojas – combustión del <i>char</i> , g) mezcla – pirolisis, h) mezcla – transición, i) mezcla – combustión del <i>char</i>	167
Apéndice F. Curvas de conversión teórica y experimental en atmósfera de nitrógeno obtenidas por el método de dos reacciones paralelas independientes: a) tallos a 5 °C/min, e) tallos a 10 °C/min, f) tallos a 20 °C/min, d) hojas a 5 °C/min, e) hojas a 10 °C/min, f) hojas a 20 °C/min g) mezcla a 5 °C/min, h) mezcla a 10 °C/min e i) mezcla a 20 °C/min	169

Apéndice G. Valores teóricos y experimentales temperaturas a 2.5, 14.5 y 27.5 cm del lecho (T_1 , T_2 y T_3) en el quemador de alimentación continua y su respectivo error relativo (%E). 171

Apéndice H. Dimensiones y cálculo del radio equivalente de las muestras utilizadas en el estudio de acuerdo al método presentado en la sección 3.1: 172

Lista de Símbolos

$PCS:$	Poder calorífico superior
$VM:$	Fracción másica de material volátil
$FC:$	Fracción másica de carbono fijo
$X_M:$	Porcentaje másico de humedad en la mezcla
$X_H:$	Porcentaje másico de hidrógeno en la mezcla
$\rho_a:$	Densidad aparente
$\rho_p:$	Densidad de partícula
$V:$	Volumen
$TG:$	Termogravimetría
$DTG:$	Termogravimetría diferencial
$m:$	Masa
$W:$	Masa normalizada
$t:$	Tiempo
$\alpha:$	Grado de conversión
$f(\alpha):$	Forma diferencial de la función de descomposición
$g(\alpha):$	Forma integral de la función de descomposición
$A:$	Factor pre-exponencial
$E_a:$	Energía de activación
$R_u:$	Constante universal de los gases
$T:$	Temperatura absoluta
$AVP:$	Porcentaje de desviación promedio

F :	Fracción volatilizada asociada a la reacción química
$\%Fit$:	Porcentaje de ajuste
ρ_g :	Densidad de la fase gaseosa
U :	Velocidad
K :	Energía cinética
S :	Termino fuente
Y :	Fracción másica de especies químicas
α_{eff} :	Difusividad térmica
D_{eff} :	Difusividad másica
h :	Entalpía
G :	Irradiación

Glosario

Aceites esenciales: Producto obtenido a partir de materia prima vegetal, ya sea por destilación con agua o vapor, o desde el epicarpio de los cítricos mediante un proceso mecánico, o por destilación seca (1).

Acoplamiento bibliográfico: Relación de citación que ocurre cuando una referencia es usada por dos artículos como una unidad de acoplamiento entre ellos, es decir, el acoplamiento entre dos artículos depende del número de referencias que tienen en común (2).

Análisis elemental o último: Prueba experimental que proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presente en una muestra sólido o líquida (3).

Análisis próximo o inmediato: Prueba experimental en la que se determinan cuatro grupos de constituyentes de una muestra: humedad, material volátil, carbono fijo y cenizas (4).

Bibliometría: Aplicación de métodos matemáticos y estadísticos en el estudio del uso de documentos y patrones de publicación (2).

Biomasa: Todo material de origen biológico, excepto aquellos que han sufrido procesos de mineralización como los que originan el petróleo, el carbón y el gas natural (5).

Celulosa: Polímero formado por unidades de anhidroglucosa unidas por enlaces glucosídicos. Es el componente principal de la pared celular de las plantas (6).

Cinética química: estudio de la velocidad a la que transcurre una reacción, los mecanismos moleculares con los que transcurre y que factores afectan a esa velocidad (7).

Co-citación: Es la frecuencia con la cual dos autores son citados juntos, es un indicador de similitud entre trabajos (2).

Freeboard: Región de la cámara de combustión ocupada por gases.

Hemicelulosa: Polímero natural altamente ramificado compuesto por varios polisacáridos monoméricos, se une de forma no covalente a las microfibrillas de celulosa y es térmicamente menos estable que esta (6).

Lecho: Combustible sólido dentro de la cámara de combustión de un quemador de biomasa.

Lignina: Polímero polifenólico que se deposita en las paredes celulares secundarias, y a veces primarias, de las células de las plantas. Es una sustancia hidrofóbica que elimina agua de las paredes celulares, limita la difusión lateral y refuerza la resistencia mecánica de los tejidos, además de hacer resistentes a las células frente a ataques bacterianos (8).

Mapa científico o red bibliométrica: Diagrama consistente de nodos y conexiones, los nodos son los objetos de estudio (publicaciones, revistas, investigadores o palabras clave) y las conexiones son un indicativo de la relación entre un par de nodos (9).

Pellets: Cilindros de material vegetal triturado y compactado, se llaman *pellets* si tienen una longitud entre 3 y 6 cm y briquetas entre 1 y 25 cm (10).

Resumen

Título: Evaluación del Bagazo de *Lippia origanoides* como Combustible para Sistemas de Combustión de Baja Potencia *

Autor: Gabriel Fernando García Sánchez **

Palabras Clave: Combustión, biomasa residual, cinética, Dinámica de Fluidos Computacional, OpenFOAM.

Descripción: La combustión es el proceso más utilizado para generar energía a partir de la biomasa, pese a que es un proceso muy antiguo todavía hay retos por superar en materia de eficiencia y falta de conocimiento de las propiedades de potenciales combustibles. En el presente trabajo se reporta la caracterización del bagazo de *Lippia origanoides*, proveniente del proceso de extracción de aceites esenciales, y el desarrollo de un modelo CFD bidimensional para el estudio de su desempeño en la combustión. El trabajo inicia con una completa revisión del estado del arte sobre el modelado de la combustión de biomasa sólida, continúa con la determinación de las propiedades de la biomasa mencionada y finaliza con la descripción, validación y aplicación del modelo CFD de combustión. Se estudiaron tres tipos muestras de la biomasa: tallos, hojas y mezcla de hojas y tallos; a las cuales se les determinaron sus composiciones elemental y próxima, densidad, poder calorífico y curvas termogravimétricas en atmósferas inerte y oxidante. A partir de los análisis termogravimétricos se determinaron indicadores del desempeño de la combustión y se realizó un estudio cinético de la descomposición térmica y oxidación por medio de los modelos de Friedman, Kissinger y reacciones paralelas independientes. El modelo CFD de la combustión fue implementado en OpenFOAM, validado con datos experimentales tomados en dos tipos de quemadores alimentados con tres tipos de biomasa y posteriormente utilizado para estudiar el proceso con bagazo de *Lippia origanoides* como combustible. Tanto los modelos cinéticos como el de combustión global lograron resultados acordes con las mediciones experimentales, con desviaciones inferiores al 5% y 13% respectivamente, salvo contadas excepciones. Se encontró que las muestras de tallos presentan propiedades y desempeño similares a otras biomásas utilizadas como combustibles sólidos, mientras que la presencia de hojas causa una disminución en la eficiencia del proceso.

* Tesis de Doctorado

** Facultad de Ingenierías Fisicomecánicas. Escuela de Ingeniería Mecánica. Doctorado en Ingeniería Mecánica. Director: Jorge Luis Chacón Velasco. Doctor en Procesos Termofluidodinámicos Aplicados a MCIA. Codirectores: Yesid Javier Rueda Ordóñez. Doctor en Ingeniería Química. David Alfredo Fuentes Díaz. Doctor en Tecnología Energética. Jairo René Martínez Morales. Doctor en Química.

Abstract

Title: Evaluation of *Lippia origanoides* Bagasse as Fuel for Low-Power Combustion Systems *

Author: Gabriel Fernando García Sánchez **

Key Words: Combustion, Residual Biomass, Kinetics, Computational Fluid Dynamics, OpenFOAM.

Description: Combustion is the most widely used process to generate energy from biomass, although this is a very old process, there are still challenges to overcome in terms of efficiency and lack of knowledge of the properties of potential fuels. This work reports the characterization of *Lippia origanoides* bagasse from the essential oil extraction process and the development of a bidimensional CFD model to study its combustion performance. The document begins with a complete review of the literature about solid biomass combustion modeling, continues with the determination of the properties of the mentioned biomass and ends with the description, validation and application of the CFD combustion model. Three kinds of biomass samples were studied: stems, leaves and a mixture of stems and leaves, to which their elemental and proximate compositions, density, heating value and thermogravimetric curves in oxidant and inert atmospheres were determined. From the thermogravimetric analyses, some combustion performance parameters were calculated and a kinetic study of the thermal decomposition was carried out using the Friedman, Kissinger and independent parallel reaction schemes. The CFD model was implemented in OpenFOAM, validated against experimental data taken from two types of combustors fueled by three kinds of biomasses, and later used to study the process with *Lippia origanoides* as fuel. The results of both the kinetic and comprehensive combustion models showed good agreement with the experimental measurements, with deviations of less than 5% and 13% respectively, with few exceptions. It was found that the stem samples show similar properties and performance to other biomasses used as solid fuels, while the presence of leaves causes a decrease in the efficiency of the process.

* Doctoral Thesis

** Faculty of Physic-Mechanical Engineering. Department of Mechanical Engineering. Doctorate in Mechanical Engineering. Director: Jorge Luis Chacón Velasco. Doctor in Thermofluidodynamic Processes Applied to MCIA. Co-directors: Yesid Javier Rueda Ordóñez. Doctor in Chemical Engineering. David Alfredo Fuentes Díaz. Doctor in Energy Technology. Jairo René Martínez Morales. Doctor of Philosophy in Chemistry.

Introducción

El calentamiento global se ha convertido en uno de los grandes retos del hombre moderno, ocasionando graves problemas como oleadas de calor, escasez de agua potable y propagación de enfermedades (11). Este fenómeno es causado en su mayoría por el incremento en la concentración de gases de efecto invernadero en la atmósfera, producto de la utilización de combustibles fósiles con fines energéticos. Actualmente, más del 80% de las necesidades energéticas de la sociedad son suplidas por medio de este tipo de combustibles (12,13), porcentaje que se ha mantenido durante los últimos 40 años (5) debido a que, pese al mayor uso de las energías no fósiles, hay una creciente demanda energética impulsada por el crecimiento poblacional, el aumento de la cantidad de vehículos y el desarrollo de nuevas tecnologías informáticas, entre otras razones. En los últimos veinte años, el consumo de energía a nivel mundial ha aumentado en más del 50% (12) y se espera que este aumento continúe en los años venideros.

Para paliar este problema se hace necesario desarrollar fuentes de energía limpia y reducir el consumo energético de la sociedad. Para lo primero, se han llevado a cabo estudios en todo el mundo con el fin de encontrar y perfeccionar fuentes de energía renovables que puedan reemplazar a las fósiles, de las cuales la biomasa es una de las que más interés ha despertado, llegándose a considerar como la fuente de energía más prometedora para mitigar las emisiones de efecto invernadero (14). Entre las ventajas de la biomasa como fuente de energía se pueden resaltar las siguientes:

- Menores emisiones contaminantes (15–17). El origen fotosintético de la madera implica bajo contenido en azufre y nitrógeno, lo cual minimiza las emisiones de NO_x y SO₂ (18,19).

- Es una fuente neutra de CO₂, ya que el CO₂ producido durante la combustión ha sido previamente consumido por las plantas durante su desarrollo, a lo que se le conoce como ciclo cerrado de carbono (5,7,16,20,21).
- Es un recurso autónomo que minimiza la dependencia de abastecimiento de combustibles fósiles (22).
- Estimula la creación de empleo en áreas rurales, evitando la despoblación de dichos sitios (7).
- Se puede obtener de residuos de industrias como la maderera, agrícola y alimentaria, promoviendo el reciclaje y la conservación de los recursos (7,23).
- Bajo un manejo logístico adecuado, representa bajos costos de almacenamiento energético en comparación con otras fuentes de energía como la eólica y la solar (24). Mientras las dos últimas son fuentes de energía fluctuante, la biomasa se puede utilizar en sistemas combinados de calor y energía (CHP) bajo demanda (25,26).
- Es la única fuente renovable que puede utilizarse para la producción de combustibles líquidos y gaseosos (27).

Debido a esto, el uso de biomasa como fuente de energía se ha incrementado en las últimas décadas (28), llegando a convertirse en la cuarta mayor fuente de energía a nivel mundial, después del carbón, el petróleo y el gas natural (21,29,30). No obstante, persisten dificultades en la aplicación y optimización de las tecnologías de transformación de biomasa en energía que hacen que el proceso aún sea demasiado ineficiente como para ser considerado como una alternativa ambiental y económicamente viable a los combustibles tradicionales (28).

Con el tiempo se han desarrollado varios procesos para la transformación de biomasa en energía, enmarcados dentro de rutas termoquímicas, bioquímicas y químicas, de los cuales, la

combustión es el más utilizado por ser el más adecuado desde el punto de vista económico (14,31). Sin embargo, los hornos de combustión actuales suelen presentar problemas de baja eficiencia, inestabilidad de la carga de calor y escorias (32,33), lo cual representa una necesidad en materia de investigación en pro de la mejora del desempeño de estos equipos y a su vez de la reducción de contaminantes, ya que el aumento en la eficiencia lleva a una disminución significativa en las emisiones y el consumo de combustible; análisis han mostrado que un aumento del 1% en la eficiencia de centrales eléctricas alimentadas con biomasa provoca una reducción del 3% en sus emisiones de CO₂ (14). Los modelos computacionales constituyen una valiosa herramienta para mejorar el desempeño de los equipos de combustión de biomasa sólida, ya que permiten estudiar y mejorar estos sistemas de una manera más rápida, ambientalmente amigable y económica que los estudios experimentales, lo cual ha motivado la elaboración de herramientas de Dinámica de Fluidos Computacional (CFD) en las últimas décadas. Sin embargo este es un tema que aún se encuentra en fase de desarrollo, especialmente en lo que respecta a dispositivos de pequeña escala (34), a causa de la complejidad del proceso de combustión, el cual requiere de varios submodelos y de grandes recursos computacionales para su simulación (35); esto es especialmente cierto al trabajar con el lecho de biomasa (fase sólida), donde ocurren multitud de procesos de conversión, reacción y transporte cuyo modelado no está contemplado en las herramientas comerciales de simulación (20,36).

Otra necesidad en materia de investigación se presenta en la caracterización de biomásas para la combustión, ya que la biomasa más utilizada tradicionalmente en el proceso es la leña pero se espera que se incremente el uso de otros tipos que representen menor impacto medioambiental, como los residuos agroindustriales o residuos biogénicos (35). En Colombia, la biomasa residual orgánica es considerada uno de los componentes más importantes y promisorios de

aprovechamiento en la estrategia nacional de economía circular (37). Un ejemplo de residuo agroindustrial presente a nivel local es el bagazo de *Lippia origanoides* producto del proceso de extracción de aceites esenciales. La *Lippia origanoides*, también conocido como orégano cimarrón, es una especie endémica de algunos países de Centroamérica (México, Guatemala, Cuba) y del norte de Suramérica (Colombia, Brasil, Venezuela y Guyana) cuyo aceite esencial ha mostrado importantes propiedades repelentes, antioxidantes, anti-virales y antimicrobianas (38,39). El bagazo de esta planta generalmente es utilizado como compostaje, un mejor uso podría ser el de combustible para la caldera de mismo proceso de extracción de aceites, ya que de esta manera se evitaría la dependencia de combustibles tradicionales de difícil acceso en zonas rurales apartadas y se podrían disminuir las emisiones contaminantes durante la combustión; esto cobra especial interés en Colombia, donde dichas zonas rurales están usualmente habitadas por personas de bajo nivel socioeconómico y los combustibles fósiles se encuentran entre los más caros de la región (40). Salvo los productos de este proyecto, de acuerdo al conocimiento del autor, no se encuentran trabajos en la bibliografía que estudien la descomposición térmica de la *Lippia origanoides* y sus propiedades como combustible.

La presente tesis es una contribución al desarrollo del modelado CFD de la combustión de biomasa sólida y al conocimiento del potencial energético de la biomasa residual colombiana. En ella se realizó la caracterización y modelado cinético del bagazo de *Lippia origanoides* y se desarrolló una metodología de simulación de la combustión en OpenFOAM que permite estudiar y optimizar el proceso en quemadores de baja potencia de una manera relativamente económica, práctica y segura; la cual fue validada al comparar sus resultados con mediciones experimentales tomadas en la Universidad de Vigo, mayormente durante el tiempo de estancia doctoral. La novedad de este trabajo está relacionada con la determinación y estudio de las propiedades

combustibles de una biomasa residual no estudiada previamente, su modelado cinético a partir de varios métodos (incluyendo la comparación del desempeño de los mismos) y el estudio de su combustión sólida por medio de la implementación de una metodología de simulación útil para diferentes tipos de quemadores y combustibles, utilizando un software CFD de código abierto de gran potencial y bajo uso en este tipo de aplicaciones. Con esta tesis se contribuye a dar respuesta a las preguntas de investigación: ¿Los residuos del proceso de extracción de aceites esenciales de *Lippia origanoides* pueden ser utilizados como combustible para sistemas de combustión de biomasa de baja potencia, logrando un desempeño similar al de otras biomásas empleadas como combustible sólido? y ¿es posible modelar la combustión en sistemas de lecho fijo de baja potencia que utilicen biomásas residuales como combustible por medio de un modelo bidimensional-empírico, implementado en OpenFOAM, que logre resultados con errores dentro del rango del estado del arte actual sobre el tema? La elección del bagazo de *Lippia origanoides* se debe a que esta tesis hace parte del proyecto “Bio-Reto”, dentro del marco del programa “Colombia Científica”, en el que por medio del Centro Nacional de Investigaciones para la Agroindustrialización de Especies Vegetales Aromáticas y Medicinales Tropicales (CENIVAM) se han implementado bio-fábricas para extracción de aceites esenciales de *Lippia origanoides* con el fin de mejorar las condiciones de vida en zonas rurales por medio de la generación de empleo en todas las etapas del proceso de producción.

En el primer capítulo de este libro se especifican los objetivos de la tesis, los cuales se enfocan en la caracterización de la biomasa y estudio de la combustión por medio de modelado CFD, y los capítulos siguientes describen el desarrollo de dichos objetivos. El capítulo dos está dedicado a los antecedentes, se resaltan algunos conceptos teóricos fundamentales y se presenta una revisión del estado del arte sobre el tema de estudio. En el capítulo tres se presenta la

caracterización del bagazo de *Lippia origanoides*, allí se describen los procesos llevados a cabo para la obtención de las composiciones elemental y próxima, el poder calorífico, densidades y tamaño de partícula. También se presentan análisis termogravimétricos (TG) en atmósfera inerte y oxidante y, a partir de ellos, el modelado cinético del proceso de descomposición y oxidación, utilizando métodos que consideran una y varias reacciones paralelas, y el cálculo de parámetros de desempeño de la combustión. Las instalaciones experimentales para la validación del modelo de la combustión son descritas en el capítulo cuatro, allí se presentan dos tipos de quemadores utilizados: alimentado por bloques y de alimentación continua. El capítulo cinco describe el proceso de modelado y simulación de la combustión, se presenta la validación del modelo por medio de la comparación de resultados con datos experimentales, tomados para cuatro tipos de combustibles en los dos quemadores mencionados, y se utiliza el mismo para simular la combustión del bagazo anteriormente caracterizado. Finalmente, en las secciones seis, siete y ocho se presentan las correspondientes conclusiones, producción intelectual y recomendaciones para trabajos futuros, respectivamente.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Evaluar el desempeño térmico de la combustión de biomasa de *Lippia origanoides* por medio de su caracterización experimental y el modelado del proceso en un equipo de combustión de baja potencia.

1.2 Objetivos Específicos

- Realizar la caracterización térmica y fisicoquímica del bagazo de *Lippia origanoides* para evaluar su potencial uso como combustible.
- Modelar cinéticamente el proceso de combustión del bagazo de *Lippia origanoides*.
- Desarrollar un modelo de combustión de biomasa sólida y validarlo mediante datos experimentales tomados en un equipo de combustión de baja potencia.
- Realizar simulaciones del proceso de combustión de biomasa sólida que permitan determinar el desempeño de un sistema de combustión de baja potencia alimentado con biomasa residual del proceso de extracción de aceites esenciales de *Lippia origanoides*.

2. Antecedentes

2.1 Caracterización de la biomasa

La biomasa se puede definir como todo material de origen biológico, con excepción de aquellos que han experimentado procesos de mineralización como los que originan al carbón, el petróleo y el gas natural, según su composición la biomasa vegetal se puede clasificar en: azucarada, amilácea, oleaginosa y lignocelulósica (5), tal como se explica en la tabla 1.

Tabla 1

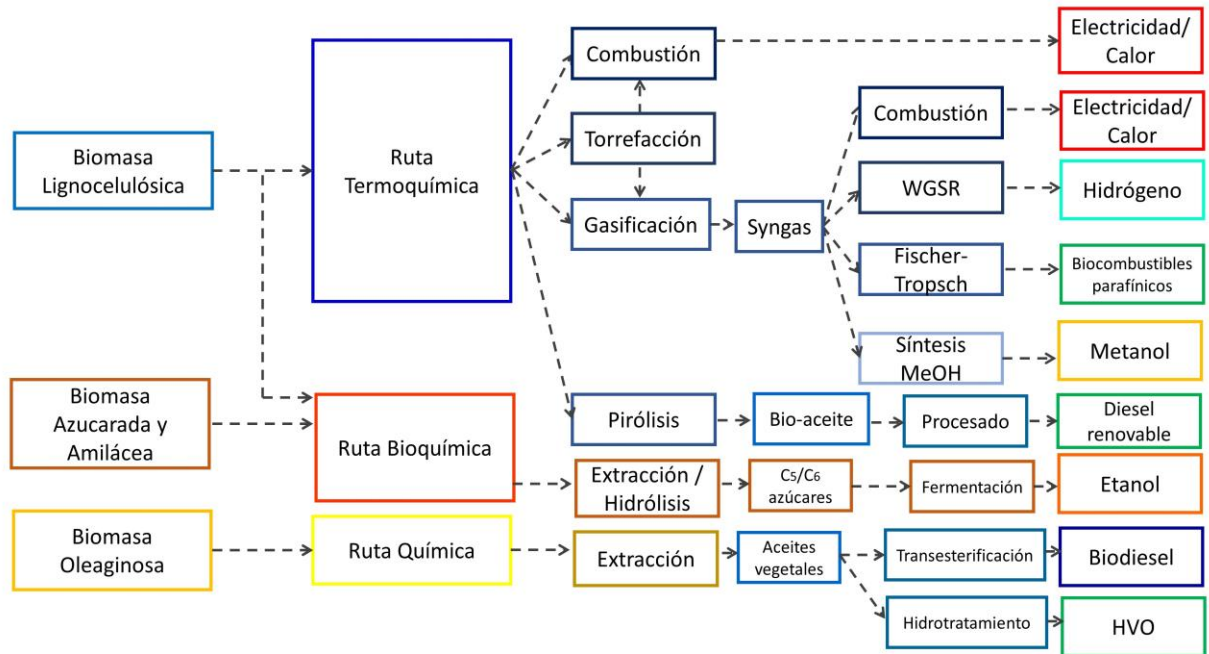
Clasificación de la biomasa según su composición

Tipo	Característica	Ejemplos
Azucarada	Alto contenido en azúcares solubles.	Caña de azúcar y remolacha.
Amilácea	Alto contenido en almidón o inulina.	Cereal y papa.
Oleaginosa	Elevado contenido de lípidos.	Semillas de girasol y de colza.
Lignocelulósica	Predominan los componentes estructurales de los vegetales: celulosa, hemicelulosa y lignina.	Residuos forestales y agrícolas

Se han desarrollado varios procesos para transformar los diferentes tipos de biomasa en energía, los cuales se clasifican en las rutas termoquímica, química y bioquímica, como se presenta en la figura 1.

Figura 1

Principales rutas y productos de la transformación energética de la biomasa



De estos procesos, la combustión es el más utilizado (14,31), llegando a representar un 97% de la producción total de bioenergía (41). La combustión sólida se divide en tres etapas, a saber:

- Secado: Se evapora toda el agua que tiene el combustible. Es un proceso endotérmico que ocurre cuando se alcanzan la temperatura de saturación.
- Pirólisis: Se eleva la temperatura hasta un valor llamado temperatura de pirólisis en el cual el combustible se descompone en gases volátiles (principalmente CO, CO₂, H₂, CH₄ y alquitrán) y componentes carbonosos. Los volátiles *se queman* produciendo llama y manteniendo la presión de O₂ muy baja cerca de la superficie carbonosa, por lo que esta no *se quema*. Es un proceso fuertemente endotérmico (42). Los volátiles y alquitrán que salen durante esta etapa representan un 70% de la masa del combustible (20).

- Combustión de la componente carbonosa (*char*): Ocurre cuando se oxidan los volátiles y queda aproximadamente el 20% de la masa inicial en forma de carbono con aproximadamente un 90% de porosidad (20). El *char* contiene altas cantidades de carbono, por lo que su poder calorífico es elevado (43). Es una etapa mucho más lenta que las anteriores por lo que es la limitante de la reacción química global (7).

Las principales propiedades de la biomasa que influyen en la combustión pueden clasificarse de la siguiente manera (35):

- Físicas: Son principalmente influenciadas por el tipo de combustible y su preparación; incluyen: densidad aparente, densidad real, tamaño de partícula y porosidad.
- Químicas: Son determinadas por el origen de la biomasa. Incluyen: composición elemental, composición próxima (contenido de humedad, material volátil, carbono fijo y cenizas) y poder calorífico.
- Térmicas: Son determinadas por las propiedades físicas y químicas. Incluyen: conductividad térmica, calor específico y emisividad.

El poder calorífico y las composiciones elemental y próxima son factores fundamentales en el análisis de la combustión y de los demás procesos de conversión termoquímica de la biomasa sólida. La determinación del poder calorífico y el análisis elemental son costosos, demandantes de tiempo y requieren de personal calificado, mientras que el análisis próximo solo requiere equipo de laboratorio estándar. Debido a esto se han desarrollado algunos modelos basados en el análisis próximo para calcular la composición elemental de materiales biomásicos, uno de los más relevantes fue presentado por Parikh et al. (44) en 2007; ellos dedujeron una ecuación útil para todo el espectro de materiales lignocelulósicos que sigue siendo muy utilizada hoy en día. De la

misma manera, varios estudios han propuesto correlaciones empíricas para estimar el poder calorífico de la biomasa sólida a partir de los análisis básicos, es decir, los análisis elemental, próximo y químico; uno de los más citados es el trabajo de Sheng y Azevedo (45), quienes presentaron dos ecuaciones basadas en los análisis próximo y elemental de un gran número de biomasa, las cuales presentan valores de error absoluto promedio de 3.65% y 2.59%, respectivamente. Más recientemente, también se han implementado técnicas basadas en inteligencia artificial para calcular la composición elemental de biomasa a partir del análisis próximo (46–48) y el poder calorífico a partir de los análisis próximo y elemental (49–52).

La cinética, representada por medio del triplete cinético (energía de activación, factor pre-exponencial y función de descomposición), constituye otra de las propiedades fundamentales en la caracterización de un combustible sólido. El método más común para determinarla es por medio de análisis de datos termogravimétricos (TG) (26,53), ya que es la manera más simple, menos costosa y más efectiva de observar los perfiles de la combustión y pirólisis del combustible (54). Por medio de esta técnica se han analizado diversos materiales como: carbón (55), caucho (56), plástico (57), fibras naturales (58,59), estiércol (60), residuos forestales (61,62) y otros tipos de biomasa. Usualmente, se utiliza una atmósfera inerte (nitrógeno o argón) para determinar el desempeño de los materiales en la pirólisis, mientras que se prefiere una atmósfera oxidante (aire u oxígeno) para el estudio de la combustión; por medio de esta última se pueden evaluar características detalladas del proceso como las temperaturas pico, de ignición y de combustión, y la tasa de combustión (55). En los últimos años se han publicado varios trabajos en donde se analiza el proceso de combustión de diversos tipos de biomasa a partir de pruebas TG en atmósferas oxidantes. En 2016, Zhou et al. (41) investigaron las características termoquímicas y la contaminación por elementos traza durante la co-combustión de carbón bituminoso de medio a bajo contenido de cenizas con residuos de

biomasa de tallo de maíz y aserrín, encontrando que la mezcla optima se obtiene con porciones de 20% de tallo de maíz y con 30% de aserrín, de acuerdo con las limitaciones del poder calorífico, energía de activación, estabilidad de llama y relación base/ácido. En 2017, López et al. (60) evaluaron la combustión de estiércol porcino por medio de termogravimetría en atmósferas de argón y dióxido de carbono, observando que, como es habitual en las biomásas vegetales, se presentan dos etapas en el perfil de combustión: pirólisis y oxidación del *char*; el utilizar CO₂ en lugar de un gas inerte no afectó la primera etapa pero provocó un retraso en la oxidación de las muestras en la segunda etapa, lo cual se puede atribuir a la menor velocidad de transferencia energética de los combustibles en atmósferas oxidantes. En 2018, Mureddu et al. (55) analizaron la cinética de la combustión por aire y oxi-combustión de varios tipos de carbón, proveniente de diferentes partes del mundo, y biomasa de pino y astillas de eucalipto. Ellos observaron que la combustión de la biomasa presenta mejor desempeño en la ignición que el carbón y mejora los indicadores de combustibilidad, también encontraron que la tasa de quemado de todos los combustibles puede ser mejorada por medio de la combustión en atmósfera de O₂/CO₂ (oxi-combustión). En 2019 Monedero et al. (63) estudiaron los efectos de la carbonización hidrotermal en biomásas residual chilena, para lo cual caracterizaron y analizaron cinéticamente siete muestras de estos residuos antes y después de la carbonización, encontrando que el tratamiento mejora el poder calorífico, contenido de cenizas y contenido de carbono fijo a la vez que hace que la combustión se a más lenta y estable; lo cual en términos generales logra un proceso de combustión más eficiente. En 2020, Song et al (64) cuantificaron los efectos catalíticos del barro rojo, óxido de calcio (CaO), trióxido de aluminio (Al₂O₃) y óxido de hierro (Fe₂O₃) en la combustión de la biomasa de *Pteris vittata*, logrando mejorías en la entalpía de reacción y las emisiones. Ese mismo año, Sher et al. (26) investigaron la descomposición térmica de seis clases de biomasa propias de UK con el fin de estudiar su

desempeño como potenciales combustibles para la generación energética en la región. Los análisis TG fueron realizados en atmósferas de nitrógeno, dióxido de carbono y mezclas de oxígeno y dióxido de carbono; encontrando mayor energía de activación y menor reactividad en las biomásas con menor contenido de celulosa. También en 2020, Wang et al. (65) investigaron el efecto de la cáscara de arroz como aditivo para la combustión de lodos de teñido de la industria textil, sus resultados mostraron una mejoría en las emisiones contaminantes, combustibilidad y estabilidad de la combustión. Por otra parte, en 2021 Liu et al. (66) realizaron pruebas DTG-TG en aire y nitrógeno, para obtener la energía de activación y el factor pre-exponencial de la descomposición térmica de viruta de madera de álamo, polvo de paja de maíz y cascarilla de arroz, y determinaron algunos parámetros de la combustión y la temperatura de autoignición con el fin de conocer el riesgo de ignición y explosión en el proceso de almacenamiento de dichas biomásas.

2.2 Modelado de la combustión de biomasa sólida

La simulación CFD es una herramienta valiosa para mejorar el desempeño de los sistemas de combustión de biomasa sólida, ya que por medio de esta se puede mejorar el diseño y condiciones de operación de dichos sistemas sin incurrir en los costos económicos y ambientales que los estudios experimentales acarrearán (67,68). Debido a ello se han desarrollado diversos tipos de modelos y enfoques de modelado para satisfacer diferentes requerimientos de simulación en diferentes sistemas de combustión. En esta subsección del libro se presenta una completa revisión del estado del arte sobre el modelado CFD de la combustión de biomasa sólida, iniciando con una visión general y finalizando con un análisis de los trabajos desarrollados por medio de OpenFOAM, la cual fue la herramienta utilizada en el desarrollo de esta tesis. A partir de la

revisión aquí presentada, fueron publicados los artículos presentados en las referencias (69) y (70) de este libro.

2.2.1 Visión General

Al modelar los sistemas de combustión sólida, el hogar se suele dividir en dos zonas según la fase presente: la zona sólida o lecho y la zona gaseosa o *freeboard*, las cuales pueden ser modeladas de forma independiente o conjunta según la complejidad y objetivos de la simulación; llevando al desarrollo de diferentes tipos de modelos para diversos sistemas y condiciones. La clasificación de los modelos de combustión de biomasa sólida varía ligeramente según el autor consultado. Una clasificación muy citada es la planteada por Yang et al. (71) quienes categorizaron los modelos en “*thermally thick*” o “*thermally thin*”, en el primer caso se alcanzan grandes gradientes de temperatura dentro de las partículas llevando a superposición de las etapas de la combustión (secado, pirólisis y combustión del *char*) y en el segundo caso (también conocido como sistemas concentrados) se desprecian los efectos intra-partícula y se supone que las etapas ocurren consecutivamente en toda la partícula. Por otra parte, Dernbecher et al. (35) clasifican los modelos, según el enfoque empleado para el tratamiento de las condiciones de frontera, en cuatro categorías: empíricos, de lecho separado, de zona porosa y de partícula discreta, esta será la clasificación seguida en el presente documento. A continuación, se presentan las características de estos cuatro tipos de modelo:

- Enfoque Empírico: Este enfoque consiste en la simulación del *freeboard* teniendo en cuenta la entrada de gases provenientes del lecho, cuyos perfiles de temperatura, flujo másico y concentración de especies se determinan de manera totalmente experimental o se calculan a partir de la composición elemental de la biomasa. En el primer caso se realizan

experimentos de pirólisis para determinar los volátiles que se liberan del combustible a una cierta temperatura; sin embargo, las condiciones de estos experimentos difieren de las condiciones durante la combustión debido a que ellos son llevados a cabo a bajas temperaturas y se desprecia la presencia de oxígeno (72). En el segundo caso se usan cálculos basados en datos experimentales para dar información sobre los gases combustibles, a lo que algunos autores denominan enfoque semi-empírico. El enfoque empírico es fácil de implementar y representa bajo esfuerzo computacional por lo que, cuando se quiere simular un sistema ya medido, se considera el mejor enfoque; sin embargo, no es flexible a cambios haciendo que tenga baja capacidad de predecir la combustión en fase de diseño y necesita datos experimentales que pueden ser difíciles de obtener.

- Enfoque de lecho separado o “*Stand Alone*”: En este enfoque se utilizan modelos independientes para el lecho y el *freeboard*, los cuales son acoplados en una o dos direcciones. Generalmente la simulación de la fase gaseosa se realiza por medio de un código CFD comercial, mientras que para la fase sólida se desarrolla un modelo independiente donde se simula el secado, la pirólisis y el consumo de *char* en el lecho. Es el enfoque más utilizado, por medio de este se han desarrollado modelos cero-dimensionales, unidimensional, bidimensionales y tridimensionales, aunque este último tipo es escaso; generalmente los modelos tridimensionales se desarrollan bajo el enfoque de zona porosa. Estos son modelos más flexibles que los empíricos y representan un bajo consumo computacional, se usan principalmente en sistemas con lecho de combustible a granel y operación continua como calderas de pellets o sistemas con parrilla móvil.

- Enfoque de zona porosa: Es la evolución del enfoque de lecho separado, el lecho es modelado como un medio poroso, que permite que el aire fluya a través de sí, considerando el intercambio de calor y masa entre las fases gas y sólido. Los parámetros necesarios para las propiedades del medio poroso son tomados de mediciones. El lecho y freeboard son simulados en un mismo dominio. Este es el enfoque utilizado por varios softwares comerciales, en cuyo caso es necesario utilizar funciones definidas por el usuario (UDF) para resolver conjuntamente el lecho y *freeboard* debido a la complejidad de la conversión térmica en la fase sólida. Este enfoque es más confiable que los anteriores en cuanto a la independencia y extensibilidad del lecho, sin embargo es más complicado y requiere mayor tiempo computacional.
- Enfoque basado en el método de partículas discretas (DPM): En este enfoque las partículas de biomasa se representan por partículas lagrangianas cuya trayectoria es calculada con base en las fuerzas que se les aplica. La conversión termo-química de cada partícula de combustible se calcula de forma individual. Es un enfoque que permite una descripción detallada de las partículas de combustible en el modelo del lecho, sin embargo, computacionalmente costoso. Es utilizado para simular lechos de combustible con material a granel como astillas de madera o pellets.

A pesar de las ventajas de los métodos numéricos en la optimización de la combustión de biomasa, estos no se aprovechan en toda su extensión debido a que simularla requiere de varios submodelos para la conversión termoquímica y suficientes recursos computacionales (20,35,36,73,74). Lo cual hace que el modelado de la combustión de biomasa sólida sea un proceso complicado, al punto de que todos los procesos de conversión, transporte y reacción que allí se

llevan a cabo no están contemplados en las herramientas comerciales de simulación actuales (20,36). En la figura 2 se listan los principales submodelos dentro de cada una de estas categorías. Una descripción detallada de dichos submodelos es presentada en los trabajos de Dernbecher et al. (35), Karim y Naser (73), Bhuiyan et al. (14) y Khodaei et al. (28).

Figura 2

Principales submodelos para el modelado de la combustión de biomasa sólida



Los modelos de simulación de la combustión de biomasa sólida han sido utilizados principalmente para simular la combustión en cuatro tipos de sistemas: de parrilla móvil, quemadores de parrilla fija, estufas de leña y fardos de paja (35). A continuación se presenta una breve descripción de cada uno de ellos:

- Sistemas de parrilla móvil: Estos son los sistemas más utilizados para la combustión a nivel industrial (28); abarcando un amplio rango de potencias, que va desde los 240 kW hasta los 108 MW. Por esta razón la mayor parte de las publicaciones sobre modelado de la combustión de biomasa están relacionadas con esta aplicación. Los modelos generalmente son desarrollados bajo los enfoques: empírico, de lecho separado bidimensional y de partícula discreta, buscando predecir temperaturas en el hogar y emisiones contaminantes.
- Quemadores de parrilla fija: Estos quemadores, usualmente calderas de pellets de hogar estático (parrilla fija), son muy utilizados en aplicaciones de pequeña a mediana escala, entre los 8 a los 250 kW (35). Hay similitudes entre la combustión a pequeña escala y a escala industrial a causa de los pequeños gradientes horizontales, lo cual hace que las calderas de pequeña escala se suelen utilizar para comprender el proceso llevado a cabo en las de lecho móvil (28). Los enfoques más aplicados para simulación CFD de estos sistemas son el empírico y zona porosa. Según la forma de suministro de combustible estos quemadores se pueden clasificar en: de alimentación continua o de alimentación por lotes (discontinua).
- Estufas de leña: Con una potencia de alrededor de los 32 kW, son principalmente utilizadas para el calentamiento doméstico (35). Para modelarlas generalmente se utilizan los enfoques: empíricos, lecho separado unidimensional y zona porosa.
- Fardos de paja: Esta aplicación es la menos común de todas, principalmente se han utilizado los enfoques: empírico y zona porosa.

En el primer artículo producto de esta revisión, referencia (69), se describen varios de los trabajos más relevantes sobre modelado de la combustión de biomasa sólida desarrollados en los

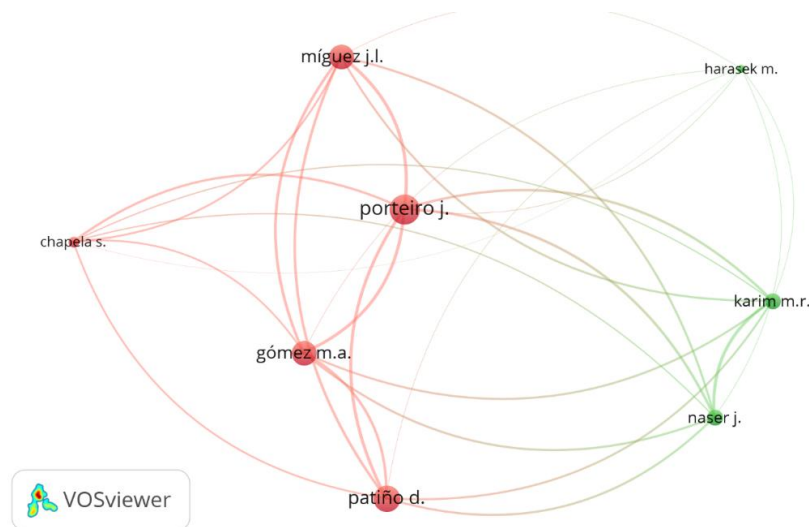
últimos 20 años, allí se observa su clasificación de acuerdo con los enfoques mencionados, el tipo de sistema y biomasa para los que fueron desarrollados, los parámetros obtenidos a partir de la simulación y el software utilizado con apoyo para ello. De la revisión realizada se observa que los cuatro enfoques del modelado han sido utilizados con éxito en los últimos años, lo que indica que los cuatro permanecen vigentes; la selección del enfoque a utilizar depende del objetivo de la simulación y sistema a modelar. En la mayoría de trabajos se utilizan softwares comerciales, principalmente ANSYS Fluent, los cuales son utilizados para modelar la fase gaseosa del hogar (*freeboard*) y en ocasiones el lecho; en este último caso es necesario el uso de UDFs para expandir la capacidad del CFD. También se puede observar que, generalmente, mediante la simulación se busca obtener temperaturas, velocidades del frente de llama y emisiones del proceso, esto es debido a que en los trabajos se estudia el desempeño del sistema a diferentes condiciones y estos valores permiten determinar indicadores para ello. En Colombia se han presentado pocos trabajo sobre el tema, los cuales han simulado la combustión de bagazo de caña; como muestra se pueden mencionar los trabajos de Mendieta y Sánchez (75), quienes plantearon un modelo matemático unidimensional de combustión en la cámara de un horno para la producción panelera tipo Ward-Cimpa, y Díaz et al. (76) y Correa (77), quienes simularon una caldera industrial dividiéndola en tres partes: el circuito de aire primario, el circuito de aire secundario y el horno.

Para tener una visión global de los focos de estudio del modelado de la combustión de biomasa sólida, se realizó un análisis bibliométrico de los autores con mayor número de citaciones sobre el tema a nivel mundial. Dicho análisis fue realizado con ayuda del software VOSviewer, utilizando la base de datos Scopus con las palabras clave “*Solid Biomass*”, “*Combustion*”, y “*CFD*”, y excluyendo los resultados que no se relacionaban completamente con el tema. Scopus fue escogida porque tiene varias ventajas sobre otras bases de datos populares, por ejemplo,

contiene un mayor número de documentos que Web of Science y proporciona una recopilación y análisis de datos más precisa que Google Scholar (78). En la figura 3 se presenta la red bibliométrica de acoplamiento bibliográfico entre estos autores, la cual está basada en la distancia, lo que significa que la distancia entre dos nodos indica su relación; en ella cada nodo representa uno de los autores que trabajan en el tema, el tamaño de los círculos indica número de citaciones que tienen y los colores indican la similitud entre ellos de acuerdo con sus referencias. El acoplamiento bibliográfico es la medición de la frecuencia con que dos documentos citan a un tercero, es un indicador de similitud útil para identificar escuelas de pensamiento. En la figura se observa que hay dos grupos principales, el rojo que está conformado por autores de España, principalmente de la Universidad de Vigo; los cuales han publicado algunos de los artículos más citados sobre el tema, como los incluidos en las referencias (36,79,80). Y el grupo verde que representa autores que trabajan en Australia, sus artículo más relevantes son presentados en las referencias (17,81) y (82).

Figura 3

Red bibliométrica de acoplamiento bibliométrico entre autores que trabajan en modelado de la combustión de biomasa sólida



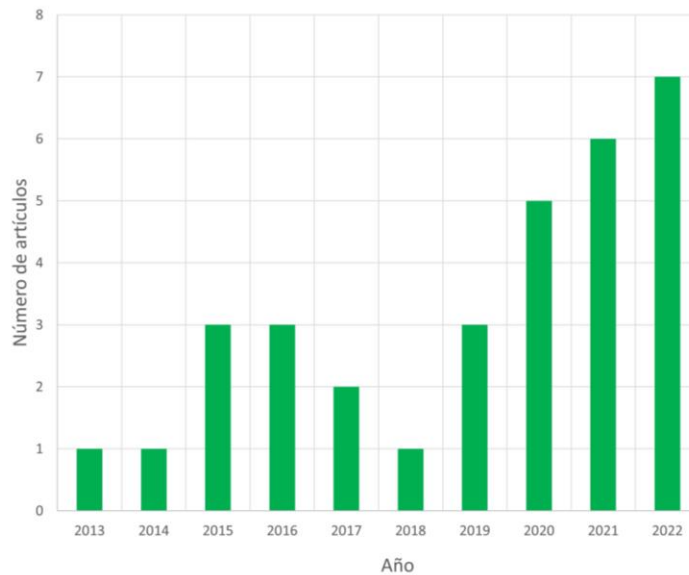
2.2.2 Modelos implementados en OpenFOAM

OpenFOAM (Open Field Operation and Manipulation) es un marco de trabajo en C++ orientado a objetos, desarrollado por la Universidad de Zagreb (83–85), utilizado para construir una variedad de solucionadores computacionales (solvers) para problemas en mecánica de continuos con un enfoque en la discretización de volumen finito (86). Tiene las ventajas de ser de acceso libre y código abierto, estar en constante desarrollo e incluir solucionadores para varias aplicaciones (87); razones por las cuales fue elegido para esta tesis.

Para la revisión de los trabajos sobre simulación de la combustión de biomasa sólida desarrollados en OpenFOAM, se realizó una búsqueda de todos los documentos científicos publicados al respecto en las bases de datos Web of Science (WOS), Scopus y Google Scholar, usando los términos de búsqueda “*OpenFOAM biomass combustion*” y “*solid combustion OpenFOAM*” y excluyendo los documentos sobre otros procesos de transformación termoquímica, como gasificación o pirólisis. La Figura 4 muestra el número de trabajos sobre el tema publicados a través de los años, como se puede observar, a pesar de las ventajas del software este ha comenzado a utilizarse en los estudios de combustión de biomasa sólida en años recientes, mostrando un incremento en las publicaciones en los últimos cuatro años. También se observa que hay relativamente pocos trabajos de este tipo que utilicen OpenFOAM, sin embargo hay un creciente interés en su uso que va de la mano con el creciente interés en el uso de la biomasa como fuente de energía limpia. En el segundo artículo de revisión producto de esta tesis, referencia (70), se presenta una descripción de las principales características de cada uno de los artículos a los que hace referencia la figura 4.

Figura 4

Número de trabajos publicados sobre simulación de la combustión de biomasa sólida utilizando OpenFOAM

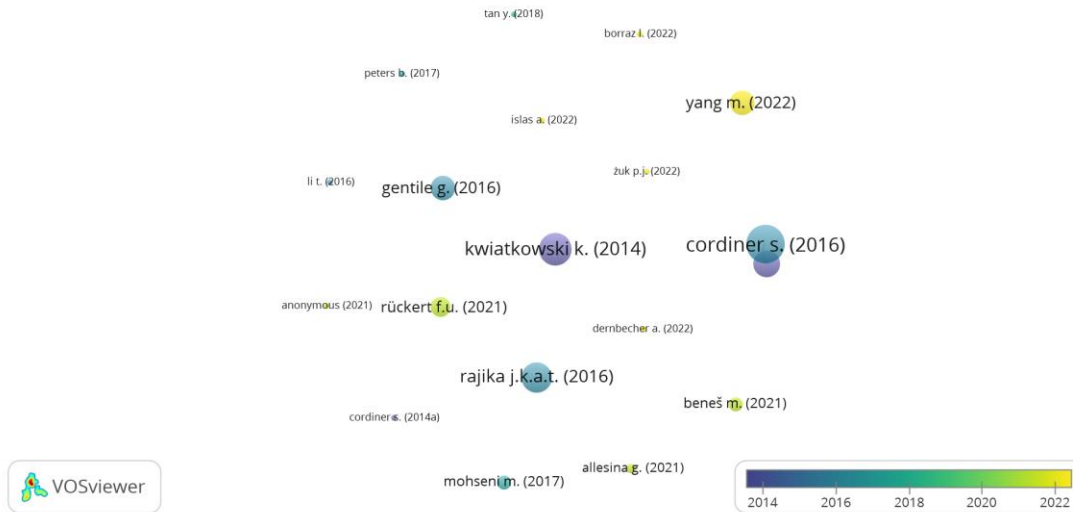


Posteriormente se realizó un análisis bibliométrico de citación utilizando los datos obtenidos del motor de búsqueda de Scopus para identificar los artículos y autores más relevantes y su relación. En la figura 5 se presentan mapas científicos de citación de las publicaciones más relevantes sobre el tema, el tamaño de los círculos indica el número de citaciones de los documentos y la distancia entre nodos indica su relación. La figura 5a muestra la red de citación directa, allí los nodos representan las publicaciones más citadas, el color indica el año de publicación y la cercanía entre nodos significa citación mutua; este diagrama muestra que los estudios sobre el tema son recientes y con poca relación entre ellos. La tabla 2 lista los artículos más citados (nodos más grandes de la figura 5a) y se presenta una breve descripción y los principales aportes de cada uno de ellos. En la figura 5b se observa la red de acoplamiento bibliográfico, en este caso la cercanía entre nodos indica el número de referencias que tienen en común y el color es un indicador de la escuela de pensamiento; como se pudo apreciar, hay muchos

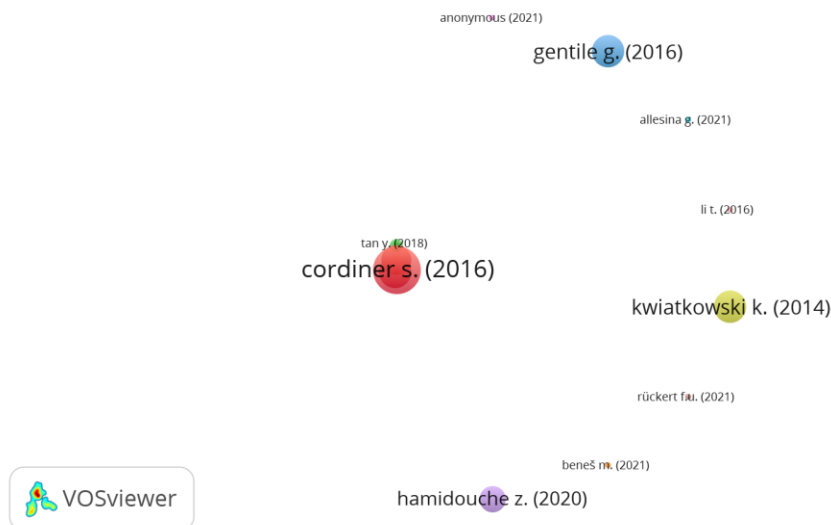
grupos pequeños con poca relación entre ellos, indicando que no hay mucha asociación entre los autores que trabajan en simulación de la combustión sólida en OpenFOAM.

Figura 5

Redes bibliométricas de citación sobre modelado de la combustión de biomasa sólida usando OpenFOAM: a) citación directa de publicaciones y b) acoplamiento bibliográfico



a)



b)

Tabla 2

Artículos más citados sobre modelado de la combustión de biomasa sólida usando OpenFOAM

Referencia	Descripción	Principal contribución
Kwiatkowski et al. (88,89)	Desarrollo de un nuevo solucionador para la simulación completa de la gasificación y pirólisis de biomasa, llamado biomassGasificationFoam. Este fue validado comparando sus resultados con datos experimentales de análisis termogravimétricos (TG).	Un solucionador adecuado para simular la gasificación de lecho fijo. Aunque los autores no desarrollaron el solucionador para la combustión, este fue adaptado y usado para la combustión directa de biomasa por otros autores como Dernbecher et al. y Maioli (25,90).
Cordiner et al. (24,91)	Simulación de la combustión en una caldera de lecho fijo de 50 MWth alimentada con orujo de uva, utilizando un enfoque 3D. Ellos usaron el solucionador coalChemistryFoam y el paquete swak4Foam para optimizar el manejo de las condiciones de frontera.	Uso de un enfoque totalmente 3D que fue validado por medio de la comparación con datos experimentales de temperatura.
Rajika and Narayana (92)	Modelado 2D de un quemador de parrilla móvil alimentada con astillas de madera. El <i>freeboard</i> fue simulado por medio del solver reactingFoam y el lecho por medio de un modelo desarrollado por los autores.	Un modelo desarrollado para combustión de lecho empacado de astillas de madera. Este fue combinado con el solucionador reactingFoam por medio de la radiación incidente en la parte superior del lecho, que es la frontera entre los dos modelos.
Gentile et al.(93)	Estudio de la combustión de partículas individuales de biomasa rodeadas por una corriente de gas de N ₂ /O ₂ en las condiciones de operación encontradas en un tubo reactor de caída.	Un modelo desarrollado para la descomposición térmica de partículas sólidas, considerándolas con propiedades morfológicas uniformes e isotrópicas.
Mohseni and Peters (94)	Análisis de la conversión de biomasa de haya en un lecho fluidizado tipo burbújeo.	Un modelo de acoplamiento euleriano-lagrangiano que considera las partículas sólidas como elementos discretos y al gas como un medio continuo. El modelo usa el enfoque DPM y considerarla interacción entre las fases sólida y gaseosa.

Para finalizar este capítulo se puede concluir que se realizó una completa revisión del estado del arte del modelado CFD de la combustión de biomasa sólida, haciendo énfasis en los trabajos desarrollados por medio de OpenFOAM. En términos generales se encontró que:

- Los cuatro enfoques del modelado de combustión sólida (empírico, de lecho separado, de zona porosa y partícula discreta) permanecen vigentes hoy en día, la elección del enfoque depende del objetivo de la simulación y sistema a modelar.
- El combustible sólido más estudiado son los pellets de madera, sin embargo, hay un gran interés en el estudio de otras biomásas que representen un mayor beneficio medioambiental, como las residuales provenientes de procesos agrícolas.
- Mediante la simulación de quemadores de biomasa generalmente se busca obtener temperaturas, velocidades del flujo y emisiones durante el proceso de combustión, esto debido a que el desempeño de estos equipos es de gran interés y dichos valores permiten determinar indicadores para ello.
- Hay dos focos principales de estudio del modelado CFD de la combustión de biomasa sólida: España y Australia. En Colombia se han publicado pocos artículos sobre el tema, los cuales se han enfocado en la combustión del bagazo de caña de azúcar.
- ANSYS Fluent es el software más utilizado en la simulación CFD de la combustión de biomasa sólida.

Con respecto a la revisión de los trabajos en OpenFOAM, se encontró que hay relativamente pocas publicaciones sobre el tema, las cuales están poco relacionadas entre sí; sin embargo en años recientes se ha observado un creciente interés en este tipo de estudios.

3. Caracterización y Modelado Cinético

3.1 Propiedades Fundamentales

Con el fin de conocer las propiedades del bagazo de *Lippia origanoides* en toda su extensión, se determinaron las propiedades de tres tipos de muestras del mismo: hojas, tallos y mezcla de hojas y tallos en proporción 47/53. Las plantas fueron recolectadas en las instalaciones del Centro Nacional de Investigaciones para la Agroindustrialización de Especies Vegetales Aromáticas y Medicinales Tropicales (CENIVAM), localizado en Bucaramanga en 7°08'24.8 (latitud N), 73°06'58.1 (longitud O), y 980 metros sobre el nivel del mar. Un ejemplar del espécimen fue depositado en el Herbario Nacional de Colombia (COL517075). En la figura 6 se presentan fotografías de la planta en su estado natural y de las muestras de tallos y hojas.

Figura 6

Lippia origanoides. a) Planta de *Lippia origanoides*, b) muestras de tallos c) muestras de hojas



a)

b)

c)

Los análisis próximo y elemental, las densidades y los tamaños de partícula fueron determinados de manera experimental, mientras la ecuación de Sheng y Azevedo (45) fue utilizada para determinar el poder calorífico de las muestras. El análisis próximo y el cálculo del poder calorífico fueron realizados con la colaboración de los estudiantes de pregrado en Ingeniería Mecánica Carlos Andrés Muñoz Robles y David Camilo Pico Ríos, quienes realizaron su tesis de

grado (95) como apoyo a este proyecto. De igual manera, la medición de las densidades y tamaños de partícula contó con el apoyo de los estudiantes de pregrado en Ingeniería Mecánica Juan Diego Reyes Sánchez y Yesika Andrea López Vergara, quienes se encuentran desarrollando su proyecto de fin de carrera. A continuación se describen las metodologías seguidas en cada uno de los análisis mencionados:

- **Análisis próximo:** Mediante este análisis se obtiene el porcentaje de humedad, material volátil, cenizas y carbono fijo. El porcentaje de humedad se determinó siguiendo la norma ASTM E871-82 (Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels), para lo cual la biomasa fue secada de manera natural por 4 días aplicando la norma ASTM E1757 (Standard Practice for Preparation of Biomass for Compositional Analysis). Utilizando un horno de mufla, por triplicado, se determinaron las cantidades de materia volátil y cenizas, esto siguiendo las normas ASTM E872-82 (Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels) y ASTM E1755-01 (Standard Test Method for Ash in Biomass). El carbono fijo fue determinado por diferencia de pesos entre los anteriores parámetros.
- **Análisis elemental:** El porcentaje másico de carbono (C), hidrógeno (H), nitrógeno (N) y azufre (S) en las muestras de *Lippia origanoides* fue hallado por el Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente (GIMBA) en el Laboratorio de Servicios Químicos, Minero Metalúrgicos y Ambientales de la Universidad Industrial de Santander. Para ello se utilizó un análisis de combustión (combustión total), en el cual las muestras fueron quemadas con exceso de oxígeno y varias trampas que coleccionaban los distintos componentes. El porcentaje de oxígeno (O) se calculó por diferencia entre el 100% de componentes y los porcentajes ya determinados.

- Poder Calorífico: El poder calorífico superior (PCS) fue determinado mediante el uso de la correlación de Sheng y Azevedo (45), presentada a continuación:

$$PCS = -3.0368 + 0.2218 * (VM) + 0.2601 * (FC) \quad (1)$$

Donde VM y FC son las fracciones másicas de material volátil y carbono fijo obtenidas del análisis próximo. El poder calorífico inferior (PCI) fue calculado por medio de la ecuación 2 (96), en la cual X_M es el porcentaje másico de humedad en la mezcla, X_H es el porcentaje másico de hidrógeno en la mezcla y PCS es el poder calorífico superior en kJ/kg.

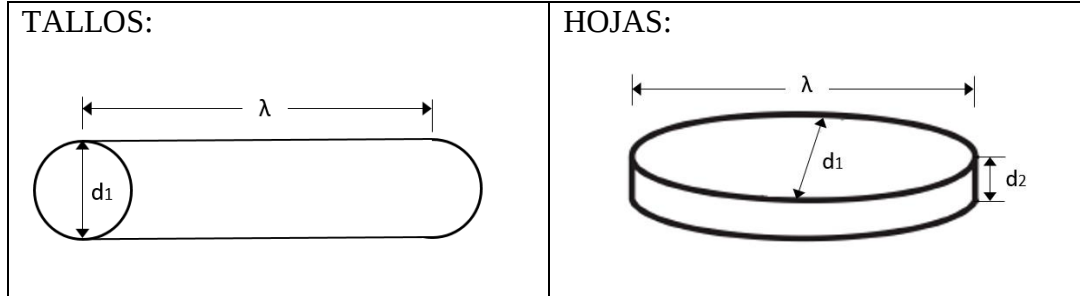
$$PCI = \left\{ \left[1 - \left(\frac{X_M}{100} \right) \right] \left[PCS - 9 \left(\frac{X_H}{100} \right) 2440 \right] \right\} - \left(\frac{X_M}{100} \right) 2440 \quad (2)$$

- Densidades: Para estas mediciones se utilizó como guía el trabajo de Patiño (97). La densidad aparente (ρ_a) es la relación entre la masa de las partículas y el volumen del recipiente que las contiene, para su determinación se pesó y midió el volumen de un recipiente cilíndrico vacío, el cual posteriormente se llenó de combustible y se pesó nuevamente para que con la relación entre las diferencias de masas y el volumen del recipiente se obtuviera el valor de densidad buscado. Por otra parte, la densidad real o de partícula (ρ_p) se define como la relación entre la masa y el volumen que ocupan las partículas, sin tener en cuenta los espacios vacíos del recipiente. Para su medición se determinó la masa de un conjunto de partículas, posteriormente estas fueron sumergidas en aceite de manera que la densidad fue calculada como la relación entre la masa de las partículas y la diferencia entre el volumen total y el ocupado por el aceite.
- Tamaño equivalente de partículas: Al igual que en el trabajo de Patiño (97), el volumen de las partículas se determinó aproximando su forma a la de figuras geométricas conocidas,

en este caso los tallos se aproximaron a cilindros y las hojas a elipses planas, como se presenta en la figura 7. De modo que sus volúmenes quedan determinados por las ecuaciones 3 y 4.

Figura 7

Figuras geométricas utilizadas para calcular el volumen de las partículas de las muestras.



$$V_{tallos} = \frac{\pi d_1^2}{4} \lambda \quad (3)$$

$$V_{hojas} = \frac{\pi \lambda d_1 d_2}{4} \quad (4)$$

Las dimensiones fueron medidas de muestras de 24 partículas elegidas aleatoriamente, una por una, y posteriormente promediadas para determinar el volumen medio de los tallos y las hojas. Estos volúmenes fueron igualados al volumen de una esfera ($4\pi r_{eq}^3/3$) para determinar así el radio de una esfera equivalente del mismo volumen, el cual fue el valor a utilizar en las simulaciones CFD. En el apéndice H se presentan las dimensiones de las partículas medidas y el radio equivalente obtenido para estas muestras. El radio equivalente de la muestra de mezcla de hojas y tallos fue obtenido a partir de promedio ponderado del de las otras dos muestras de acuerdo a la proporción en la mezcla.

En las tablas 3 y 4 se presentan los resultados de la caracterización de las muestras por medio de los métodos mencionados. Como se puede observar las tres muestras presentan cantidades

similares de humedad y volátiles, pero la muestra de hojas tiene una cantidad de cenizas muy superior a la de tallos, mientras que la mezcla está en un punto intermedio. Es recomendable que el contenido de cenizas sea inferior al 10% (7), las muestras de hojas tienen un contenido ligeramente inferior (9.35%), lo cual indica que su uso como combustible podría traer problemas de mantenimiento en el quemador a causa de los depósitos de escoria producto de la fusión de estos residuos.

Tabla 3

Análisis próximo y elemental de las muestras de Lippia origanoides

Muestra	Análisis próximo [wt%]				Análisis elemental [wt%]				
	Agua	Char	Volát.	Ceniz	C	H	O	N	S
Hojas	9.47	14.76	66.42	9.35	41.38	5.14	50.83	2.32	0.33
Tallos	9.26	17.09	68.66	4.99	46.65	5.17	46.54	1.41	0.23
Mezcla	9.89	16.41	67.41	6.29	44.17	5.16	48.55	1.84	0.28

Tabla 4

Poder calorífico, densidades y radio equivalente de las muestras de Lippia origanoides

Muestra	Poder calorífico [MJ/kg]		Densidades [kg/m ³]		r _{eq} [mm]
	PCS	PCI	ρ_p	ρ_a	
Hojas	17.48	14.52	120.88	23.09	2.25
Tallos	18.65	15.56	594.23	308.77	6.45
Mezcla	18.29	15.14	371.76	174.50	4.48

Estos resultados son similares a los reportados para otras biomásas lignocelulósicas. Como punto de comparación, en la tabla 5 se presentan las propiedades de algunas biomásas comunes y las referencias de las cuales fueron tomadas. Se observa que inclusive el poder calorífico de las muestras de *Lippia origanoides* llega a estar a niveles similares a los de biomásas utilizadas como combustible, como el bagazo de caña de azúcar, lo cual es un buen indicador para su uso en la combustión.

Tabla 5

Características algunas biomásas comunes encontradas en la literatura

Biomasa	Composición próxima [wt%]				Análisis elemental [wt%]					PCI [MJ/kg]	Ref.
	Agua	Char	Volát.	Ceniz	C	H	O	N	S		
Bagazo de caña de azúcar	10.39	10.71	76.72	2.19	49.86	6.02	43.89	0.16	0.04	15.62	(98)
Pellets de madera comerciales	7.30	23.00	69.00	0.70	48.17	6.91	44.92	0.00	0.00	16.60	(97)
Cisco de Café	11.40	27.73	57.24	3.63	43.90	4.80	49.60	1.60	0.10	10.20	(99)
Tallos de maíz	8.02	17.97	67.55	6.46	48.15	5.80	44.91	0.91	0.22	14.30	(100)

3.2 Análisis Termogravimétrico (TG) y Parámetros de Desempeño de la Combustión

Las pruebas de termogravimetría se llevaron a cabo en el analizador TA Instruments, modelo TG 5500, del laboratorio de calorimetría y termogravimetría de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander (ver figura 8).

Figura 8

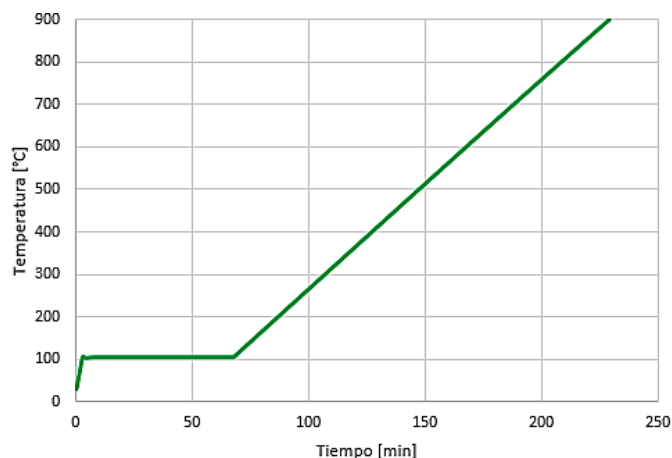
Analizador termogravimétrico TG 550.



Las pruebas se realizaron en atmósferas oxidante (aire sintético), a cuatro velocidades de calentamiento: 5 °C/min, 10 °C/min, 15 °C/min, y 20 °C/min, e inerte (N₂), a tres velocidades de calentamiento: 5 °C/min, 10 °C/min, y 20 °C/min; manteniendo en ambos casos un flujo constante de 50 ml/min. Las muestras de biomasa de *Lippia organoides* (tallos, hojas y mezcla de tallos y hojas), secadas en un horno a 105°C por 24 horas y posteriormente molidas por un molino de cuchillas marca Eliste Cuisine modelo ETS-630B hasta alcanzar una tamaño de partícula ≤ 250 μm . Muestras de aproximadamente 10 mg de biomasa con el tamaño de partícula mencionado fueron utilizadas en cada prueba para evitar efectos indeseados, intra e inter partícula, causados por transferencia de calor y masa en el combustible (6). Posteriormente, en el analizador TG, las muestras fueron sometidas a un calentamiento controlado desde los 30°C hasta los 900°C, de acuerdo con perfil de operación presentado en la figura 9. Como se puede observar, se inició con una etapa de calentamiento a 30°C/min hasta los 105°C, posteriormente se programó una etapa de secado isotérmico a 105°C por 60 min, para finalizar con un calentamiento hasta los 900°C a la velocidad definida para la prueba (5, 10, 15 o 20 °C/min).

Figura 9

Programa de calentamiento para las pruebas a 5°C/min en atmósfera de nitrógeno

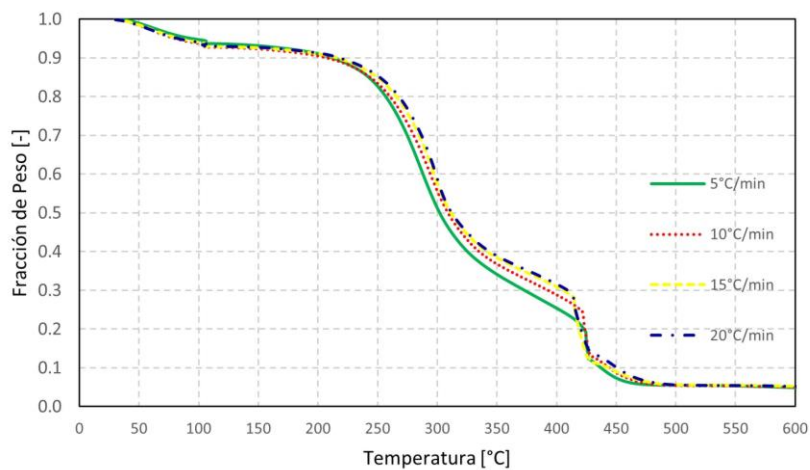


En la figura 10 se presentan las curvas de termogravimetría (TG) y termogravimetría diferencial (DTG) de las muestras de tallos a diferentes tasas de calentamiento en atmósfera oxidante; los diagramas de las otras muestras (hojas y mezcla de tallos y hojas) mostraron comportamientos similares. En el apéndice A se encuentran los diagramas TG y DTG de todas las muestras estudiadas. En estos diagramas se pueden observar las tres etapas del proceso de la combustión de la biomasa: secado, pirólisis y combustión del *char*. La primera etapa corresponde al primer pico en el diagrama DTG, desde el inicio del proceso hasta los 110°C. La segunda etapa, que se lleva a cabo entre los 220 y los 340 °C, se presenta como un segundo pico en los diagramas DTG, esta se asocia principalmente a la degradación de la hemicelulosa. Posteriormente se presenta una fase de transición entre las etapas dos y tres, en la cual las dos ocurren simultáneamente, entre los 340 y los 440 °C; aquí se lleva a cabo principalmente la descomposición de la celulosa. Esta fase de transición, en que la combustión de la fase carbonosa inicia de manera previa a finalización de la pirólisis, ya había sido observada en estudios previos de biomasa (26,101). Finalmente, al

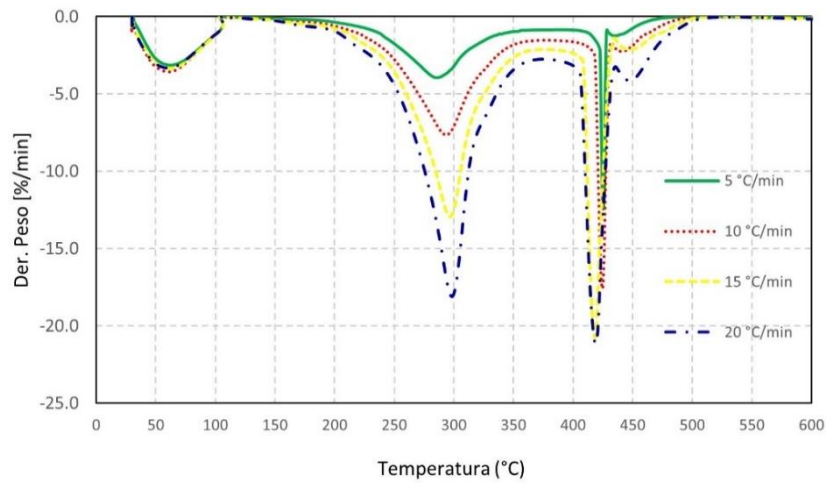
terminar la anterior etapa, se lleva a cabo la combustión de la fase carbonosa (*char*). Hay una reducción drástica de masa entre las fases de transición y de combustión del *char*, que se muestra como un gran pico en la curva DTG; esto se debe a que las tasas de calentamiento utilizadas son altas e inducen inestabilidad térmica en la parte final del proceso. Usualmente, las curvas TG se desplazan a la izquierda al aumentar la tasa de calentamiento debido a los mayores tiempos de reacción ocasionados por las temperaturas más altas; este fenómeno se observa en las curvas presentadas, con excepción de parte de las fases de transición y de combustión del *char* de las muestras de hojas y mezcla, lo cual también se debe a la inestabilidad provocada por altas tasas de calentamiento. También se observó que la máxima tasa de descomposición se incrementa a tasas de calentamiento más altas, esto porque se provee mayor energía térmica que facilita la transferencia de calor alrededor y dentro de la muestra (102).

Figura 10

Perfiles de descomposición térmica de muestras de tallos de Lippia origanoides en atmósfera de aire y diferentes velocidades de calentamiento. a) Curvas TG y b) Curvas DTG



a)



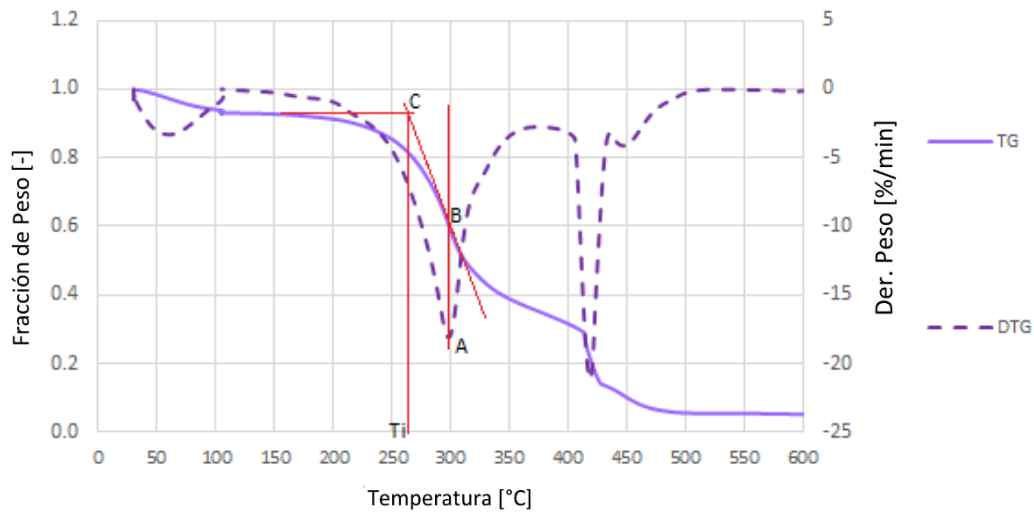
b)

A partir de las curvas TG-DTG en atmósfera oxidante, se evaluaron los siguientes parámetros que reflejan el desempeño térmico del proceso:

- Temperatura de ignición (T_i): Es la temperatura a la cual la muestra se empieza a quemar, es un indicador de la facilidad de ignición de un combustible (55). Para su determinación se utilizó el método de la tangente (103,104), el cual es un método gráfico llevado a cabo en las curvas TG-DTG. Dicho método consiste en trazar una línea vertical desde el pico de la curva DTG (A) hasta encontrar la curva TG en el punto (B), de allí se traza una línea tangente al TG hasta que se encuentra con la línea tangente al nivel inicial en el punto (C), de donde se traza una línea vertical hasta el eje x, el cual marcará el valor de la temperatura T_i . En la figura 11 se presenta la aplicación del método mencionado a los datos TG-DTG de la muestra de tallos con una velocidad de calentamiento de 20 °C/min.

Figura 11

Determinación de las temperaturas de ignición y quemado por medio del método de la tangente a una muestra de tallos de lippia origanoides y una velocidad de calentamiento de 20°C/min



- Temperatura de quemado (T_f): Es el punto en el cual la oxidación del combustible se ha completado, se puede definir como la temperatura a la cual la tasa de combustión ha decrecido a 1 wt%/min al final del proceso (105,106). Bajos valores de T_f indican baja presencia de componentes no quemados mientras que altos valores indican lo contrario, los altos valores de componentes no quemados indican dificultad en quemar las muestras, requiriéndose tiempos de residencia más altos y temperaturas más altas para completar la conversión (55). Esta magnitud también puede ser determinada a partir de las curvas TG-DTG, como se presenta en la figura 11, sin embargo siguiendo las recomendaciones de Lu y Chen (107), fue calculada por medio del método de conversión (CM), el cual consiste en identificarlo como la temperatura a la cual la conversión de la biomasa alcanza un 99%.

- Temperatura pico (T_p): Punto en el que la reacción se lleva a cabo a la máxima velocidad, es la temperatura correspondiente a pico de la curva DTG (DTG_{max}). Mientras el valor de DTG_{max} puede considerarse proporcional a la reactividad, T_p es inversamente proporcional a ella (108).
- Índice de ignición (D_i): Este es un indicador del desempeño de la ignición, cuanto más grande sea mayor será la cantidad de componentes volátiles que se liberan del combustible lo cual hace que la combustión ocurra más fácilmente en la etapa inicial (55). Se define de la siguiente manera (109):

$$D_i = \frac{DTG_{max}}{t_p t_i} \quad (5)$$

Donde t_p es el tiempo en que ocurre la máxima tasa de combustión (DTG_{max}) y t_i es el tiempo de ignición, es decir, el tiempo en que se alcanza la temperatura de ignición.

- Índice S: Es un indicador de las propiedades de la ignición, combustión y quemado, valores altos indican mayor actividad de combustión (55), se define por (110):

$$S = \frac{DTG_{max} DTG_{mean}}{T_i^2 T_f} \quad (6)$$

Donde DTG_{mean} es la tasa media de combustión.

Los indicadores de la combustión (T_i , T_f , T_p , D_i y S) para las muestras de tallos, hojas y mezcla de tallos y hojas, obtenidos tras analizar los datos TG y DTG son presentados en la tabla 6. Los valores obtenidos están dentro del rango de valores reportados para otras biomásas vegetales (107) (55) (105,111). Por ejemplo, Lu y Chen (107) estudiaron el desempeño térmico del bagazo de bambú y caña de azúcar, obteniendo valores de T_i entre 241 y 254 °C para el bambú y entre 281 y 302°C para la caña de azúcar; ellos trabajaron en el mismo rango de velocidades de calentamiento (5 – 20°C/min) y utilizaron el mismo método de cálculo que en esta tesis. Como se puede observar de la tabla 6, la T_i de las muestras de *Lippia origanoides* está entre 228.13 y 263.95 °C, lo que significa que la facilidad de encendido de esta biomasa es similar a la de las dos anteriores, esta enciende un poco más fácil que la biomasa de caña de azúcar a bajas tasas de quemado y con un poco más de dificultad a altas tasas. En el trabajo de Lu y Chen, los valores de T_f también fueron reportados para las dos biomásas anteriormente citadas, se obtuvieron valores en el rango de 466 a 497 °C para la caña de azúcar y de 460 a 500 °C para el bambú, para las mismas tasas de quemado y método de cálculo que en el presente estudio; T_f para la *Lippia origanoides* es un poco más alta (entre 577.70 y 630.03 °C) lo cual indica mayor cantidad de componentes no quemados que hacen que se requieran mayores tiempos de residencia y temperaturas más altas para completar el proceso. Sin embargo, estos últimos valores son inferiores a los reportados para otras biomásas, como se observa en el trabajo de Vamvuka & Sfakiotakis (111), en el cual las características de la combustión de diferentes biomásas provenientes de la región mediterránea fueron investigadas, incluyendo agujas de pino que presentan temperaturas de quemado en el rango de 569 a 850 °C, para tasas de calentamiento entre 3 y 100 °C/min. En ese estudio también se reportaron valores de T_p , D_i y S para la misma biomasa, los cuales estuvieron en los rangos 333 a 352.2 °C, 1.51×10^{-5} a

$3.9 \times 10^{-3} \text{ \%/min}^3$ y 3.08×10^{-11} a $102.5 \times 10^{-11} \text{ \%/min}^{-2}\text{C}^{-3}$, respectivamente. Por otra parte, en el trabajo de Mureddu et al. (55) dichos indicadores fueron reportados para astillas de eucalipto, a una tasa de calentamiento de $30 \text{ }^\circ\text{C/min}$, con valores de $337.5 \text{ }^\circ\text{C}$, $36.1 \times 10^{-3} \text{ \%/min}^3$ y $7.37 \times 10^{-7} \text{ \%/min}^{-2}\text{C}^{-3}$ para T_p , D_i y S respectivamente. En la presente tesis los valores de T_p , D_i y S para el bagazo de *Lippia origanoides* se reportan en los rangos 286.5 a $303.33 \text{ }^\circ\text{C}$, 1.63×10^{-3} a $77.6 \times 10^{-3} \text{ \%/min}^3$ y 0.316×10^{-7} a $4.19 \times 10^{-7} \text{ \%/min}^{-2}\text{C}^{-3}$, respectivamente, lo que indica que esta biomasa tiene una mayor reactividad que las agujas de pino ya que esta última tiene mayores valores de T_p y valores de S mucho más bajos, mientras lo opuesto ocurre cuando se compara con las astillas de eucalipto, aunque estas presentan una T_p ligeramente más alta, también tienen una S mucho más altas, mostrando mayor actividad de combustión. Por su parte el valor de D_i del bagazo de *Lippia origanoides* está en la misma escala de magnitud que la presentada por las otras dos biomásas, indicando que las tres tienen un desempeño similar en la ignición.

Como se puede ver en la tabla 6, las muestras de tallos presentan las mayores temperaturas de ignición y las menores temperaturas pico y de quemado, lo cual indica que en esta biomasa el proceso de quemado se realiza con mayor velocidad y menor cantidad de componentes no quemados. También se observa que los valores de los índices de ignición (D_i) y S son mayores para las muestras de tallos, lo cual significa que la combustión de tallos de *Lippia origanoides* ocurre más activamente y con mayor liberación de volátiles, indicando un mejor desempeño.

También se encontró que las tasas de calentamiento muestran una relación lineal con los parámetros de la combustión calculados, las respectivas ecuaciones lineales y coeficientes de determinación son presentados en la tabla 7. El coeficiente de determinación (R^2) es un estadístico que indica que tan bien se ajusta una función a un conjunto de datos, el ajuste perfecto ocurre cuando es igual a 1; los valores de R^2 son superiores a 0.87 para los parámetros de combustión de las tres

muestras estudiadas, lo que indica un buen ajuste de la función lineal. Las ecuaciones presentadas son útiles para la estimación de los parámetros de la combustión a tasas de calentamiento diferentes a las presentadas en este documento.

Tabla 6

Parámetros de combustión para diferentes muestras de Lippia origanoides a diferentes tasas de calentamiento

Muestra	Tasa de Calentamiento	Parámetros de la Combustión				
		T_i [°C]	T_f [°C]	T_p [°C]	D_i [%/min ³]	S [% ² /min ² .°C ³]
Tallos	5 °C/min	242	577.7	286.5	2.50×10^{-3}	4.90×10^{-8}
	10°C/min	248	580.63	290.5	1.27×10^{-2}	1.39×10^{-7}
	15°C/min	256.38	603.87	296.03	3.44×10^{-2}	2.58×10^{-7}
	20°C/min	263.95	569.43	297.54	7.76×10^{-2}	4.19×10^{-7}
Hojas	5 °C/min	228.13	583.64	282.95	1.63×10^{-3}	3.16×10^{-8}
	10°C/min	233.33	604.73	294.83	8.26×10^{-3}	8.76×10^{-8}
	15°C/min	236.67	624.74	300	2.11×10^{-2}	1.61×10^{-7}
	20°C/min	240	630.03	303.33	4.31×10^{-2}	2.26×10^{-7}
Mezcla	5 °C/min	246.73	580.54	288.18	1.94×10^{-3}	3.66×10^{-8}
	10°C/min	247.62	589.85	295.45	1.01×10^{-2}	1.06×10^{-7}
	15°C/min	252.27	604.58	300.91	2.40×10^{-2}	1.81×10^{-7}
	20°C/min	256.81	608.71	300.91	6.17×10^{-2}	3.14×10^{-7}

Tabla 7

Ecuaciones lineales para los parámetros de la combustión y sus respectivos coeficientes de determinación.

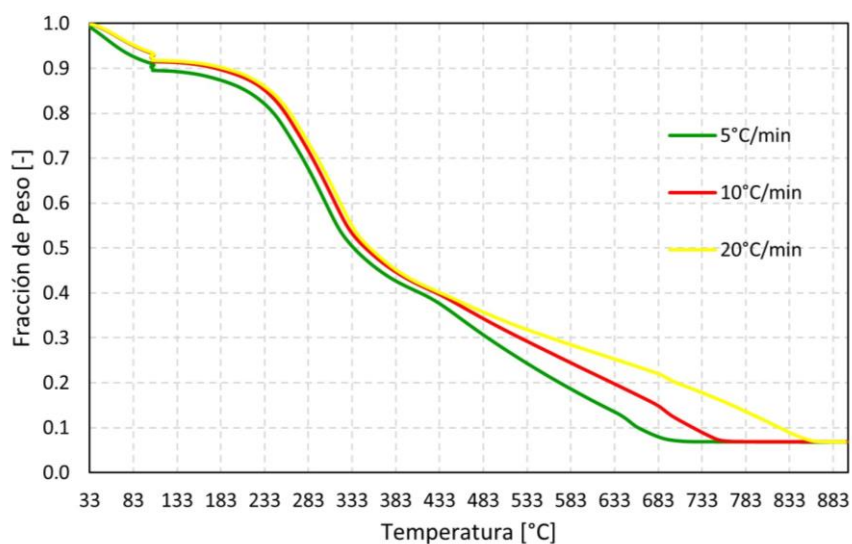
Parámetro de la Combustión		Muestra		
		Tallos	Hojas	Mezcla
T_i	Ecuación	$\beta = 1.4846T_i + 234.03$	$\beta = 0.7793T_i + 224.79$	$\beta = 0.6978T_i + 242.14$
	R ²	0.9959	0.9863	0.9372
T_f	Ecuación	$\beta = 2.9248T_f + 558.67$	$\beta = 3.1836T_f + 570.99$	$\beta = 1.9848T_f + 571.11$
	R ²	0.9331	0.9464	0.9618
T_p	Ecuación	$\beta = 0.7727T_p + 282.98$	$\beta = 1.3262T_p + 278.70$	$\beta = 0.873T_p + 285.45$
	R ²	0.9601	0.9187	0.8728
D_i	Ecuación	$\beta = 0.0049D_i - 0.0299$	$\beta = 0.0027D_i - 0.0158$	$\beta = 0.0039D_i - 0.0239$
	R ²	0.9171	0.9403	0.8884
S	Ecuación	$\beta = 2 \times 10^{-8}S - 7 \times 10^{-8}$	$\beta = 1 \times 10^{-8}S - 4 \times 10^{-8}$	$\beta = 2 \times 10^{-8}S - 7 \times 10^{-8}$
	R ²	0.994	0.9975	0.9732

La figura 12 muestra los perfiles TG y DTG de la muestra de hojas en atmósfera de nitrógeno. Los perfiles de las muestras de tallos y mezcla presentaron desempeños similares, excepto por la parte final de las curvas de tallos a 5 y 20 °C/min, lo cual es debido a errores de

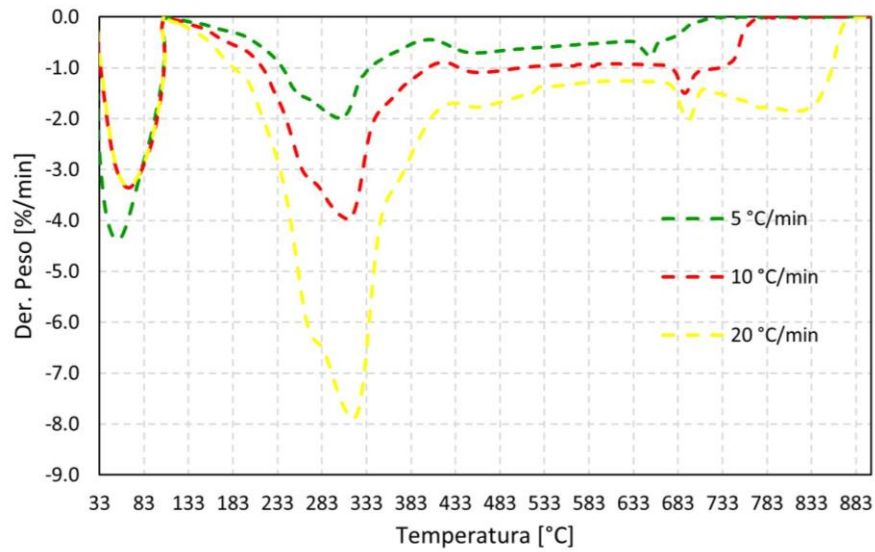
medición, razón por la cual ese fragmento no fue considerado para los análisis. En el apéndice B se pueden observar los diagramas TG y DTG en N₂ de todas las muestras estudiadas. La mayor descomposición ocurre entre 200 y 350 °C, lo cual corresponde a la primera parte de la etapa de pirólisis. Se ha encontrado que la hemicelulosa se descompone entre 197 y 327 °C y la celulosa entre 277 y 427 °C (112); por lo que la pirólisis puede atribuirse principalmente a la descomposición de la hemicelulosa y celulosa.

Figura 12

Perfiles de descomposición térmica de muestras de tallos de Lippia organoides en atmósfera de nitrógeno y diferentes velocidades de calentamiento. a) Curvas TG y b) Curvas DTG



a)



b)

Para la comparación de datos experimentales con los resultados del subsecuente análisis cinético, los datos provenientes de los análisis termogravimétricos (TG y DTG) fueron normalizados siguiendo las ecuaciones 7 y 8:

$$W = \frac{m}{m_0} \quad (7)$$

$$\frac{dW}{dt} = \frac{dm}{dt * m_0} \quad (8)$$

Donde m es la masa de combustible en un momento determinado, m_0 es la masa inicial y t es el tiempo. El grado de conversión experimental α_{exp} y la tasa de conversión experimental $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{exp}$ fueron calculados por medio de las ecuaciones 9 y 10, respectivamente:

$$\alpha_{exp} = \frac{W_o - W}{W_o - W_f} \quad (9)$$

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{exp} = -\frac{dW}{dt} \left(\frac{1}{W_o - W_f}\right) \quad (10)$$

Donde los subíndices o y f indican los valores al inicio y al final del análisis, respectivamente

3.3 Análisis cinético

La tasa a la cual ocurre el proceso de descomposición térmica de muestras sólidas se puede parametrizar en términos de tres variables principales: temperatura T , grado de conversión α y presión P , así:

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha)k(T)h(P) \quad (11)$$

La dependencia de la presión $h(P)$ se suele ignorar en la mayoría de los métodos cinéticos computacionales, por lo que, si se supone una única reacción, la tasa de conversión se puede describir como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha)k(T) \quad (12)$$

Donde $f(\alpha)$ es conocida como función de descomposición o modelo de reacción y $k(T)$ como constante de velocidad. Esta última se puede describir por medio de la ecuación de Arrhenius, por lo que la ecuación toma la forma:

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha) A \exp\left(-\frac{E_a}{R_u T}\right) \quad (13)$$

Donde A es el factor pre-exponencial, E_a la energía de activación, R_u la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta. Esta ecuación no tiene solución analítica por lo que para determinar los factores $f(\alpha)$, E_a y A , conocidos como el triplete cinético, se han desarrollado varios métodos que se pueden clasificar en modelos de ajuste e isoconversionales; en los primeros

suponen una forma de $f(\alpha)$ definida de antemano, mientras en los segundos se seleccionan datos con el mismo valor de α , de manera que $f(\alpha)$ es constante, y A y E_a son independientes de su forma, permitiendo evaluar la ecuación de Arrhenius sin elegir el orden de la reacción. Los métodos de ajuste se han utilizado ampliamente en reacciones en estado sólido debido a su capacidad para determinar directamente los parámetros cinéticos a partir de datos TG a una sola velocidad de calentamiento. No obstante, según la Confederación Internacional de Análisis Térmico y Calorimetría (ICTAC), los métodos que usan programas de múltiples tasas de calentamiento son recomendados para el cálculo de parámetros cinéticos confiables, mientras que deben evitarse los métodos que utilizan un programa de velocidad de calentamiento único (113), además estos métodos presentan varios problemas, entre ellos su incapacidad para determinar de forma única el modelo de reacción (114); razones por las cuales, para el estudio del bagazo de *Lippia origanoides*, suponiendo una reacción, se utilizaron métodos isoconversionales (Friedman y Kissinger) . No obstante, como un aporte extra a este proyecto, también se utilizó el método de ajuste de Coats–Redfern para estudiar la descomposición del fique, que es otra biomasa de gran importancia para Colombia al ser su principal productor; dicho estudio fue reportado en el artículo presentado en la referencia (115) de este libro.

Para la validación de estos modelos, Los datos de conversión experimentales se comparan con los teóricos, obtenidos del modelado cinético, y la calidad de su ajuste fue evaluada por medio del porcentaje de desviación promedio (AVP) propuesto por Orfao et al. (116):

$$AVP = 100 \sqrt{\frac{SS}{N}} \quad (14)$$

$$SS = \sum_{i=0}^N [(\alpha)_{i,exp} - (\alpha)_{i,teo}]^2 \quad (15)$$

Donde $(\alpha)_{exp}$ es la conversión experimental, $(\alpha)_{teo}$ es la conversión teórica, determinada a partir de la ecuación (13) y el triplete cinético calculado a partir de los modelos cinéticos, y N es el número de datos experimentales TG.

Se puede lograr mayor precisión al considerar varias reacciones en los procesos de descomposición térmica y oxidación, un método para ello es el denominado “Esquema de Reacciones Paralelas Independientes” (IPRS). En dicho método el fenómeno se describe por medio de reacciones independientes para cada componente del combustible de acuerdo con la ecuación 16:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \sum_{j=1}^m F_i \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_i = F_1 \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_1 + F_2 \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_2 + \dots etc = F_1(1 - \alpha_1)^{n_1} A_1 \exp\left(\frac{-E_{a1}}{R_u T}\right) + F_2(1 - \alpha_2)^{n_2} A_2 \exp\left(\frac{-E_{a2}}{R_u T}\right) + \dots etc \quad (16)$$

Donde F es la fracción volatilizada asociada con la reacción, m es el número de reacción considerada y n es el orden de la reacción. El grado de conversión se determina aplicando el método Runge-Kutta para cada reacción (ecuaciones 17 a 21):

$$\alpha_{i+1} = \alpha_i + \left(\frac{K_1 + K_2 + K_3 + K_4}{6} \right) \quad (17)$$

$$K_1 = h(1 - \alpha_i)^n A e^{-E_a/R_u(T_0 + \beta t_i)} \quad (18)$$

$$K_2 = h \left(1 - \left[\alpha_i + \frac{h}{2} K_1 \right] \right)^n A e^{-E_a/R_u(T_0 + \beta[t_i + h/2])} \quad (19)$$

$$K_3 = h \left(1 - \left[\alpha_i + \frac{h}{2} K_2 \right] \right)^n A e^{-E_a/R_u(T_0 + \beta[t_i + h/2])} \quad (20)$$

$$K_4 = h(1 - [\alpha_i + hK_3])^n A e^{-E_a/R_u(T_0 + \beta[t_i + h])} \quad (21)$$

Donde h es el paso de tiempo, β es la tasa de calentamiento, T_o es la temperatura inicial y t es el tiempo. El ajuste entre valores teóricos y experimentales de $\frac{d\alpha}{dt}$ se puede evaluar por medio de la desviación promedio ($Fit\%$), definida en las ecuaciones 22 y 23 (6):

$$Fit\% (\%) = \left[\frac{\sqrt{OF/N}}{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{exp,max}} \right] \cdot 100 \quad (22)$$

$$OF = \sum_{i=0}^N \left[\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{i,exp} - \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{i,teo} \right]^2 \quad (23)$$

Donde N es el número puntos experimentales y $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{exp,max}$ es la máxima tasa de conversión experimental.

A partir de los análisis presentados en este libro se publicaron dos artículos en revistas científicas, los cuales son presentados en las referencias (117) y (118) de este libro.

3.3.1 Modelo de Friedman

Es uno de los métodos más comunes para resolver la ecuación 13 se utilizan logaritmos naturales, obteniendo a la ecuación:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln A + \ln f(\alpha) - \frac{E_a}{RT} \quad (24)$$

Posteriormente, para cada valor de α , se grafica $\ln(d\alpha/dt)$ vs $1/T$ en diferentes rampas de calentamiento (β); de modo que se obtiene una recta con pendiente $-\frac{E_a}{R}$, lo cual permite

determinar el valor de energía de activación. Para determinar el modelo de reacción $f(\alpha)$ la ICTAC recomienda el uso de las gráficas “*master plots*” (113,119). Para ello, las curvas $\frac{g(\alpha)}{g(0.5)}$ vs α de los modelos de reacción presentados en la tabla 8 son graficadas y comparadas con valores experimentales obtenidos de la ecuación 25. Allí $g(\alpha)$ hace referencia a la forma integral de la función de descomposición como función del grado de conversión y $g(0.5)$ hace referencia a la misma función a un valor de descomposición del 50%.

$$\frac{g(\alpha)}{g(0.5)} = \frac{\frac{E_a A}{\beta R_u} p(x)}{\frac{E_a A}{\beta R_u} p(x_{0.5})} = \frac{p(x)}{p(x_{0.5})} \quad (25)$$

Donde $x = E_a/R_u T$, y $p(x)$ es una función que puede definirse *por medio de* la aproximación de Pérez-Maqueda y Criado (120):

$$p(x) = \left(\frac{e^{-x}}{x} \right) \left(\frac{x^7 + 70x^6 + 1886x^5 + 24920x^4 + 170136x^3 + 577584x^2 + 844560x + 35120}{x^8 + 72x^7 + 2024x^6 + 28560x^5 + 216720x^4 + 880320x^3 + 1794240x^2 + 1572480x + 403200} \right) \quad (26)$$

Para determinar el factor pre-exponencial A se re-escribe la ecuación (24) de la siguiente manera:

$$\ln \left[\frac{\frac{d\alpha}{dt}}{f(\alpha)} \right] = \ln A - \frac{E_a}{R_u T} \quad (27)$$

Y se grafica la recta $\ln \left[\left(\frac{d\alpha}{dt} \right) / f(\alpha) \right]$ vs $1/T$, de modo que el corte con el eje y da el valor de

$\ln A$ y la pendiente la E_a/R_u , lo cual permite la determinación del factor pre-exponencial.

Tabla 8

Forma integral y diferencial de varios modelos de reacción para la cinética de fase sólida. Los superíndices a y b hacen referencia a las formas diferencial e integral de las ecuaciones, respectivamente

Modelo de Reacción	Código	$f(\alpha)^a$	$g(\alpha)^b$
Ley de Potencia	P1	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
Ley de Potencia	P2	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
Ley de Potencia	P3	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
Reacción controlada por límite de fase (área de contratación)	R2	$2(1 - \alpha)^{1/2}$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]$
Reacción controlada por límite de fase (volumen de contracción)	R3	$3(1 - \alpha)^{2/3}$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$
Avrami Erofe'ev (m=2)	A2	$2(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
Avrami Erofe'ev (m=3)	A3	$3(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/3}$
Avrami Erofe'ev (m=4)	A4	$4(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/4}$
Primer orden	F1	$(1 - \alpha)$	$-\ln(1 - \alpha)$
Orden n	Fn	$(1 - \alpha)^n$	$[1 - (1 - \alpha)^{1-n}] / (1 - n)$
Difusión unidimensional	D1	$\frac{1}{2\alpha}$	α^2
Difusión bidimensional	D2	$[- \ln(1 - \alpha)]^{-1}$	$(1 - \alpha)\ln(1 - \alpha) + \alpha$
Difusión tridimensional	D3	$(3/2)(1 - \alpha)^{2/3}[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$

^a Forma diferencial, ^b Forma integral

Nota. Adaptado de: Rueda-Ordoñez (6)

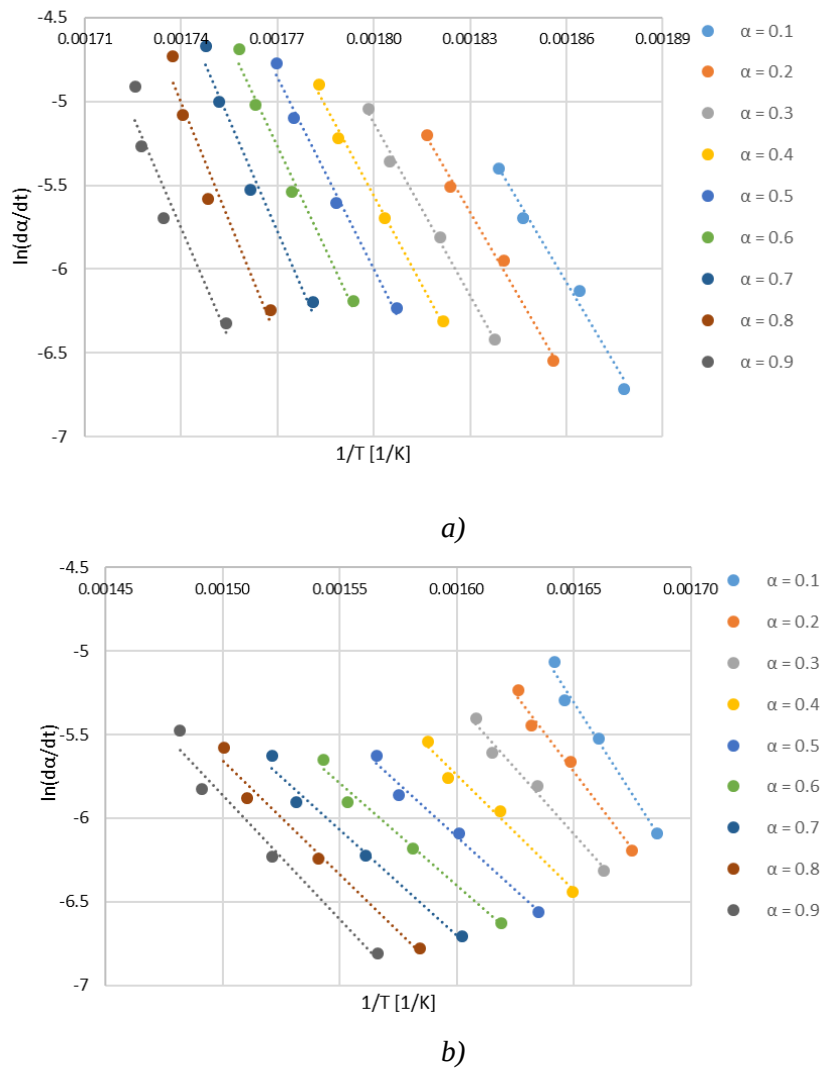
El análisis recién descrito fue aplicado a las curvas termogravimétricas en atmósfera oxidante de las muestras de tallos, hojas y mezcla de hojas y tallos de *Lippia origanoides*. La figura 13 muestra las gráficas $\ln(da/dt)$ vs $1/T$ utilizadas en el método de Friedman para las etapas pirólisis, transición y combustión del *char* en las muestras de tallos descritas en la sección 3.2; estas gráficas presentan comportamientos similares en las otras dos muestras. Según el método, cuando α es constante los valores en la gráfica se relacionan por medio de una recta cuya pendiente está asociada a la energía de activación; la precisión del método es verificada por el coeficiente de determinación (R^2) de las líneas $\ln(da/dt)$ vs $1/T$ presentadas en la tabla 9. Para las muestras de tallos, se obtuvieron valores de R^2 entre 0.9 y 0.99, lo cual indica que todos los puntos están correctamente ajustados y que el método es adecuado para determinar la energía de activación (55). Para las muestras de hojas se obtuvo un buen ajuste en la etapa de pirólisis (R^2 por encima de 0.9) pero no en la transición y combustión del *char*. Esto se puede explicar debido a la inestabilidad térmica causada por las altas tasas de calentamiento empleadas que pueden llevar a imprecisiones en el método; sin embargo la mayor parte de los valores R^2 están cerca de 0.9, por lo que se decidió continuar con el análisis y evaluar los resultados por medio de la comparación de datos de conversión teóricos y experimentales. Este último comportamiento también fue observado en las fases de transición y combustión del *char*, así como en una pequeña parte de la pirólisis, en las muestras de mezcla.

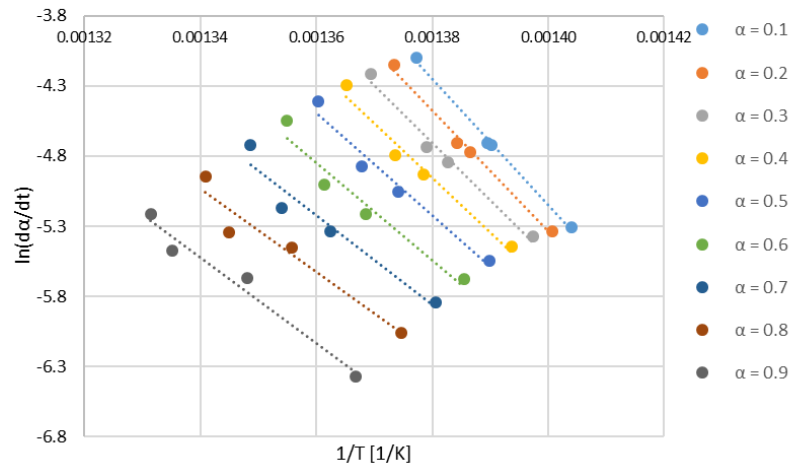
La figura 14 muestra los valores de E_a obtenidos para las muestras de tallos. Las curvas E_a para las otras muestras presentaron comportamientos similares. Como se puede observar, hay una variación importante de la energía de activación con la conversión, lo cual indica que el proceso no está dominado por una única reacción de un solo paso y por lo tanto se podrían lograr resultados más detallados usando un modelo que considere varias reacciones. Sin embargo, los resultados

presentados son parámetros de ajuste útiles para simular la descomposición térmica y oxidación en las principales etapas del proceso de combustión.

Figura 13

Cálculo de la energía de activación por medio del método Friedman para la descomposición de muestras de tallos en atmósfera oxidante. Se presentan gráficas para las etapas: a) pirólisis, b) transición y c) combustión del char





c)

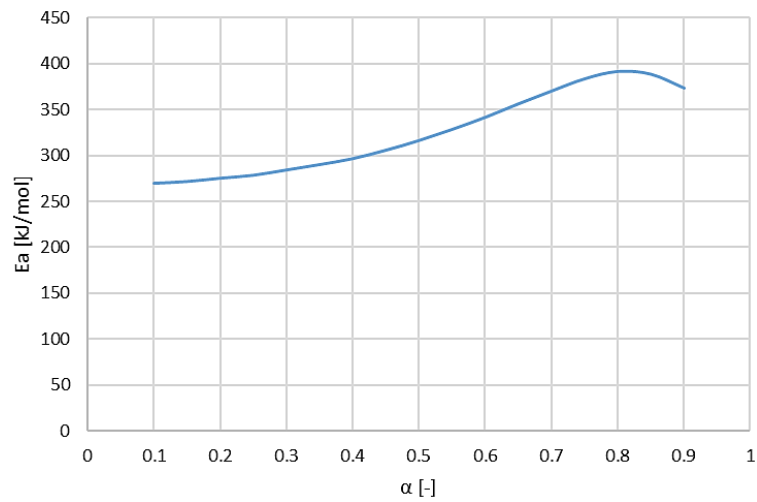
Tabla 9

Coefficientes de determinación del método de Friedman para las etapas de combustión de las tres muestras estudiadas en atmósfera oxidante

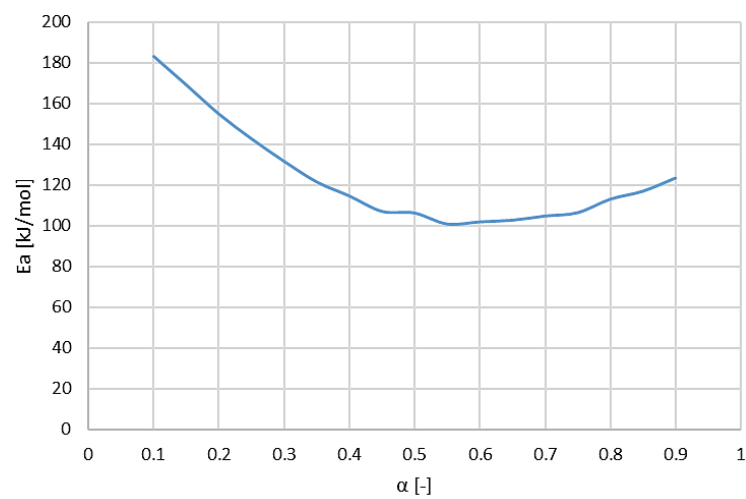
		Grado de conversión α								
		0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
Tallos	R ² Pirólisis	0.9862	0.9929	0.9954	0.9947	0.9905	0.9838	0.9731	0.9519	0.9222
	R ² Transición	0.9847	0.9868	0.9854	0.9831	0.9841	0.9844	0.9829	0.9813	0.9724
	R ² Comb. char	0.9972	0.9924	0.9842	0.9737	0.9644	0.9479	0.9360	0.9315	0.9697
Hojas	R ² Pirólisis	0.9741	0.9671	0.9648	0.9640	0.9618	0.9568	0.9489	0.9379	0.9277
	R ² Transición	0.8853	0.8328	0.7867	0.7612	0.8192	0.8852	0.9062	0.9194	0.9060
	R ² Comb. char	0.7912	0.7448	0.7030	0.6585	0.6009	0.5293	0.4755	0.5006	0.5673
Mezcla	R ² Pirólisis	0.8835	0.9042	0.9184	0.9231	0.9196	0.9079	0.8840	0.8552	0.8230
	R ² Transición	0.8054	0.7960	0.8087	0.8134	0.8296	0.8730	0.9142	0.9413	0.9551
	R ² Comb. char	0.1848	0.2430	0.4363	0.6313	0.7055	0.7561	0.7926	0.7825	0.8652

Figura 14

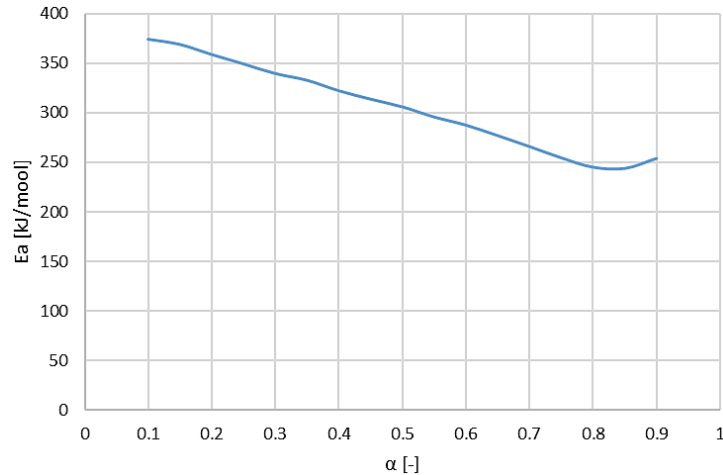
Energía de activación como función del grado de conversión obtenida para las muestras de tallos en atmósfera oxidante por el método de Friedman en las etapas de: a) pirólisis, b) transición y combustión del char



a)



b)



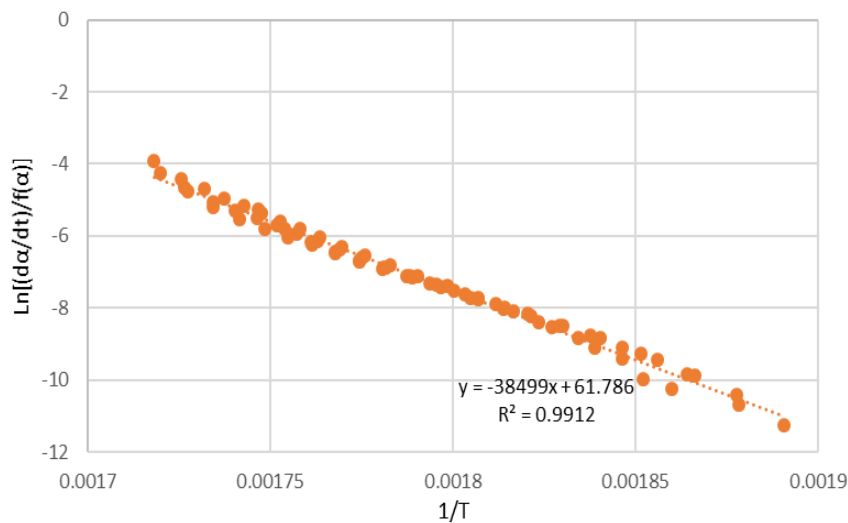
c)

Los factores pre-exponenciales fueron determinados por medio de las rectas $\ln[(d\alpha/dt)/f(\alpha)]$ vs $1/T$ (ecuación 27) para los datos de todas las velocidades de calentamiento. El valor de $d\alpha/dt$ fue hallado a partir del análisis de datos experimentales, mientras que el modelo de reacción $f(\alpha)$ fue obtenido mediante el método de *masters plots*. Para las muestras de tallos, dichas rectas presentaron una pequeña dispersión con valores de R^2 de 0.9912, 0.9282 y 0.9118 en las etapas de pirólisis, transición y combustión del *char* respectivamente. Por otra parte, las muestras de hojas mostraron valores de R^2 de 0.9861, 0.8816 y 0.7014, y las muestras de mezcla valores de 0.9805, 0.9136 y 0.7690, para las etapas de pirólisis, transición y combustión del *char*, respectivamente. Lo que indica que en el caso de estos últimos dos tipos de muestras hay una pequeña dispersión al inicio del proceso que aumenta en la última etapa. Esto puede deberse a que el método no es adecuado para la etapa de la combustión del *char* de las muestras de hojas y mezcla a velocidades de calentamiento superiores a los $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Por medio del punto de corte con el eje y se obtuvo el valor de $\ln A$ y con la pendiente se obtuvo el valor de E_a/R_u , lo cual permitió el cálculo de A y recálculo de E_a ; los valores de E_a aquí obtenidos son muy similares a los valores promedio de las gráficas de

las curvas E_a vs α , con diferencias menores a 3%, excepto por la etapa de la combustión del *char* de hojas y mezcla, que presentaron diferencias del orden del 10%. Como muestra de este proceso en la figura 15 se presenta la gráfica $\ln[(d\alpha/dt)/f(\alpha)]$ vs $1/T$ para las muestras de tallos. En la tabla 10 se presentan los tripletes cinéticos calculados para todas las etapas y muestras analizadas.

Figura 15

Gráfica $\ln[(d\alpha/dt)/f(\alpha)]$ vs $1/T$ obtenida por el método de Friedman para las muestras de tallos



Posteriormente se realizó la evaluación de los resultados por medio de la comparación de los valores de conversión teórica y experimental. Como muestra de ello en la figura 16 se presentan las curvas de comparación para la etapa de pirólisis de las muestras de tallos, en el apéndice c se presentan las curvas de comparación en las tres etapas estudiadas para todas las muestras. Para evaluar el ajuste se calcularon los porcentajes de desviación promedio (AVP) en las tres etapas analizadas, los cuales se presentan en la tabla 11. Estos valores fueron inferiores al 4% para todos los resultados de las muestras de tallos y para los resultados de las otras dos muestras en la etapa de pirólisis, lo cual indica que pueden utilizarse con éxito en esos casos. Los resultados para la

etapa de transición de las muestras de hojas y mezcla también fueron bajos (inferiores al 5%), indicando que también son resultados adecuados para el modelado. Por el contrario, en la etapa de combustión del *char* para las muestras de hojas y mezcla no se obtuvieron valores de AVP bajos, salvo para las velocidades de 20 °C/min en las hojas y 15 °C/min en la mezcla, lo que indica que el método no es adecuado para simular esta etapa del proceso de dichas dos muestras. Las gráficas del apéndice c están en concordancia con los valores de la tabla 11, se observa un buen ajuste de todas las curvas, excepto para las de hojas y mezcla en la etapa final de la combustión.

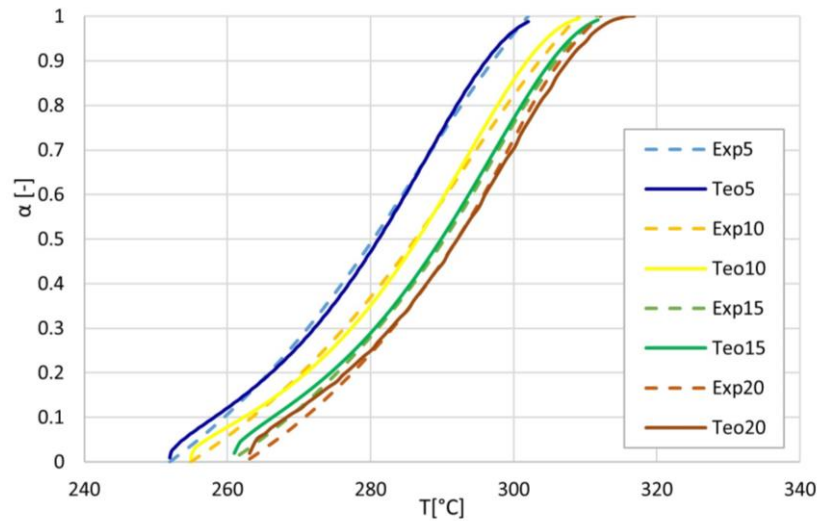
Tabla 10

Energías de activación E_a , factores pre-exponenciales A y modelos de reacción $f(\alpha)$ obtenidos por el método de Friedman para muestras en atmósfera oxidante

Muestra	Parámetro cinético	Pirólisis	Transición	Comb. del <i>char</i>
Tallos	E_a [kJ/mol]	320.1	131.85	306.23
	A [1/s]	6.81×10^{26}	1.45×10^8	1.59×10^{20}
	$f(\alpha)$	D3	D2	F1.2
Hojas	E_a [kJ/mol]	205.29	85.46	677.67
	A [1/s]	1.12×10^{16}	1.17×10^4	8.77×10^{46}
	$f(\alpha)$	D3	D2	F1
Mezcla	E_a [kJ/mol]	261.83	164.64	337.71
	A [1/s]	1.47×10^{21}	2.87×10^{10}	3.03×10^{22}
	$f(\alpha)$	D3	D3	F1.5

Figura 16

Curvas de conversión teórica y experimental de la etapa de pirólisis para las muestras de tallos en atmósfera oxidante obtenidas por el método Friedman



El método de Friedman también fue utilizado para modelar las curvas de descomposición en atmósfera inerte (nitrógeno) en la etapa de pirólisis. Para ello, siguiendo la metodología planteada por Mochidzuki et al. (121), las curvas de descomposición fueron divididas en dos zonas asociadas con las fases inicial y final del proceso, como se puede observar en la figura 17; de manera que se determinó el triplete cinético de forma independiente en cada zona. Cada una de estas zonas se identifica por un valor diferente de pendiente en la gráfica, la transición entre ellas queda definida por el cambio abrupto en el valor de la pendiente.

La figura 18 presenta las curvas $\ln(d\alpha/dt)$ vs $1/T$ para las muestras de hojas en las zonas 1 y 2; las curvas de las otras muestras mostraron comportamientos similares. Se obtuvieron valores de R^2 entre los 0.9 y 0.99 para todas las muestras en la zona 1, lo que quiere decir que los puntos

están bien ajustados y que el modelo es capaz de determinar el valor de Energía de activación (55).

En la zona 2 se obtuvieron valores cercanos a los 0.9, lo que indica que, aunque con una pequeña disminución en la precisión, el método aún es adecuado en esa zona.

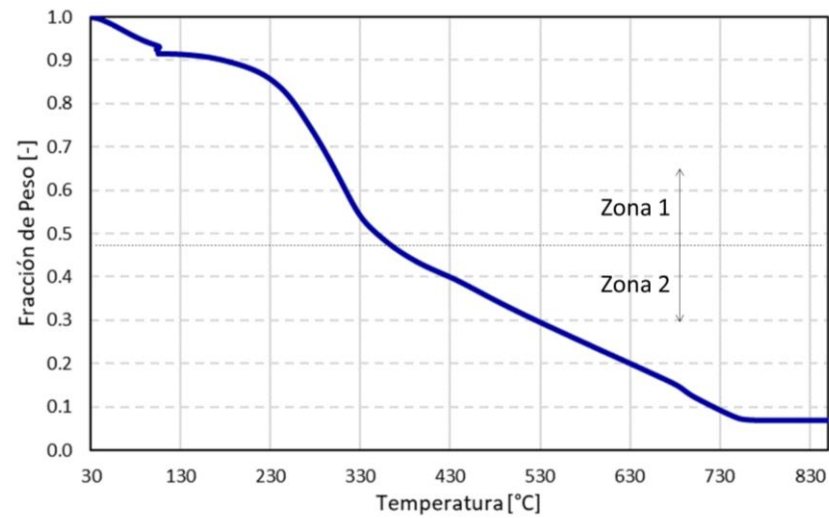
Tabla 11

Porcentaje de desviación promedio (AVP) de las curvas de conversión de las tres muestras en atmósfera oxidante por el método Friedman

Muestra	Tasa de Cal.	Pirólisis	Transición	Comb. del Char
Tallos	5°C/min	1.63	3.36	2.10
	10°C/min	1.92	2.62	2.41
	15°C/min	1.62	3.18	3.58
	20°C/min	2.20	2.11	3.91
Hojas	5°C/min	1.64	4.04	12.39
	10°C/min	2.85	3.47	7.45
	15°C/min	2.61	4.12	15.21
	20°C/min	2.50	3.60	1.45
Mezcla	5°C/min	2.62	3.30	7.07
	10°C/min	2.44	4.38	5.51
	15°C/min	3.22	4.87	1.69
	20°C/min	3.37	3.27	7.47

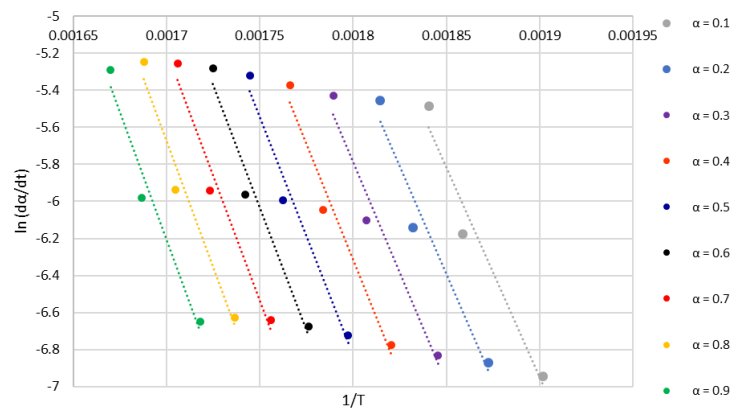
Figura 17

División de las curvas de descomposición en atmósfera inerte para el análisis cinético de las mismas

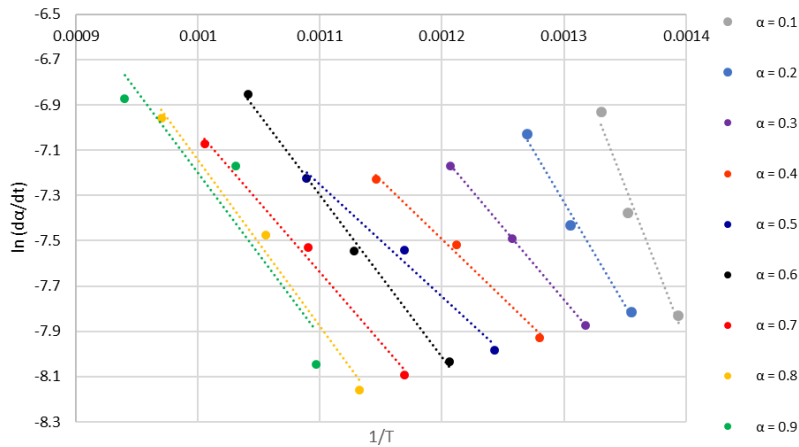
**Figura 18**

Cálculo de la energía de activación en la pirólisis de la muestra de hojas en atmósfera inerte:

a) zona 1 and b) zona 2



a)



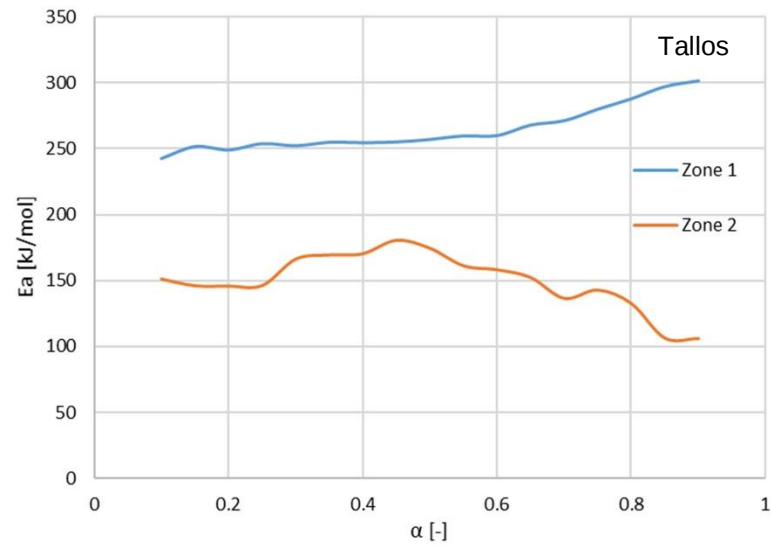
b)

La figura 19 presenta los resultados de la energía de activación obtenidos para las tres muestras para grados de conversión desde 0.1 hasta 0.9. Como se puede ver, hay una variación mayor al 30% en la zona 2, lo cual indica que el proceso no está dominado por una reacción de un solo paso en su parte final y se pueden obtener resultados más precisos empleando el esquema de reacciones paralelas (113). En la zona 1 E_a cambia menos del 30%, por lo que con la suposición de una reacción simple se logra una descripción adecuada de la primera fase del proceso.

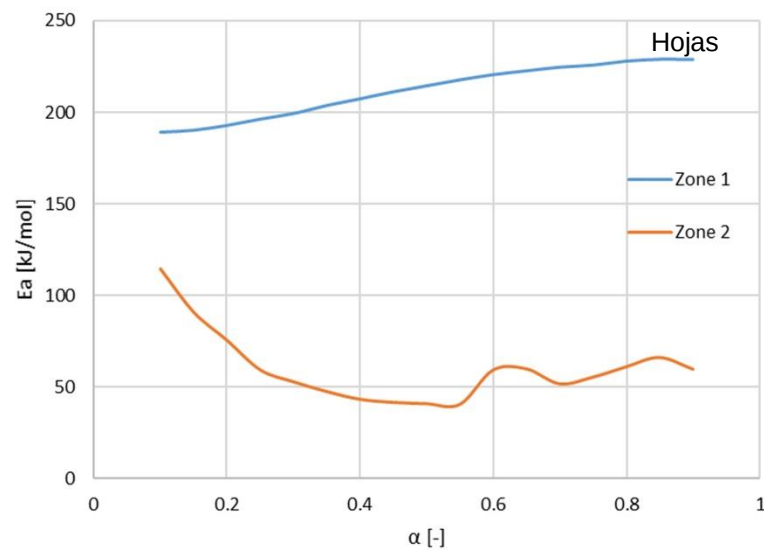
El mismo análisis realizado con los datos de atmósfera oxidante fue utilizado para los datos de atmósfera inerte, los resultados respectivos son reportados en la tabla 12. Se observa una pequeña dispersión de la curva $\ln[(da/dt)/f(\alpha)]$ vs $1/T$ (utilizada para el cálculo de A), representada por altos valores de R^2 . Los valores promedio de la energía de activación aquí calculados son muy similares a los valores medios de las curvas E_a vs α , con variaciones inferiores al 2%, con excepción de la zona 2 de tallos y la zona 1 de muestras de mezcla, cuyas diferencias fueron del 10 y 9% aproximadamente.

Figura 19

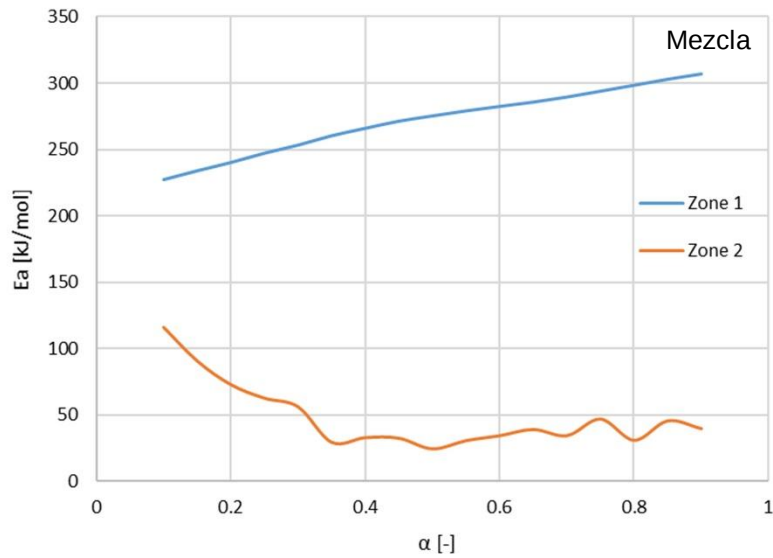
Energía de activación como función del grado de conversión para la pirólisis de las muestras de: a) tallos, b) hojas y c) mezcla, en atmósfera inerte



a)



b)



c)

Tabla 12

Energías de activación (E_a), factores pre-exponenciales (A), modelos de reacción ($f(\alpha)$) y coeficientes de determinación de las gráficas $\ln[(da/dt)/f(\alpha)]$ vs $1/T$ (R^2), obtenidos del modelo de Friedman aplicado a las muestras en atmósfera inerte.

	Tallos		Hojas		Mezcla	
	Zona 1	Zona 2	Zona 1	Zona 2	Zona 1	Zona 2
E_a [kJ/mol]	262.31	158.72	207.36	70.22	247.46	61.82
A [1/s]	5.07E+20	8.04E+08	8.05E+15	7.06E+00	3.95E+19	2.35E+00
$f(\alpha)$	D3	D2	D3	D2	D3	D2
R^2	0.98	0.98	0.98	0.94	0.97	0.89

Al igual que con los resultados del análisis en atmósfera oxidante, la evaluación de estos resultados fue llevada a cabo por medio de la comparación de los datos de descomposición teóricos y experimentales utilizando porcentajes de desviación promedio (*AVP*), los cuales se presentan en la tabla 13. Dichos valores fueron menores a 4% para los resultados de tallos y hojas, lo cual indica que ellos pueden usarse para modelar el proceso con precisión. Los valores de *AVP* para la mezcla fueron inferiores a 4% con excepción de los obtenidos para una velocidad de 5°C/min en la zona 1 y 10 y 20 °C/min en la zona 2; sin embargo continúan siendo valores bajos por lo que también pueden utilizarse, pero con mayor precaución. Los resultados presentados son similares a los reportados para otras biomásas residuales analizadas por el mismo método, como se puede observar en el trabajo de Rueda-Ordoñez (6).

Tabla 13

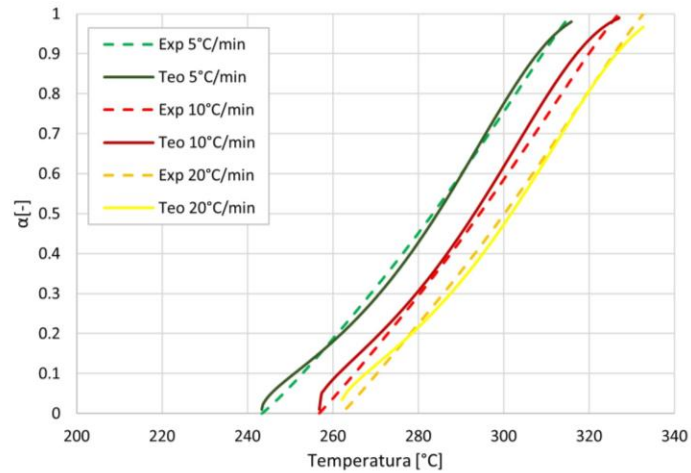
Valores de AVP de las curvas de conversión obtenidas por medio del método de Friedman para muestras en atmósfera inerte.

Tasa de calentamiento	Tallos		Hojas		Mezcla	
	Zona 1	Zona 2	Zona 1	Zona 2	Zona 1	Zona 2
5°C/min	1.72	2.79	1.90	3.16	4.46	3.54
10°C/min	3.99	2.23	3.28	1.91	2.96	6.74
20°C/min	1.77	3.16	2.05	3.87	1.93	5.24

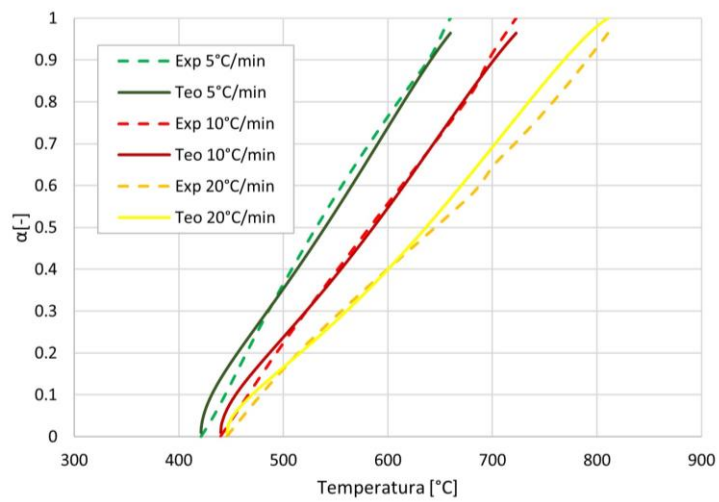
Como muestra de la comparación entre datos teóricos y experimentales, en la figura 20 se presentan las curvas conversión vs temperatura de las muestras de hojas; en el apéndice d se presentan las curvas comparativas de las demás muestras.

Figura 20

Curvas de conversión teórica y experimental de muestras de hojas en atmósfera inerte: a) zona 1 and b) zona 2



a)



b)

3.3.2 Modelo de Kissinger

Este es un método que ha sido utilizado con éxito en este tipo de aplicaciones, inclusive ha llegado a considerarse como el mejor método por algunos autores (122). Está basado en la derivación de la ecuación 13:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = - \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_p [f'(\alpha)_p] + f(\alpha)_p \frac{E_a}{R_u T_p^2} \frac{dT}{dt} = 0 \quad (28)$$

Donde $f'(\alpha) = df(\alpha)/d\alpha$ y p significa el valor en el pico de la gráfica de termogravimetría diferencial. Reemplazando por definición $\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_p = f(\alpha)_p A e^{-\frac{E_a}{RT}}$ y simplificando:

$$\frac{\beta}{T_p^2} = - \left(\frac{AR}{E_a} \right) (f'(\alpha)) e^{\frac{-E_a}{R_u T_p}} \quad (29)$$

La cual se linealiza llegando a la ecuación:

$$\ln \left(\frac{\beta}{T_p^2} \right) = \ln \left(- \frac{AR_u}{E_a} f'(\alpha_p) \right) - \frac{E_a}{R_u T_p} \quad (30)$$

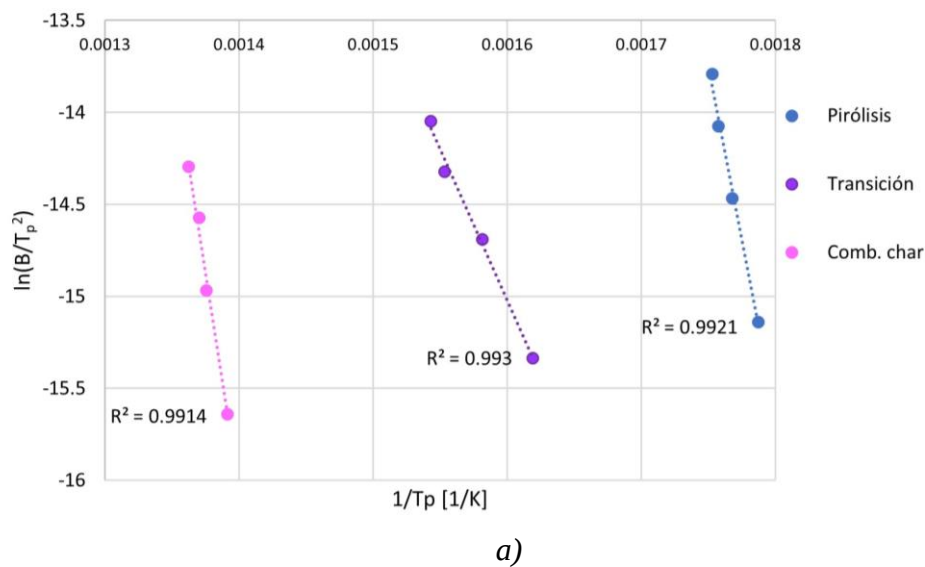
A partir de la cual se graficó la recta $\ln \left(\frac{\beta}{T_p^2} \right)$ vs $1/T_p$ para todas las velocidades de calentamiento (5, 10, 15 y 20 °C/min) de las tres muestras en atmósfera oxidante, de manera que de la pendiente se obtuvo la energía de activación y del punto de corte con el eje y el factor pre-exponencial. En este método se supone que la intersección con el eje y de la recta $\ln(\beta/T_p^2)$ vs $1/T_p$ es independiente de la tasa de calentamiento β , lo cual no se cumple generalmente porque α_p depende de β , sin embargo algunos estudios muestran que ese error no excede el 5% siempre y

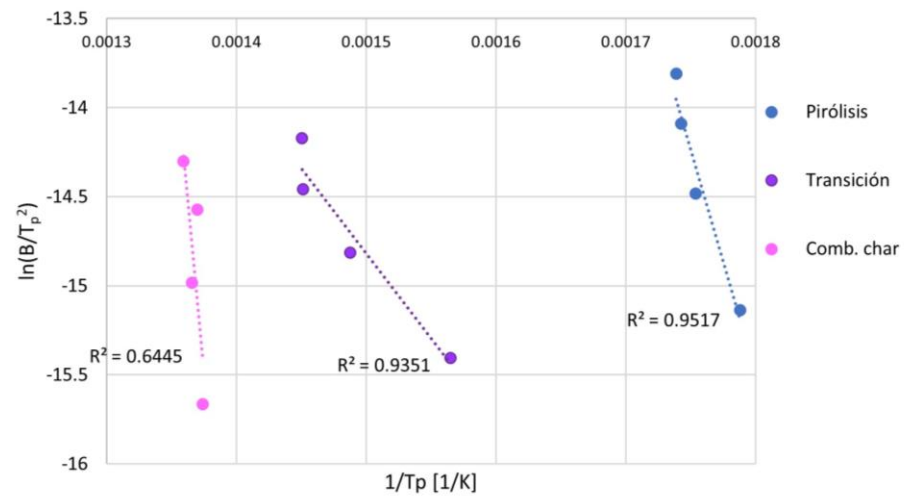
cuando $E_a/RT > 10$ (123). Al igual que en el método de Friedman, la determinación del modelo de reacción $f(\alpha)$ se utilizaron “*master plots*” como se explica el inicio de la sección 3 de este libro.

En la figura 21 se presenta la gráfica $\ln(\beta/T_p^2)$ vs $1/T_p$ utilizada en el método para las tres etapas mencionadas. Con el modelo de Kissinger, se obtuvieron valores de R^2 entre 0.9 y 0.99, excepto para la etapa de combustión del *char* de hojas y mezcla, lo cual significa que el método es adecuado para obtener la energía de activación en todo el proceso para las muestras de tallos y casi todo el proceso para las otras dos muestras. La última etapa de la combustión de hojas y mezcla se ve afectada por la alta tasa de calentamiento por lo que el método no se recomienda en esos casos. Tanto E_a como A fueron obtenidos de las curvas $\ln(\beta/T_p^2)$ vs $1/T_p$, sus valores se reportan en la tabla 14.

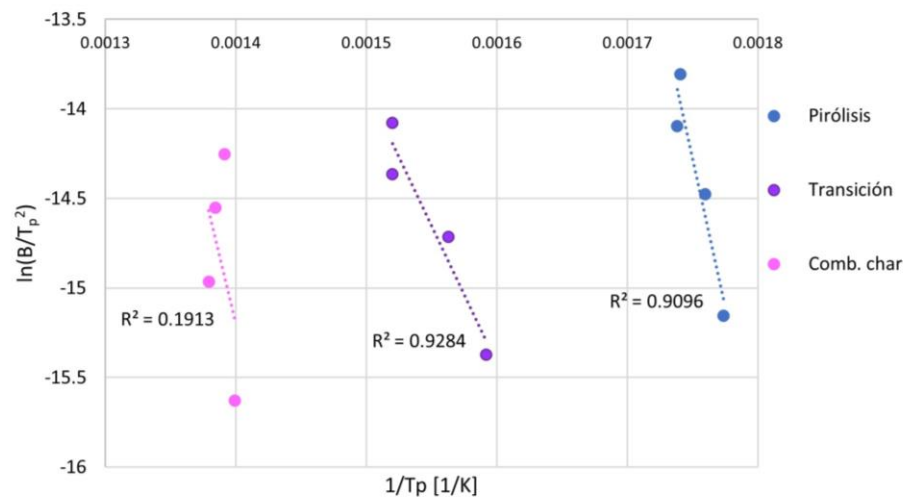
Figura 21

Cálculo de la energía de activación por el método de Kissinger para las muestras de: a) tallos, b) hojas y c) mezcla, en atmósfera oxidante





b)



c)

Tabla 14

Energías de activación E_a , factores pre-exponenciales A y modelos de reacción $f(\alpha)$ obtenidos por el método de Kissinger

Muestra	Parámetro	Kissinger		
		Pirólisis	Transición	Comb. <i>char</i>
Tallos	E_a [kJ/mol]	314.95	136.02	393.37
	A [1/s]	2.37×10^{26}	8.60×10^7	2.77×10^{26}
	$f(\alpha)$	D3	D4	F1.1
Hojas	E_a [kJ/mol]	208.62	92.36	626.82
	A [1/s]	2.14×10^{16}	1.07×10^4	1.65×10^{46}
	$f(\alpha)$	D3	D4	F0.8
Mezcla	E_a [kJ/mol]	275.54	127.07	250.87
	A [1/s]	3.04×10^{22}	1.62×10^7	1.40×10^{16}
	$f(\alpha)$	D3	D3	F1.2

Para evaluar los resultados del método se compararon las curvas de conversión teóricas y experimentales, al igual que en el método de Friedman, el ajuste fue medido por medio de los porcentajes de desviación promedio (AVP), los cuales se presentan en la tabla 15. Como muestra de esta comparación, en la figura 22 se presentan dichas curvas para la etapa de pirólisis de las muestras de tallos, en el apéndice e se muestran las curvas para todas las muestras en las tres etapas estudiadas (pirólisis, transición y combustión del *char*). Al igual que con el método de Friedman, se obtuvieron valores bajos de AVP en la pirólisis de todas las muestras y en la etapa de transición para las muestras de tallos y hojas. En algunas velocidades de calentamiento de la etapa de

transición de la mezcla y de la combustión del *char* de las tres muestras, los valores de *AVP* superaron el 5%, indicando un pobre ajuste del método en esos casos. En general los valores de *AVP* del método del Kissinger fueron superiores a los del método de Friedman, lo cual indica que el segundo es mejor para modelar la descomposición térmica y oxidación de la biomasa residual de *Lippia origanoides*.

Figura 22

Curvas de conversión teórica y experimental de la etapa de pirolisis para las muestras de tallos en atmósfera oxidante obtenidas por el método Kissinger

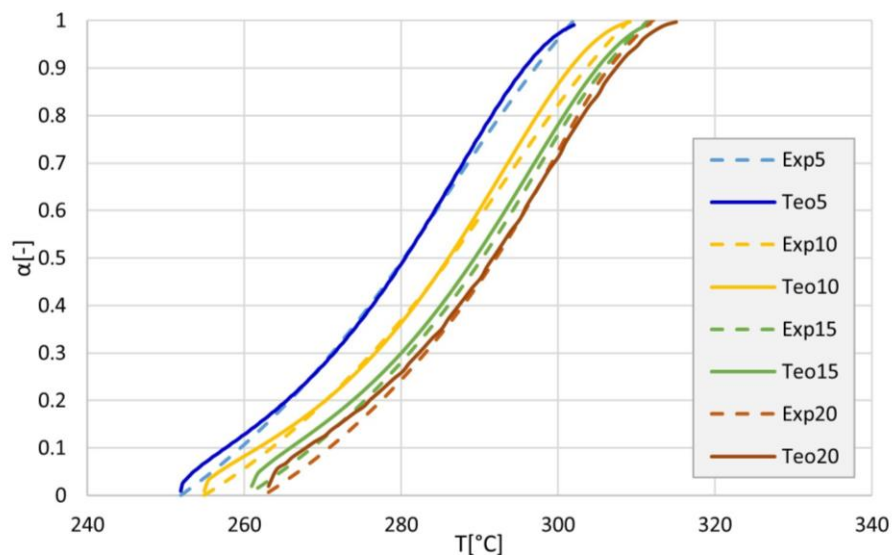


Tabla 15

Porcentaje de desviación promedio (AVP) de las curvas de conversión de las tres muestras en atmósfera oxidante obtenidas por el método Kissinger

Muestra	Tasa de Calentamiento	Pirólisis	Transición	Comb. char
Tallos	5°C/min	1.78	3.82	3.81
	10°C/min	2.24	2.81	4.42
	15°C/min	2.33	3.89	6.25
	20°C/min	2.24	2.40	5.63
Hojas	5°C/min	2.63	5.15	12.77
	10°C/min	2.04	2.95	7.35
	15°C/min	2.15	3.99	18.50
	20°C/min	3.41	3.26	4.00
Mezcla	5°C/min	3.25	5.65	8.99
	10°C/min	2.20	8.03	3.37
	15°C/min	4.69	3.15	3.70
	20°C/min	1.92	7.40	9.95

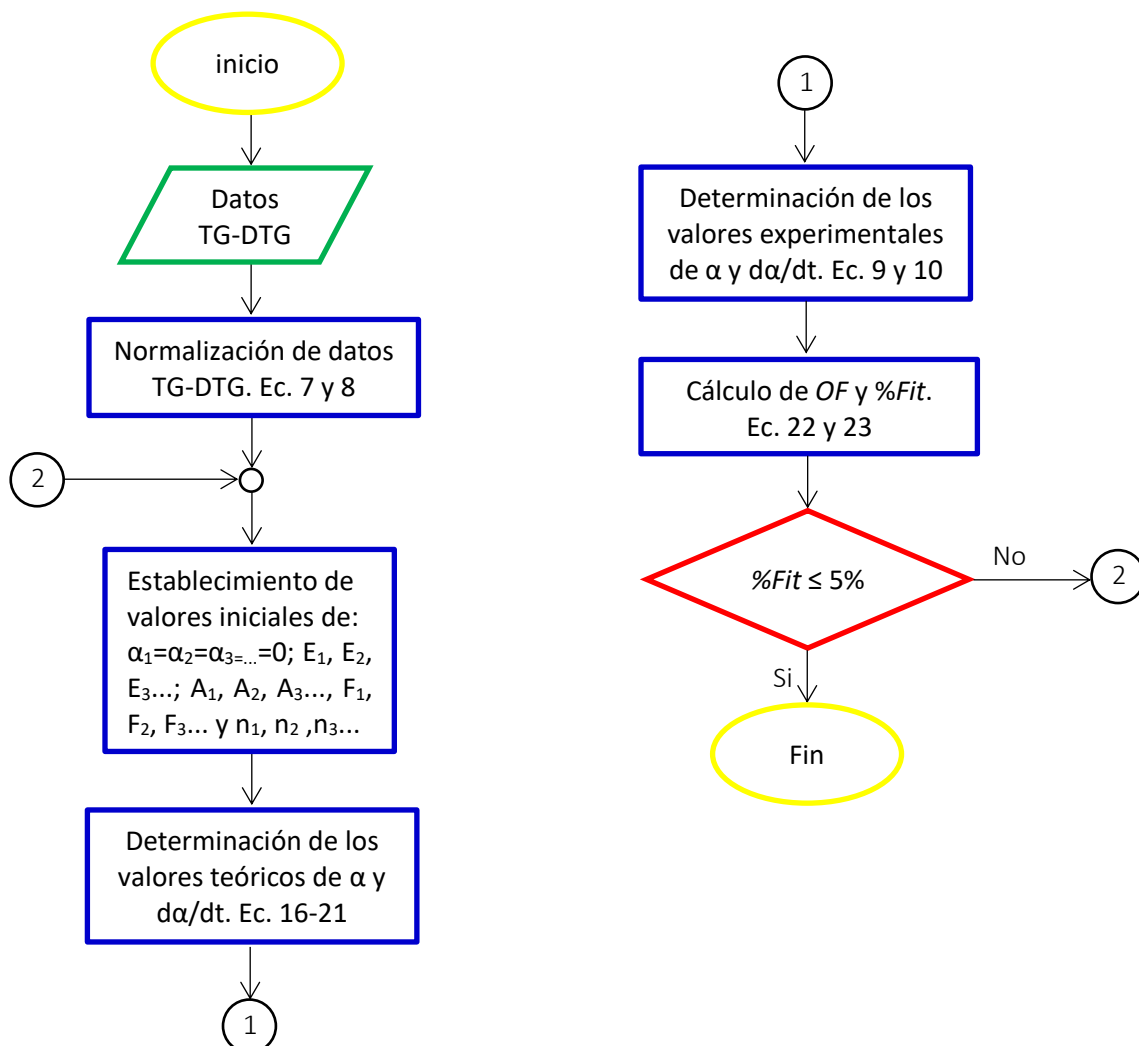
3.3.3 Esquema de Reacciones Paralelas Independientes (IPRS)

El modelo IPRS fue aplicado siguiendo el procedimiento descrito por el diagrama de flujo presentado en la figura 23. Inicialmente se aplicó el método para la descripción de la pirólisis; esto para el proceso en atmósfera de nitrógeno. La biomasa vegetal está principalmente compuesta por hemicelulosa, celulosa y lignina, durante la pirólisis se descompone principalmente la

hemicelulosa y la celulosa; por lo tanto en esta parte del estudio se consideraron dos reacciones (R1 y R2), una por cada uno de estos componentes. Dichos componentes usualmente son bien representados por medio del modelo de reacción de primer orden (6), por lo cual se aplicaron las ecuaciones 16 a 21 con el valor de n igual a uno.

Figura 23

Diagrama de flujo del procedimiento seguido en el método IPRS.

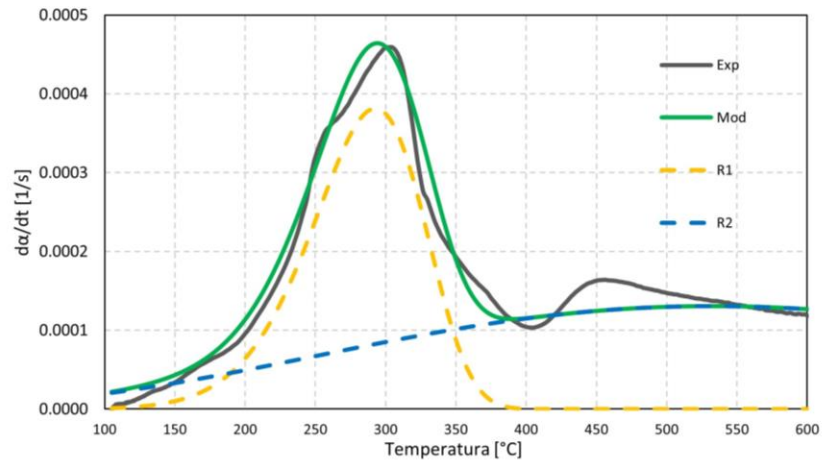


Nota. Adaptado de: Rueda-Ordoñez (6)

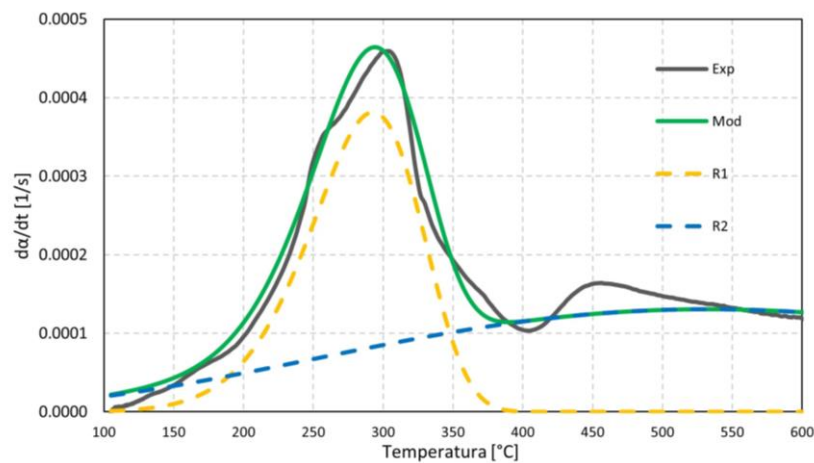
La figura 24 muestra las curvas DTG experimentales y teóricas obtenidas por dicho análisis para las muestras de hojas. En el apéndice f se presentan las curvas para todas las muestras, las cuales tienen comportamientos similares.

Figura 24

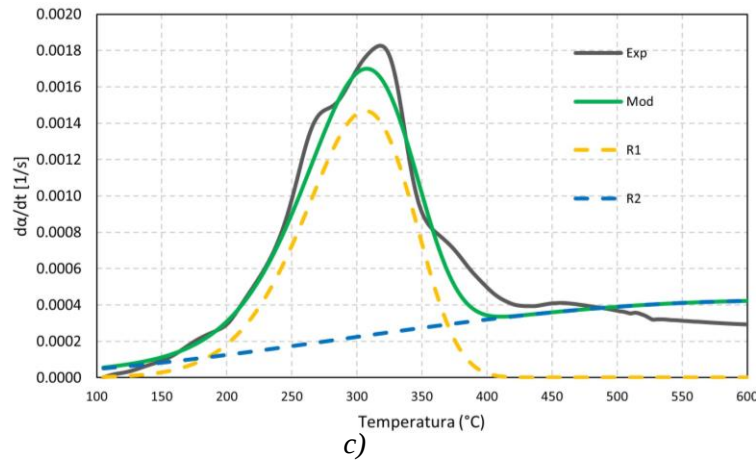
Curvas de tasa de conversión teórica y experimental en función de la temperatura para muestras de hojas en atmósfera inerte a las tasas de calentamiento: a) 5°C/min, b) 10 °C/min and 20°C/min



a)



b)



En la tabla 16 se presentan los parámetros cinéticos obtenidos, al igual que en el trabajo de Rueda-Ordóñez et al. (124), se observa un valor de energía de activación para cada reacción, lo cual significa que la tasa de calentamiento no la afecta. Por otro lado, se encontró una relación lineal entre el factor pre-exponencial y la tasa de calentamiento (β), la relación entre esos parámetros y sus respectivos coeficientes de determinación (R^2) es reportada en la misma tabla. Como se puede observar, los valores de R^2 (cercanos a 1) confirman la linealidad.

Tabla 16

Energías de activación (E_a), relación entre factores pre-exponenciales (A) y tasas de calentamiento (β) y coeficiente de determinación R^2 de la relación entre A y β . Datos obtenidos para el análisis de la pirólisis de las tres muestras en atmósfera inerte.

Muestra	R1			R2		
	E_{a1}	A_1 vs β	R_1^2	E_{a2}	A_2 vs β	R_2^2
	[kJ/mol]			[kJ/mol]		
Tallos	97.98	$A = 357729\beta + 1 \times 10^6$	0.9971	17.78	$A = 0.0021\beta + 0.0033$	0.9997
Hojas	62.77	$A = 221.66\beta + 777.18$	0.9987	14.19	$A = 0.0003\beta + 0.0016$	0.9786
Mezcla	81.88	$A = 11724\beta + 47181$	0.9907	11.63	$A = 0.0002\beta + 0.0009$	0.9910

En la tabla 17 se listan los respectivos valores de $\%Fit$, los cuales son menores a 5% en casi todos los casos; esto significa un buen ajuste entre datos observados y predichos por el modelo (119). Para las muestras de tallos a 10°C/min, el porcentaje de desviación fue de 6.58%, lo cual aún se puede considerar un valor bajo pero indica una falta de ajuste en una parte de la curva de descomposición, se evidenció dicha parte corresponde a la sección donde la tasa de descomposición es máxima.

Tabla 17

$\%Fit$ para valores de da/dt obtenidos por el metodo de dos reacciones paralelas independientes a muestras en atmósfera inerte

Tasa de Calentamiento	Tallos	Hojas	Mezcla
5°C/min	4.47	4.51	4.30
10°C/min	6.58	3.80	3.85
20°C/min	4.23	4.93	4.59

Posteriormente a la aplicación del método IPRS con dos reacciones para la etapa de pirólisis, se utilizó para modelar todo el proceso en las dos atmósferas (aire y nitrógeno) considerando 6 reacciones (R1 a R6), dos por cada componente de la biomasa. De manera que la descomposición de la hemicelulosa es representada por las reacciones R1 y R4, la de la celulosa por las R2 y R5 y la de la lignina por las R3 y R6. Para las 6 reacciones mencionadas, la tabla 18 presenta la energía de activación (E_a), el factor pre-exponencial (A), el orden de la reacción (n) y la fracción másica liberada (F) para las dos atmósferas consideradas. La tabla 19 muestra el porcentaje de ajuste entre los datos obtenidos y los experimentales respectivos. Como ejemplo de la comparación entre datos calculados y experimentales, la figura 25 muestra las curvas de tasa de conversión vs temperatura

para las muestras de tallos a 5°C/min en atmósfera de aire. La curva modelada es la suma de las curvas de las 6 reacciones. En el apéndice g se presentan las curvas para las demás velocidades y muestras estudiadas.

Tabla 18

Parámetros cinéticos obtenidos usando el esquema de seis reacciones paralelas independientes

Atmosfera	Reacción	Hojas					Tallos					Mezcla			
		A [s ⁻¹]	E_a [kJ/mol]	n	F		A [s ⁻¹]	E_a [kJ/mol]	n	F		A [s ⁻¹]	E_a [kJ/mol]	n	F
N ₂	R1	1.96x10 ⁴	62.63	3.00	0.15		1.47x10 ⁴	63.33	3.00	0.16		1.53x10 ⁴	63.80	3.30	0.14
	R2	3.10x10 ¹⁰	136.93	1.47	0.12		1.67x10 ¹⁷	150.67	2.33	0.13		3.34x10 ¹⁷	205.00	1.53	0.12
	R3	2.96x10 ⁴	83.33	4.67	0.21		1.10x10 ⁶	86.67	2.83	0.14		3.69x10 ⁴	78.00	3.33	0.17
	R4	2.94x10 ⁹	124.17	2.20	0.10		1.02x10 ¹⁰	125.00	1.33	0.09		1.08x10 ¹¹	132.83	1.80	0.09
	R5	2.08x10 ⁴	91.67	3.67	0.15		8.38x10 ⁶	105.00	3.83	0.15		1.07x10 ³	73.33	5.00	0.16
	R6	6.31x10 ¹	75.00	4.33	0.28		2.68x10 ³	77.33	4.67	0.31		2.05x10 ¹	61.33	5.67	0.31
Aire	R1	1.85x10 ⁴	63.00	4.33	0.18		8.33x10 ³	64.00	4.67	0.25		7.02x10 ³	63.50	3.67	0.19
	R2	1.08x10 ¹³	150.00	2.00	0.17		2.11x10 ¹⁷	186.67	1.37	0.17		7.54x10 ¹³	170.00	2.40	0.17
	R3	1.35x10 ⁵	73.33	5.33	0.21		2.38x10 ⁷	106.33	5.00	0.33		2.98x10 ⁷	104.67	5.33	0.24
	R4	2.87x10 ⁸	107.00	3.17	0.08		4.01x10 ⁸	114.00	1.50	0.04		2.20x10 ⁸	117.33	3.00	0.06
	R5	7.53x10 ¹⁸	256.67	1.10	0.14		1.06x10 ¹²	153.67	1.00	0.15		1.00x10 ¹⁸	254.33	1.33	0.12
	R6	2.19x10 ²	93.67	6.00	0.21		2.85x10 ⁶	95.67	1.17	0.06		5.30x10 ³	66.67	3.67	0.07

Tabla 19

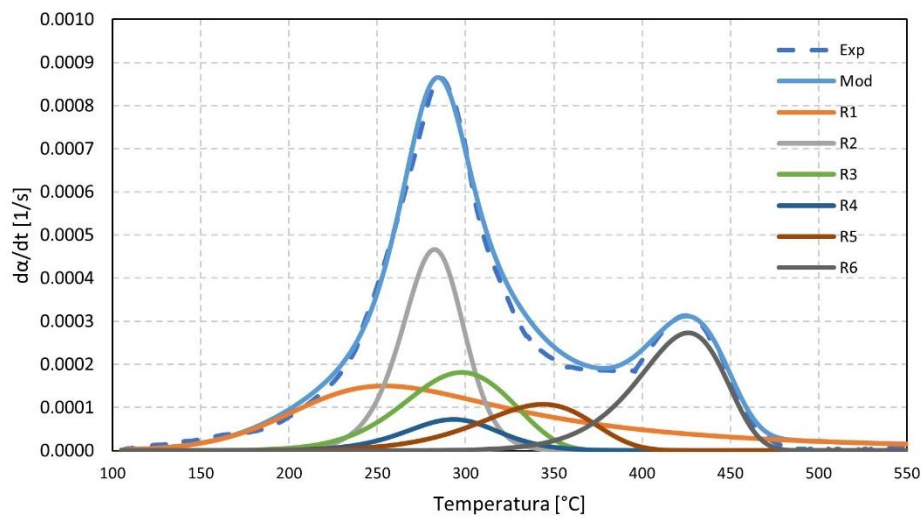
Porcentaje de ajuste entre curvas teóricas y experimentales

	Tasa de calentamiento	Muestra		
		Hojas	Tallos	Mezcla
N ₂	5 °C/min	4.46	4.97	3.49
	10 °C/min	3.42	3.03	2.29
	20 °C/min	2.81	1.20	3.48
Aire	5 °C/min	4.71	2.04	4.92
	10 °C/min	4.00	3.03	3.52
	20 °C/min	4.62	2.55	3.70

De la tabla 19, se puede evidenciar que las curvas de descomposición y oxidación obtenidas se ajustan bien a las experimentales, ya que presentan valores de %*Fit* menores a 3%; lo cual indica buena concordancia de los resultados. Esto representa una mejoría con respecto a los resultados de los modelados cinéticos presentados en las secciones anteriores.

Figura 25

Comparación entre la curva DTG experimental y modelada de tallos a 5 °/min, en atmósfera oxidante, por medio del modelo IPRS considerando 6 reacciones



4. Instalaciones Experimentales

En el presente trabajo se simuló la combustión en dos quemadores de biomasa diseñados en la Universidad de Vigo - España, el primero de ellos es un quemador tubular de alimentación por lotes que permite apreciar el movimiento del frente de llama a lo largo del lecho y el segundo es un quemador de alimentación continua equipado para la medición de emisiones contaminantes. En esta sección se presenta una descripción de cada uno de ellos. Vale la pena mencionar que además de los quemadores reportados en este documento, el modelo también fue utilizado con éxito en la simulación de otros tipos de quemadores, como por ejemplo en una caldera de parrilla móvil, como fue reportado en el artículo presentado en la referencia (125) de este libro.

4.1 Quemador Tubular de Alimentación por Lotes

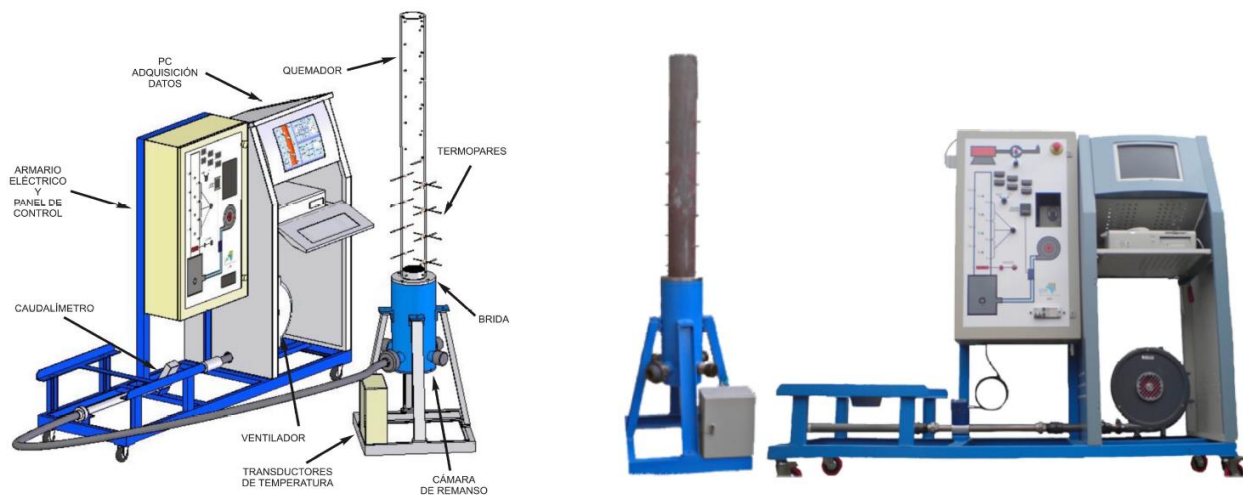
Este es un quemador diseñado y fabricado en la Universidad de Vigo como parte del trabajo del Profesor David Patiño Vilas (97), quien proporcionó los datos experimentales relativos a este quemador. Es una instalación diseñada para medir la velocidad de avance del frente de ignición, el caudal de aire suministrado y las temperaturas alcanzadas por la biomasa durante el proceso de combustión de biomasa sólida. Las mediciones se realizaron al aire libre transportando el equipo a una zona ventilada en cada prueba. El quemador tiene un diámetro interior de 0.13 m y paredes de 7 mm, el tubo es de 1.050 m donde 1m es la longitud desde la parrilla. La rejilla encargada de soportar toda la columna de combustible es una placa perforada de acero al carbono de diámetro 0.119 m y espesor de 6 mm. Los orificios son de 6 mm y el área de paso representa el 35% de la superficie total de la rejilla. El lecho se trabajó con una altura de 0.6 m desde la parrilla.

Para suministrar el caudal de aire se empleó un ventilador instalado en el MAC (módulo de alimentación y control), el cual se comunica con la cámara mediante un conducto flexible de

PVC después del paso por un caudalímetro que cuantifica el flujo másico de aire. La temperatura se mide por medio de termopares tipo K (Ni-Cr), que soportan 1100 °C trabajando de modo continuo y picos de hasta 1372 °C, instalados en 12 pasatabiques distribuidos radialmente en forma helicoidal a lo largo de los primeros 700 mm del tubo. En la figura 26 se presenta una fotografía de este equipo y un esquema de sus partes principales.

Figura 26

Quemador tubular de alimentación por lotes. Nota: Adaptado del trabajo de Patiño (97).



4.2 Quemador con Alimentación Continua

Este quemador también fue desarrollado en la Universidad de Vigo, en España. Durante el tiempo de estancia doctoral, fue utilizado por el autor en dicha universidad para obtener mediciones de emisiones contaminantes que permitieran validar el modelo de simulación desarrollado en el proyecto. En las figuras 27 y 28 se presentan fotografías y esquemas de este; como se puede apreciar, el sistema cuenta con una cámara de combustión alimentada con combustible por su parte lateral, por medio de un tornillo sin fin, y aire primario por su parte inferior. Después de la combustión se inyecta una segunda corriente de aire (aire secundario) para completar la combustión y los gases de escape se hacen pasar por la parte exterior de una tubería

que transporta agua para originar una retención de material particulado y volátiles de fácil condensación, de forma similar a como ocurre en las calderas acuatubulares.

Figura 27

Fotografías del banco de alimentación continua

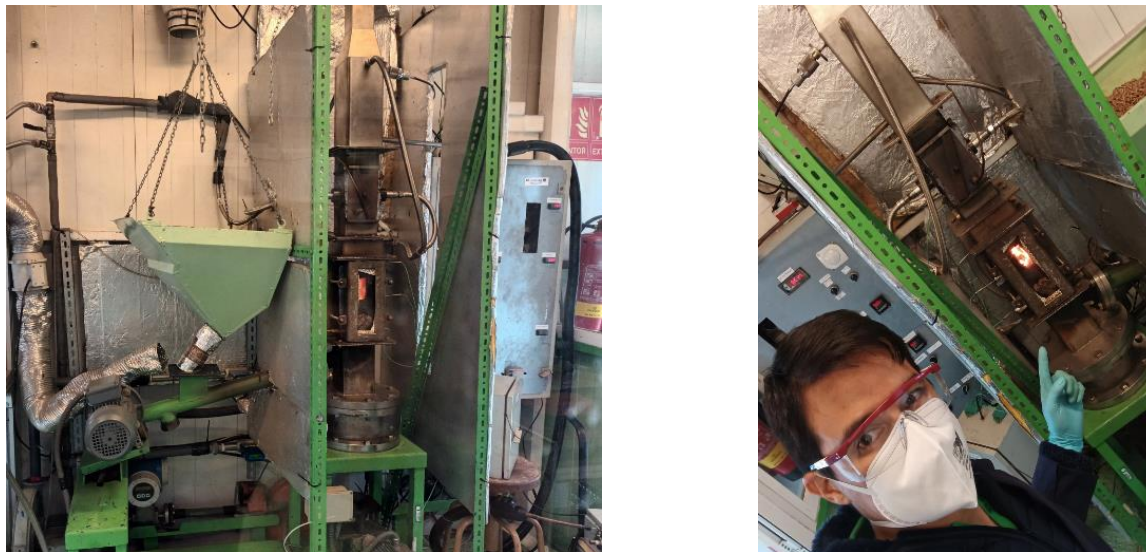
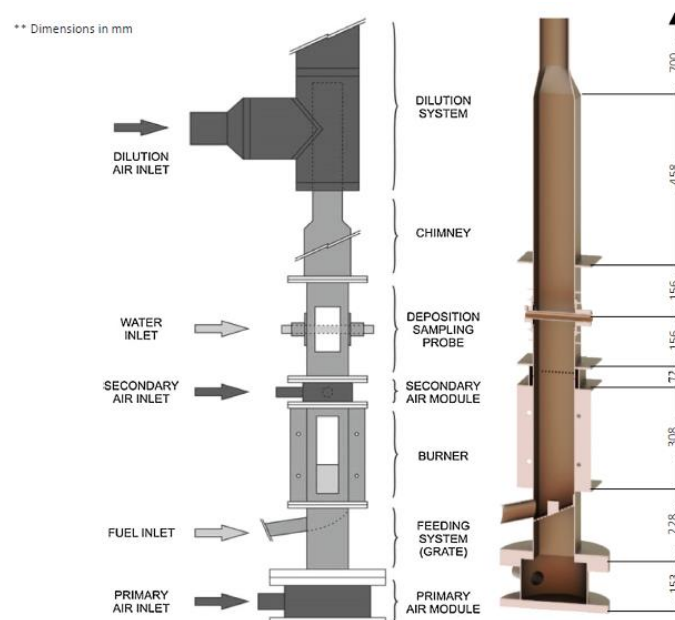


Figura 28

Esquema del sistema de combustión del banco



Nota. Tomado de Chapela et al. (126)

El plan de trabajo para las pruebas experimentales en este quemador constó de experimentos en cuatro condiciones de operación, dos de ellas consideradas como condiciones de operación límite, por lo que se realizaron varias réplicas a las mismas. En la tabla 20 se presenta el cronograma de trabajo seguido y las emisiones gaseosas de CO_2 y O_2 obtenidas en las pruebas en porcentaje en volumen. En dicha tabla el nombre del ensayo hace referencia a los caudales de aire primario y secundario (Q_1 y Q_2) establecidos teóricamente, así por ejemplo la prueba 30_70_240 significa que se fijaron 240 l/min de aire de los cuales el 30% fueron de aire primario y el 70% de secundario; estos valores fueron medidos lo largo de los ensayos para reportar los valores con los que realmente se llevó a cabo el proceso. Por otra parte, el código de la alimentación indica el tiempo de encendido y apagado del tornillo sin fin que alimentaba la cámara, por ejemplo 2_40 significa que por cada dos segundos de encendido del tornillo hay un paro del mismo durante 40 segundos. El registro de datos se llevó a cabo cada 5 segundos, en la tabla se presentan los promedios de los valores registrados durante la zona estable del proceso. En la columna “punto de operación” se listan las condiciones de operación según el flujo de aire, de menor a mayor, además de los cuatro puntos de operación evaluados durante la estancia, se añadió un quinto punto que fue evaluado por los investigadores de la Universidad de Vigo, el cual se presenta como el punto de operación número 4. Como se puede apreciar, al aumentar la cantidad de aire en los puntos 1 al 3 se presenta un aumento en las emisiones de CO_2 , y una disminución en las emisiones de O_2 , hasta que se llega a valores pico en el punto 4 y posteriormente se observa el comportamiento inverso con el aumento de aire del punto 5; esto puede representar el mejoramiento de la combustión con el aumento de oxígeno que permite lograr una combustión más completa hasta el punto 4, posteriormente el efecto del enfriamiento se hace más importante y limita el proceso.

Tabla 20*Pruebas experimentales en el quemador 2*

Punto de operación	Ensayo	Código Alim.	Fecha Ensayo	Réplica	Q1 real [l/min]	Q2 real [l/min]	O ₂ [%]	CO ₂ [%]
5	30_70_240	2_40	06-06-22	1	85	176	13.88	10.69
3	30_70_200	2_45	07-06-22	1	73	148	16.42	11.60
2	20_80_240	2_45	09-06-22	1	60	199	16.99	11.85
			13-06-22	2	61	199	16.38	10.98
			14-06-22	3	61	189	16.76	10.79
			21-06-22	4	62	173	17.68	11.30
			Promedio:		61	190	16.95	11.23
1	20_80_200	2_50	15-06-22	1	53	168	16.77	10.95
			16-06-22	2	53	149	17.44	11.80
			20-06-22	3	53	160	15.38	10.10
			Promedio:		53	159	16.53	10.95
4	30_70_250	2_45	---	---	82	171	13.77	12.26

Vale la pena mencionar que durante estas pruebas también se registró la temperatura del *freeboard* en tres alturas diferentes, a 2.5, 14.5 y 27.5 cm del lecho. Debido a que con el quemador alimentado por lotes se obtuvo una medición de temperaturas más completa, con registros en las dos fases y avance del frente de llama debido a las características del dispositivo, los registros de este último fueron los utilizados para la validación. No obstante, en el apéndice G se presentan los datos de temperatura obtenidos en las pruebas del quemado de alimentación continua y su comparación con los resultados de las simulaciones.

5. Modelado y Simulación de la Combustión

5.1 Descripción del Modelo

5.1.1 Enfoque General

El modelo utilizado emplea un enfoque euleriano-lagrangiano para las fases continua y dispersa, es decir, para la fase gaseosa o *freeboard* y la fase sólida o lecho. En la fase continua se resuelven las ecuaciones de transporte y en la fase dispersa las partículas son rastreadas y se calcula la transferencia de energía, masa, momento y especies entre las partículas y la fase continua. El sistema de ecuaciones, así como los sub

modelos utilizados, se resolvieron en OpenFOAM por medio del solver coalChemistryFoam.

A continuación se presentan las ecuaciones de transporte de masa, energía, momento y especies químicas para la fase continua:

$$\frac{\partial(\rho_g)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_g \mathbf{U}_g) = S_m \quad (31)$$

$$\frac{\partial(\rho_g h)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_g K)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_g \mathbf{U}_g h) + \nabla \cdot (\rho_g \mathbf{U}_g K) - \nabla \cdot (\alpha_{eff} \nabla(h)) = -\nabla p + \rho_g \mathbf{U}_g \cdot \mathbf{g} + S_h \quad (32)$$

$$\frac{\partial(\rho_g \mathbf{U}_g)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_g \mathbf{U}_g \mathbf{U}_g) - \nabla \cdot (\tau_g) - \nabla \cdot (\rho_g \mathbf{R}_g) = -\nabla p + \rho_g \mathbf{g} + S_U \quad (33)$$

$$\frac{\partial(\rho_g \mathbf{Y}_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_g \mathbf{U}_g \mathbf{Y}_i) - \nabla \cdot (D_{eff} \nabla(\rho_g \mathbf{Y}_i)) = S_y \quad (34)$$

Donde h es la entalpía, K es la energía cinética, S representa los términos fuente, $\mathbf{Y}_i$ es la fracción másica de especies y α_{eff} y D_{eff} son las difusividades térmica y másica. Los términos

fuerza se pueden descomponer según el modelo de donde provienen en: combustión (c), partículas lagrangianas (p) o radiación (r). Los términos fuente provenientes de la interacción con partículas pueden a su vez descomponerse según el proceso que representan en: secado (ev), pirólisis (dv), transferencia de calor por convección (cv) o reacción a la fuerza de arrastre de las partículas (dr).

Por lo tanto, los términos fuente se descomponen así (127): (35)

$$S_m = S_{p,m} = S_{p,m}^{dv} + S_{p,m}^{ev} \quad (36)$$

$$S_u = S_{p,u} = S_{p,u}^{dv} + S_{p,u}^{ev} + S_{p,u}^{dr} \quad (37)$$

$$S_y = S_{p,y} + S_{c,y} = S_{p,y}^{dv} + S_{p,y}^{ev} + S_{c,y} \quad (38)$$

$$S_h = S_{p,h} + S_{c,h} + S_{r,h} = S_{p,h}^{dv} + S_{p,h}^{ev} + S_{p,h}^{cv} + S_{c,h} + S_{r,h}$$

De manera que, los términos fuente de las ecuaciones 31 y 33 vienen de la interacción con partículas en el lecho, el primero durante las etapas de secado y pirólisis (ec. 35) y el segundo durante el proceso completo (ec. 36). El término fuente de la ecuación 34 proviene de la interacción del gas con las partículas, durante el secado y la pirólisis, y el modelo de combustión (ec. 7). Finalmente, el término fuente de la ecuación 32 proviene de los modelos de combustión, radiación y la interacción con partículas durante las tres etapas del proceso, como se presenta en la ecuación 38.

Rastrear gran cantidad partículas puede ser muy costoso desde el punto de vista computacional, por lo tanto se realizó el análisis a representaciones de grupos de partículas llamados “*parcels*”. Se asumió que el lecho de combustible está constituido por *parcels* esféricas con un gradiente de temperatura interno despreciable (thermally thin o sistema concentrado). Las ecuaciones de velocidad ($\mathbf{U}_p$), masa (m_p) y temperatura (T_p) de las *parcels* (ecuaciones 39 a 41)

fueron resueltas y utilizadas para el cálculo de las propiedades antes de cada paso de tiempo en fase continua.

$$m_p \cdot \frac{d\mathbf{U}_p}{dt} = \mathbf{F}_{dr} + \mathbf{F}_{grav} \quad (39)$$

$$\frac{dm_p}{dt} = \dot{m}_p^{dv} + \dot{m}_p^{ev} \quad (40)$$

$$m_p c_{p,p} \frac{d(T_p)}{dt} = \dot{h}_p^{dv} + \dot{h}_p^{ev} + \dot{h}_p^r + \dot{h}_p^{cv} \quad (41)$$

La ecuación de velocidad (ec. 39) proviene de la segunda ley de Newton, las *parcels* están sujetas a fuerzas de arrastre y gravedad, las cuales fueron obviadas en este estudio de manera que su movimiento es especificado como condición de entrada. La variación de la masa de las *parcels* (ec.40) se expresa como la suma de la variación durante el secado y la pirólisis, las cuales vienen de los respectivos modelos de secado y pirólisis. La ecuación de temperatura (ec. 41) proviene de un balance de energía, la tasa de cambio de la energía en el *parcel* es igual a la suma de las tasas de cambio de la entalpía específica debido al secado, pirólisis, radiación y convección.

5.1.2 Submodelos

4.1.2.1 Secado. La combustión sólida se puede dividir en tres etapas: secado, pirólisis y combustión del *char* o fase carbonosa. La importancia del secado radica en la influencia de la humedad en el comportamiento de los quemadores, emisiones contaminantes y temperatura de combustión (28). Para el modelado se utiliza el enfoque de equilibrio (128) para simular esta primera etapa, por lo tanto se asumió que la entalpía de vaporización (h_{vap}^{ev}) no influencia a la fase

gaseosa directamente sino que es completamente consumida por las partículas, por lo tanto, la tasa de cambio de la entalpía específica debido a la evaporación es expresada como:

$$\dot{h}_p^{ev} = \frac{dh_{vap}^{ev}}{dt} \quad (42)$$

El término fuente debido al secado, presente en la ecuación 38, es dado por la suma de la energía liberada por la *i* *parcel* al gas durante el proceso:

$$S_{p,h}^{ev} = \sum_i \left[\frac{dm_{H_2O}^{ev} h_{s,H_2O}}{dt} \right] \quad (43)$$

Donde, $m_{H_2O}^{ev}$ es la masa transferida y h_{s,H_2O} es la entalpía específica sensible del vapor de agua.

5.1.2.2 Pirólisis. En esta etapa el combustible sólido se descompone en gases combustibles ligeros (volátiles), gases licuables (alquitranes o *tar*) y residuo carbonoso (*char*); los volátiles y *tar* liberados durante esta etapa representan el 70% de la masa del combustible (20). Este proceso influencia la composición y producción de volátiles, así como la reactividad y producción del *char*, lo cual afecta el desempeño de la combustión (35). Para simular la pirólisis se utiliza el modelo de un componente y una reacción simple, por lo tanto, se utilizó la ecuación de Arrhenius para modelar la masa liberada:

$$\frac{dm_j}{dt} = k \cdot m_j \quad (44)$$

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{R_u T_p}} \quad (45)$$

Donde m_j es la masa del componente volátil j en la biomasa, E_a es la energía de activación, A es el factor pre-exponencial, R_u es la constante universal de los gases y T_p es la temperatura de las partículas. La tasa de producción de volátiles fue utilizada para determinar los términos fuente relacionados con la pirólisis en las ecuaciones 35 a la 38 ($S_{p,m}^{dv}$, $S_{p,h}^{dv}$, $S_{p,u}^{dv}$ and $S_{p,y}^{dv}$).

5.1.2.3 Combustión del Char. La combustión del *char* es la última etapa del proceso de combustión de la biomasa sólida, en esta etapa el carbón residual, que corresponde a un 20% de la masa inicial, se quema una vez se han quemado los gases volátiles. Para simular esta etapa se utilizó modelo “*Kinetic/Diffusion Surface Reaction Rate Model*”; el cual supone que las reacciones en la superficie están determinadas por la cinética o por la tasa de difusión en la reacción $C(s) + Sb \cdot O_2 \rightarrow CO_2$. La tasa de difusión viene dada por:

$$D_0 = C_1 \frac{[(T_p + T_\infty)/2]^{0.75}}{d_p} \quad (46)$$

Donde d_p es el diámetro de la partícula y C_1 es la constante de la ecuación. Por su parte la tasa cinética viene dada por:

$$R_u = C_2 e^{-\frac{E_a}{RT_p}} \quad (47)$$

Donde C_2 es el factor pre-exponencial, E_a la energía de activación, R_u la constante universal de los gases y T_p la temperatura de la partícula. Estos dos factores se ponderan para obtener la tasa de combustión del *char* así:

$$\frac{dm_p}{dt} = -A_p p_{ox} \frac{D_0 R}{D_0 + R} \quad (48)$$

Donde A_p es el área superficial de la partícula, p_{ox} es la presión parcial de las especies oxidantes en el gas que rodea la partícula en combustión. Los valores de C_2 y Sb fueron obtenidos

según lo planteado por Karim y Naser (17) y reemplazados en el archivo constant/coalCloud1Properties.

5.1.2.4 Transferencia de Calor. La transferencia de calor por radiación fue modelada utilizando el modelo P-1, el cual es el caso más simple del modelo general P-N. Este ha dado buenos resultados en la simulación de la combustión (129) con costos computacionales relativamente pequeños (35). En dicho modelo la ecuación de transferencia por radiación (RTE) se simplifica a una ecuación diferencia parcial elíptica, con lo que se llega a la siguiente ecuación para la irradiación (G) (127):

$$\nabla \cdot \frac{1}{3a + \sigma_{ef}} \nabla G - aG = -4a_{gs}\sigma T^4 - 4E_p \quad (49)$$

Donde a es el coeficiente global de absorción, que es igual a la suma de los coeficientes de absorción del gas (g), hollín (s) y partículas sólidas (p) ($a = a_{gs} + a_p = a_g + a_s + a_p$), E_p es la contribución a la emisión de las partículas, σ es la constante de Stefan–Boltzmann y T es la temperatura del gas. El término fuente en la ecuación de energía en fase gaseosa se puede expresar como:

$$S_{r,h} = a_{gs}G - 4a_{gs}\sigma T^4 \quad (50)$$

Mientras el término relacionado con la radiación en la ecuación 41 puede ser determinado por la ecuación:

$$\dot{h}_p^r = A_s a_p \left(\frac{G_p}{4} - \sigma T_p^4 \right) \quad (51)$$

G_p es la radiación incidente en las partículas y A_s es el área superficial de las partículas. La convección fue tomada en cuenta por medio de la correlación Ranz Marshall (130,131), con la cual el número de Nusselt (Nu_p), la tasa de cambio de la entalpía específica ($\dot{h}_p^{cv}$) y el término fuente debido a la convección ($S_{p,h}^{cv}$) fueron determinados:

$$Nu_p = 2.0 + 0.6Re_s^{1/2}Pr_s^{1/3} \quad (52)$$

$$h = \frac{kNu_p}{D_p} \quad (53)$$

$$\dot{h}_p^{cv} = h(T_\infty - T_p)A_s \quad (54)$$

$$S_{p,h}^{cv} = - \sum_i \left(\frac{\dot{h}_{p,i}^{cv}}{V_c} \right) \quad (55)$$

Donde Re_s y Pr_s son los números superficiales de Reynolds y Prandtl, h es el coeficiente de transferencia de calor por convección, k es la conductividad térmica de las partículas y V_c es el volumen de una celda con i partículas internas.

5.1.2.5 Combustión. Al igual que en la mayoría de trabajos de este tipo, la turbulencia fue modelada por medio del modelo k - ϵ , mientras la interacción turbulencia/química en la combustión fue modelada utilizando el modelo *Partially Stirred Reactor* (PaSR). Este último es un modelo basado en el modelo Eddy Dissipation Concept que supone que las celdas computacionales se

dividen en dos zonas, una zona no reactiva y otra reactiva que se considera un “*perfect stirred reactor*”; es decir un sistema en que las reacciones ocurren al mismo tiempo en todos los lugares. El proceso es dividido en dos etapas, en la primera la concentración cambia desde un valor inicial c_0 a un valor c debido a las reacciones químicas; en la segunda etapa, el gas de concentración c se mezcla con el de concentración c_0 debido a la turbulencia durante el tiempo de mezclado τ_{mix} , dando como resultado la concentración promedio c_1 . La tasa de reacción fm se define como (132):

$$fm(c) = \frac{c_1 - c_0}{\tau} = \kappa fm(c_1) \quad (56)$$

Donde τ es el tiempo de residencia en la estructura reactiva, denominado tiempo de integración, y κ es un parámetro adimensional definido como:

$$\kappa = \frac{\tau_c}{\tau_c + \tau_{mix}} \quad (57)$$

Donde τ_c es el tiempo químico (definido como $1/\tau_c = -\partial fm / \partial c$) y τ_{mix} es obtenido del modelo k- ϵ :

$$\tau_{mix} = C_{mix} \frac{k}{\epsilon} \quad (58)$$

C_{mix} varía entre 0.001 – 0.3 dependiendo del flujo. En este trabajo, fue tomado como 0.03 al igual que en otros estudios similares (24).

5.1.2.6 Mecanismo de Reacción. En el presente estudio se consideró el mecanismo de reacción propuesto por Gómez et al. (36) para reacciones homogéneas en fase gaseosa, este es un

mecanismo que ha sido utilizado con éxito en múltiples trabajos sobre el tema. Dicho mecanismo es presentado en la tabla 21.

Tabla 21

Mecanismo de reacción utilizado

	Reacciones	Parámetros cinéticos
R1	$C_6H_6 + \frac{9}{2}O_2 \rightarrow 6CO + 3H_2O$	$E_a = 1.256 \times 10^8 \text{ J/kmol}$ $A = 1.3496 \times 10^9 \text{ 1/s}$
R2	$CH_4 + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow CO + 2H_2O$	$E_a = 2 \times 10^8 \text{ J/kmol}$ $A = 5.012 \times 10^{11} \text{ 1/s}$
R3	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	$E_a = 3.1 \times 10^7 \text{ J/kmol}$ $A = 9.87 \times 10^8 \text{ 1/s}$
R4	$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$	$E_a = 1.702 \times 10^8 \text{ J/kmol}$ $A = 2.239 \times 10^{12} \text{ 1/s}$
R5	$H_2O + CO \rightarrow CO_2 + H_2$	$E_a = 1.255 \times 10^7 \text{ J/kmol}$ $A = 2.780 \text{ 1/s}$
R6	$CO_2 + H_2 \rightarrow H_2O + CO$	$E_a = 4.659 \times 10^7 \text{ J/kmol}$ $A = 93690 \text{ 1/s}$

Nota. Adaptado de: Gómez et al. (36)

5.2 Procedimiento Seguido para la Simulación en OpenFOAM

Para correr un caso en OpenFOAM, durante la etapa de pre-procesamiento se definen las variables de entrada en las carpetas 0, *constant* y *system*. A continuación se describe la función de

dichas carpetas y los archivos que cada una contiene al utilizarse el *solver* coalChemistryFoam (el utilizado en el presente estudio):

- Carpeta 0: Contiene los archivos con las condiciones iniciales del problema.
 - Temperatura (T)
 - Velocidad (U)
 - Presión (p)
 - Conductividad/Calor específico (alphi)
 - Especies gaseosas (CH₄, CO₂, H₂O, ... etc.)
 - Energía cinética turbulenta (k)
 - Disipación de la energía cinética turbulenta (epsilon)
 - Radiación incidente (G)
 - Viscosidad turbulenta (nuT)

- Carpeta *constant*: Contiene archivos y carpetas con las propiedades del material, la física de la simulación y la química.
 - boundaryRadiationProperties: Valores de absorptividad y emisividad en las fronteras.
 - chemistryProperties: Lista el solucionador de ODE y sus propiedades.
 - coalCloud1Positions: Trae las posiciones de las partículas sólidas.
 - coalCloud1Properties: Propiedades de las partículas.
 - foam.dat: Datos termo físicos de las especies químicas involucradas en los reactivos y productos.
 - foam.inp: Se especifica el mecanismo de reacción detallado.

- fvOptions: Indica la región en que se presentará una fuente o restricción.
 - g: Aceleración de la gravedad.
 - radiationProperties: Especifica el modelo de radiación y sus propiedades.
 - thermophysicalProperties: Establece diferentes propiedades de un gas compresible.
 - turbulenceProperties: Especifica el modelo de turbulencia.
 - polyMesh: Carpeta con archivos con información de la malla.
- Carpeta *system*: Contiene la información necesaria para el control de la simulación.
 - blockMeshDict: Programación del generador de mallas.
 - controlDict: Contiene los parámetros necesarios para la simulación.
 - decomposeParDict: Si se realiza la simulación en modo paralelo, este archivo define los parámetros para los procesadores distribuidos.
 - fvSchemes: Define los esquemas de discretización.
 - fvSolution: Donde se especifican los solucionadores de ecuaciones lineales y tolerancias y otros controles de algoritmos.
 - topoSetDict: Contiene el nombre, localización y forma de la región en donde se localizará una fuente o restricción.
 - snappyHexMeshDict: Trae los ajustes para correr el mallador snappyHexMesh.
 - surfaceFeatureDict: Indica el archivo del cual se toma la geometría al usar snappyHexMesh, el cual especifica los vértices de la misma.
 - MeshQualityDict: Contiene parámetros para la calidad de la malla al usar snappyHexMesh.

A continuación se presentan los pasos seguidos para las simulaciones y la relación de estos con los archivos recién explicados.

1. Definición del dominio computacional: Los dominios computacionales utilizados fueron versiones bidimensionales del espacio interno de los quemadores. A partir de la geometría de los dispositivos, estos dominios fueron establecidos por medio de la herramienta blockMesh programada en el archivo blockMeshDict de la carpeta system.
2. Selección de las condiciones de frontera: Los tipos de condiciones de frontera fueron definidos en el mismo archivo blockMeshDict y sus valores, al igual que las condiciones iniciales en el interior del dominio computacional, se ingresaron en los archivos de la carpeta 0.
3. Determinación de los productos de la pirólisis: Siguiendo el método planteado por Guevara (133), en este paso se utilizó el software elaborado por la NASA “*Chemical Equilibrium with Applications*” (CEA-NASA), de modo que a partir de la fórmula empírica del combustible se obtuvo la composición de los volátiles liberados en la segunda etapa de la combustión. Los valores aquí obtenidos fueron ingresados al archivo coalCloud1Properties de la carpeta constant.
4. Ingreso de las propiedades del combustible: Las propiedades del combustible, como composición elemental y próxima, cinética de la pirólisis, tamaño, etc., fueron determinadas a partir de datos experimentales o tomadas de la literatura y luego ingresadas en el archivo coalCloud1Properties. Las propiedades físicas y químicas de los combustibles utilizados en las pruebas de validación fueron tomadas de los trabajos de Patiño (97), Gómez et al. (36) y Porteiro et al. (134), mientras que las mismas propiedades para las

muestras de bagazo de *Lippia origanoides* fueron de terminadas experimentalmente; por otra parte, la cinética del proceso de pirólisis fue tomada del trabajo de Karim y Naser (17).

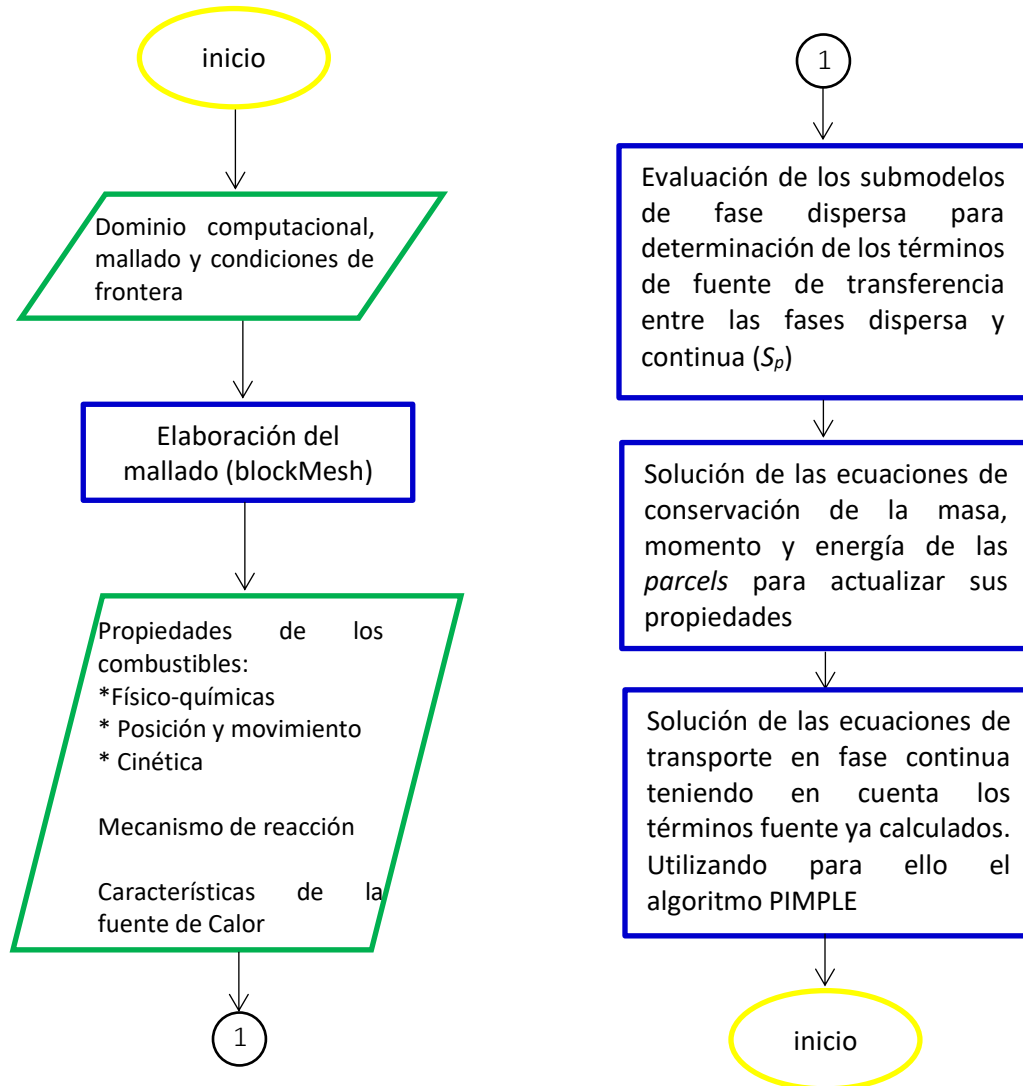
5. Establecimiento de la posición y movimiento de las partículas: El solver *coalChemistryFoam* fue diseñado para simular la combustión gaseosa con nube de partículas de carbón. Para simular el quemador de biomasa de lecho fijo, se ajustaron las propiedades de las partículas de acuerdo con los valores propios de la biomasa estudiada y se definieron posiciones fijas de un gran número de partículas que hacen las veces del combustible sólido. Dichas posiciones fueron definidas manualmente en el archivo *coalCloud1Positions*, de la carpeta *constant*, utilizando el número de partículas que caben en el lecho según la densidad y tamaño de partícula de la biomasa. Por otra parte, el movimiento y afectación por fuerzas externas fueron definidas en el archivo *coalCloud1Properties* de la misma carpeta.
6. Ingreso del mecanismo de reacción: El mecanismo de reacción, presentado en la sección 5.1.2.6, junto con las características de las especies químicas involucradas fueron definidas en los archivos *foam.inp* y *foam.dat* de la carpeta *constant*, respectivamente.
7. Inclusión de la fuente a de calor: Para encender la mezcla en las pruebas experimentales se utiliza una fuente de calor, como una llama o aire a alta temperatura. Para simular esta fuente, el solver *coalChemistryFoam* cuenta con la opción de establecer una temperatura fija en ciertas celdas por un tiempo determinado, para hacerlo se definió la geometría que incluirá dichas celdas en el archivo *topoSetDict* de la carpeta *system* y su temperatura y duración en el archivo *fvOptions* de la carpeta *constant*. Por este medio se logró encender la mezcla en las simulaciones, lo cual en ocasiones fue ayudado con una variación en la temperatura del aire de combustión, definida en el archivo *T* de la carpeta *0*.

8. Definición de los parámetros de control de la simulación: En el archivo controlDict de la carpeta system se definieron parámetros de control de gran relevancia para el procesamiento, como tiempo de simulación, tamaño del paso de tiempo, intervalos de registro de datos, etc. Para optimizar el tiempo del proceso se realizaron simulaciones en paralelo, dividiendo el dominio computacional en varias partes que fueron simuladas simultáneamente por distintos procesadores; este proceso fue programado en el archivo decomposeParDict de la carpeta system.
9. Estudio de convergencia de malla: Una malla demasiado gruesa ocasiona resultados erróneos y una malla demasiado fina toma mucho tiempo computacional. Este paso permite tener certeza de que el tamaño de malla a utilizar no origina un consumo computacional mayor al requerido sin provocar resultados erróneos. Para ello se probaron diferentes tamaños de malla, desde la más gruesa a la más fina, y se registraron los valores de la velocidad a la salida. Se observó una etapa de cambio en los resultados a medida que se va refinando la malla y posteriormente una etapa en que los datos no sufrían grandes cambios. Se eligió por lo tanto la malla más gruesa de la segunda etapa. Para ejecutar las simulaciones se utilizaron las órdenes: “blockMesh”, “topoSetDict” y “coalChemistryFoam”. La primera define el dominio computación y realiza el mallado, la segunda define las celdas que servirán como fuente de calor y la tercera ejecuta el solver seleccionado.
10. Ejecución de la simulación: Una vez listo el dominio computacional con todas las propiedades necesarias se realizó la corrida de los casos de estudio, para ello se utilizaron las órdenes “topoSetDict” y “coalChemistryFoam”; explicadas en el paso anterior.

En la figura 29 se sintetiza, a grandes rasgos, el proceso seguido por el *solver* *coalChemistryFoam* en la solución de los sistemas estudiados en este trabajo y su interacción con las características definidas en el procedimiento anterior y ecuaciones descritas en la sección 5.1:

Figura 29

Proceso seguido para la solución de los sistemas analizados con el solver coalChemistryFoam



5.3 Combustibles

Para la validación, la combustión en el primer quemador fue llevada a cabo utilizando 3 combustibles diferentes, a saber: pellets de madera (wp), hueso de aceituna (os) y cáscara de

almendra (as), mientras que el segundo quemador fue operado con alimentación de pellets de madera (wp). Las propiedades de estos combustibles fueron tomadas del trabajo de Patiño (97) y son presentadas en la tabla 22. Allí PCI es el poder calorífico inferior, r_{eq} es el radio equivalente de las partículas de biomasa, ρ_p es la densidad real de las partículas y ρ_a es la densidad aparente del lecho de biomasa. Por otra parte, las propiedades del bagazo de *Lippia origanoides*, estudiado una vez validado el modelo, son presentadas en la sección 3.1 de este documento.

Tabla 22

Propiedades del combustible utilizados para la validación

Tipo de combustible	Fórmula empírica	Análisis próximo [%]				PCI [MJ/kg]	ρ_p [kg/m ³]	ρ_a [kg/m ³]	r_{eq} [mm]
		Agua	Volát.	Char	Ceniz.				
Pellets madera (wp)	$CH_{1.71}O_{0.70}$	7.3	69.0	23.0	0.7	16.6	1240	690	4.4
Hueso de aceituna (os)	$CH_{1.50}O_{0.64}$	13	61.3	25.1	0.6	15.3	1070	620	4.2
Cáscara Almendra (as)	$CH_{1.40}O_{0.68}$	11.9	64.1	23.4	0.6	15.6	920	360	6.5

5.4. Simulación y Resultados

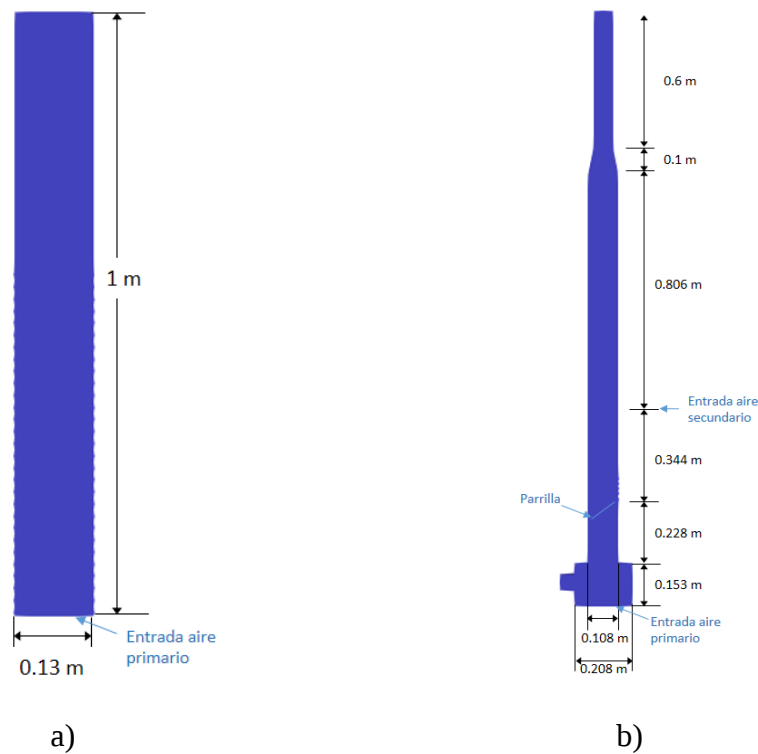
5.4.1 Dominio Computacional y Condiciones de Frontera

Como primer paso del proceso de simulación (presentado en la sección 5.2), se definieron los dominios computacionales mostrados en la figura 30, los cuales son representaciones bidimensionales de los quemadores estudiados (presentados en la sección 4). La elección de dominios bidimensionales es debida a que la variación de las propiedades en la tercera dimensión espacial (eje z) es muy pequeña en comparación con las otras dos (ejes x y y), por lo que se puede

lograr una buena representación del sistema mediante dos dimensiones a un costo computacional más bajo que si se consideraran las tres. Esto es de gran importancia en el modelado de la combustión de biomasa sólida, el cual presenta como reto el alto consumo de recursos computacionales debido a su complejidad (35,135). Es común el estudio de quemadores reales por medio de representaciones unidimensionales y bidimensionales, de acuerdo a la magnitud de la variación de las propiedades en las distintas dimensiones, como se explica en el trabajo de Khodaei et al. (28).

Figura 30

Dominios computacionales trabajados: a) quemador alimentado por lotes (quemador 1) y b) quemador de alimentación continua (quemador 2)



Posteriormente se definieron las condiciones de frontera, que se presentan en la tabla 23, y se definieron las características del proceso y combustible según lo planteado en los apartados 3 al 7 de la sección 5.2. En la tabla 23 la condición `fixedValue` significa que la magnitud tiene un valor conocido (condición tipo Dirichlet), la condición `zeroGradient` corresponde a un flujo conocido (condición tipo Neumann) con un gradiente de cero, `pressureInletOutletVelocity` es una condición que asigna la condición `zeroGradient` al flujo fuera del dominio y dentro del dominio asigna un valor basado en la dirección normal a la frontera, esto para evitar flujo invertido (`backflow`), `noSlip` es una condición que establece un valor de la magnitud igual a cero en la frontera, `totalPressure` asigna un valor uniforme a la presión en la frontera, que en este caso es igual a la presión interna, y la condición `inletOutlet` es igual a `zeroGradient` a menos que el vector velocidad apunte hacia dentro del dominio, en cuyo caso pasa a ser del tipo `fixedValue` igual a 0. Como se puede observar, se supuso que las paredes tienen una temperatura uniforme igual a la temperatura ambiente (medida en el laboratorio), esto debido a que ninguno de los quemadores tenía sus paredes aisladas. Las entradas de oxígeno y nitrógeno corresponden a fracciones másicas de 0.23 y 0.77, respectivamente, lo cual viene de suponer que el aire se compone de 21% oxígeno y 79% nitrógeno en base molar.

Para la validación, el quemador alimentado por bloques (quemador 1) fue simulado en 5 puntos de operación diferentes utilizando los 3 combustibles presentados en la tabla 22, mientras que el quemador de alimentación continua (quemador 2) fue simulado en 5 puntos de operación utilizando los pellets de madera (wp), también descritos en la tabla 22. Los puntos de operación de cada caso son presentados en la tabla 24. Para que el valor de flujo de aire sea independiente a la masa de combustible y geometría del quemador se expresó en $[\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}]$, mientras el flujo másico de combustible se expresó en g/s.

Tabla 23*Condiciones de frontera utilizadas en la simulación*

Magnitud (definida en la carpeta 0)	Entradas de aire	Salida de gases	Paredes
Velocidad	fixedValue (según el caso)	pressureInlet- OutletVelocity	noSlip
Temperatura	fixedValue (291 K)	zeroGradient	fixedValue (291 K)
Presión	zeroGradient	totalPressure	zeroGradient
O ₂	fixedValue (0.23)	inletOutlet	zeroGradient
N ₂	fixedValue (0.77)	inletOutlet	zeroGradient
Otro gases	fixedValue (0)	inletOutlet	zeroGradient

Tabla 24*Condiciones de operación simuladas*

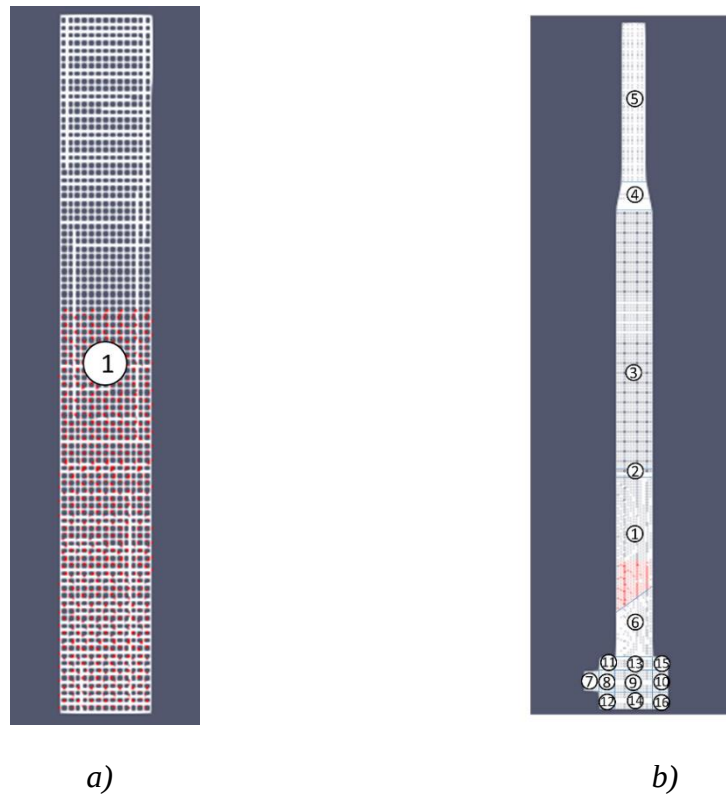
Quemador	Parámetro	1	2	3	4	5
1	Flujo de aire					
	[kg.m ⁻² s ⁻¹]	0.1	0.2	0.3	0.4	0.45
2	Flujo de aire primario					
	[kg.m ⁻² s ⁻¹]	0.0916	0.1054	0.1262	0.1424	0.1470
2	Flujo de aire secundario					
	[kg.m ⁻² s ⁻¹]	0.2749	0.3285	0.2559	0.2961	0.3043
	Flujo de combustible					
	[g. s ⁻¹]	0.4070	0.4326	0.4326	0.4326	0.4583

5.4.2 Análisis de Convergencia de Malla

Continuando con el proceso, se realizó el mallado y análisis de convergencia de malla de los dominios establecidos, para ello se definieron 1 y 16 bloques en los archivos blockMeshDict de las geometrías de los quemadores 1 y 2, respectivamente, como se presenta en la figura 31.

Figura 31

Mallado de los dominios computacionales, a) quemador alimentado por lotes (quemador 1) y b) quemador de alimentación continua (quemador 2)



Se realizaron corridas con diferentes tamaños de malla en los puntos de operación 3 y 4 para los quemadores 1 y 2, respectivamente (tabla 24). En cada corrida se midieron la velocidad y temperatura de los gases a la salida del equipo, el refinamiento de malla fue aumentado

aproximadamente un 15% entre corrida y corrida. En las tablas 25 y 26 se presenta el número de celdas en cada corrida para los bloques definidos y los valores de velocidad y temperatura de salida de los gases, allí para cada bloque se muestra el número de celdas en dirección horizontal y vertical de acuerdo con la figura 31. En la figura 32 se presentan los resultados del análisis de convergencia de malla, como se puede apreciar las magnitudes tienen valores estables a partir del tamaño de malla 7, para los dos quemadores, por lo tanto en las simulaciones se utilizó este tamaño de malla.

Tabla 25

Mallados probados para el quemador 1

Malla	Número de celdas horizontales y verticales		Temperatura del gas a la salida [k]	Velocidad de gas a la salida [m/s]
1	4	28	304.89	0.37
2	5	35	294.60	0.26
3	7	45	1090.81	1.15
4	8	55	910.94	1.01
5	9	63	942.82	1.02
6	10	71	954.54	1.01
7	12	82	912.18	1.20
8	13	92	912.18	1.20
9	15	105	912.51	1.20
10	17	117	912.01	1.21

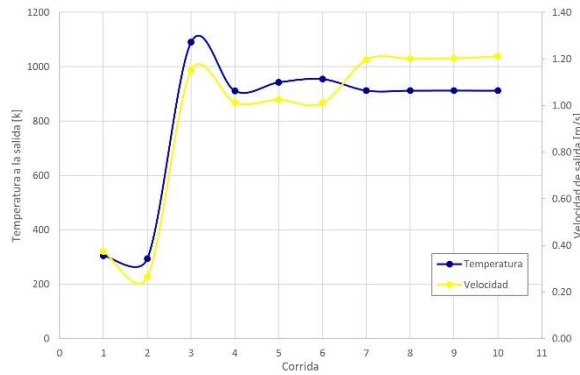
Tabla 26*Mallados probados para el quemador 2*

Bloque	Número de celdas horizontales y verticales según la malla									
	Malla 1	Malla 2	Malla 3	Malla 4	Malla 5	Malla 6	Malla 7	Malla 8	Malla 9	Malla 10
1	3 14	4 18	5 21	7 25	8 29	10 36	11 42	13 49	14 55	17 63
2	3 1	4 1	5 1	7 1	8 1	10 1	11 1	13 1	14 1	17 1
3	3 27	4 33	5 39	7 48	8 56	10 68	11 80	13 92	14 104	17 120
4	3 5	4 7	5 8	7 10	8 11	10 14	11 16	13 19	14 21	17 24
5	3 14	4 18	5 21	7 25	8 29	10 36	11 42	13 49	14 55	17 63
6	3 8	4 10	5 11	7 14	8 16	10 20	11 23	13 27	14 30	17 35
7	2 2	2 3	2 3	3 4	4 4	5 6	5 6	6 7	6 8	7 9
8	2 2	2 3	2 3	3 4	4 4	5 6	5 6	6 7	6 8	7 9
9	3 2	4 3	5 3	7 4	8 4	10 5	11 6	13 7	14 8	17 9
10	2 2	2 3	2 3	3 4	4 4	5 6	5 6	6 7	6 8	7 9
11	2 1	2 2	2 2	3 3	4 3	5 4	5 4	6 5	6 5	7 6
12	2 2	2 3	2 3	3 4	4 4	5 6	5 6	6 7	6 8	7 9
13	3 1	4 2	5 2	7 3	8 3	10 4	11 4	13 5	14 5	17 6
14	3 2	4 3	5 3	7 4	8 4	10 6	11 6	13 7	14 8	17 9
15	2 1	2 2	2 2	3 3	4 3	5 4	5 4	6 5	6 5	7 6
16	2 2	2 3	2 3	3 4	4 4	5 6	5 6	6 7	6 8	7 9
Temperatura a la salida [K]	408.07	360.51	340.38	382.94	358.78	434.70	390.19	395.90	389.45	390.05
Velocidad de salida [m/s]	1.89	1.43	1.21	1.43	1.29	1.72	1.46	1.48	1.47	1.47

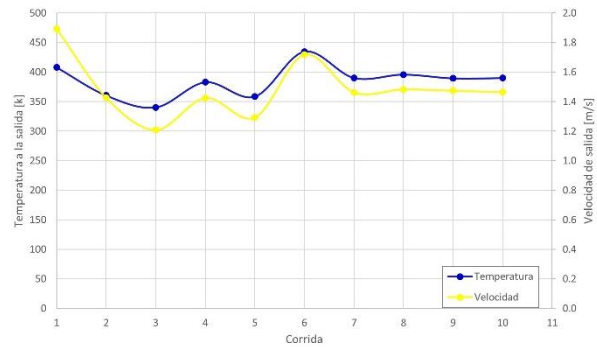
Figura 32

Resultados del análisis de independencia de malla, a) quemador alimentado por lotes

(quemador 1) y b) quemador de alimentación continua (quemador 2)



a)



b)

5.4.3 Validación

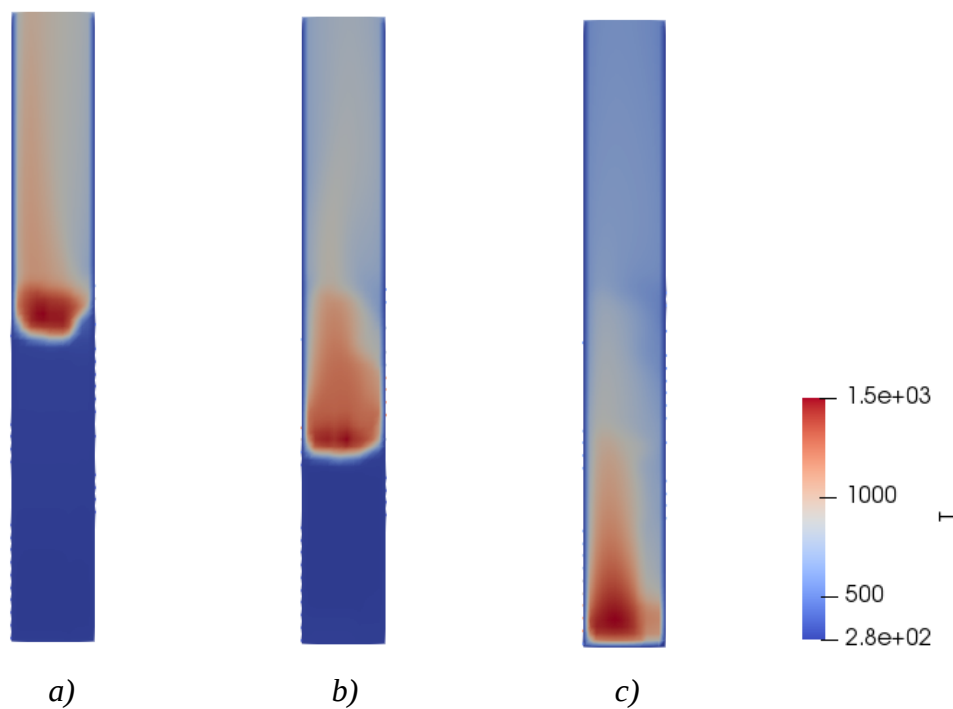
5.4.3.1 Quemador Alimentado por Lotes (Quemador 1). Con el tamaño de malla ya definido, se procedió a realizar las simulaciones de la combustión en el quemador 1 alimentado con los combustibles ya mencionados y las condiciones de operación presentadas en la tabla 24. Este proceso se llevó a cabo utilizando 3 tipos de biomásas diferentes para verificar la idoneidad del modelo para simular el proceso con diferentes tipos de biomásas lignocelulósicas. Inicialmente, estas simulaciones se realizaron con el objetivo de obtener la velocidad del frente de llama y la temperatura máxima en el equipo; el primero de estos valores fue obtenido, como masa quemada por unidad de tiempo y unidad de área, a partir de los cambios en la temperatura en el lecho con el tiempo, por medio de la ecuación 59:

$$\frac{\dot{m}}{A} = \rho_a \times \frac{\Delta y}{\Delta t} \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{s}} \right] \quad (59)$$

Donde Δy es la distancia entre dos puntos a la misma temperatura en dos momentos diferentes y Δt es el tiempo transcurrido entre dichos momentos. Como muestra de los resultados, en la figura 33 se presenta el perfil de temperatura en el quemador, alimentado con pellets y con un flujo de aire de combustión de $0.2 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, a los 1000, 3500 y 7000 segundos.

Figura 33

Avance del frente de llama en la combustión de pellets de madera (wp) con un flujo de aire de $0.2 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ en el quemador 1, a los: a) 1000s, b) 3500 s y c) 7000s. El perfil de temperaturas se presenta en Kelvin



Los valores obtenidos fueron comparados con los valores experimentales reportados en el trabajo de Patiño (97), en la figura 34 y tabla 27 se presenta la comparación entre valores simulados y experimentales para los tres combustibles analizados. La figura 34 muestra las curvas de flujo

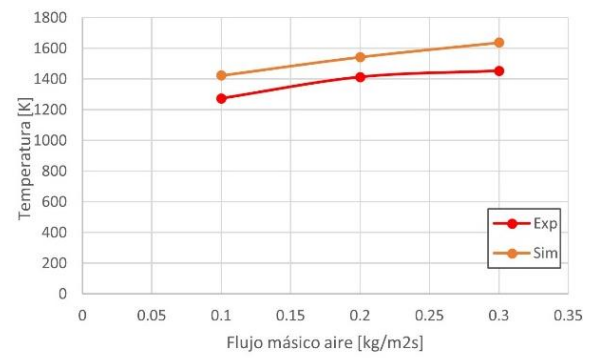
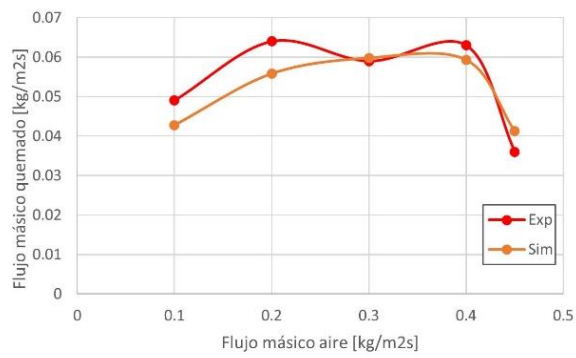
másico de ignición y temperatura máxima, y en la tabla 27 se presenta el error relativo entre los datos calculados y los experimentales ($\%E = \frac{|Dato\ experimental - Dato\ calculado|}{Dato\ experimental}$). En las curvas de flujo másico de ignición se observan los tres regímenes en que el proceso de combustión se puede llevar a cabo según el flujo de aire de entrada: limitado por oxígeno, limitado por reacción y de enfriamiento por convección. A bajos valores de flujo de aire, la reacción es incompleta y el proceso se limita por la cantidad de oxígeno, observándose temperaturas más bajas y una relación casi lineal entre el flujo másico de aire y el flujo másico quemado, a medida que el aire aumenta también aumenta el enfriamiento haciendo que la velocidad del frente de llama llegue a un máximo y el proceso entre en una fase en la que esta es casi independiente del flujo de aire, llamada zona limitada por la reacción, y finalmente, con un flujo de masa todavía mayor, el enfriamiento por convección cobra una gran importancia haciendo que disminuya la velocidad del frente de llama hasta que ya no se produzca la reacción. Como se puede observar, los valores de velocidad del frente de llama siguen la tendencia de los resultados experimentales, no obstante, se presentan ciertas sobre-estimaciones y sub-estimaciones en los valores de velocidad del frente de llama y se observa una sobre-estimación de los valores de temperatura máxima del lecho; estas desviaciones se deben principalmente a las simplificaciones del modelo, como suponer a las partículas como sistemas concentrados (thermally thin), tomar a las paredes del quemador como isotérmicas o aproximar la forma de las partículas a esferas del mismo volumen. Al utilizar la aproximación de sistemas concentrados se desprecian los gradientes de temperatura en el interior de las partículas, que a su vez afectan la temperatura en la superficie, haciendo que se obtenga un efecto de enfriamiento menos pronunciado (17,36); esto se puede observar especialmente en los resultados de la combustión de cáscara de almendra, que al tener partículas de mayor tamaño se alejan más del comportamiento de sistema concentrado. Por otro lado, Las paredes del quemador

realmente están sometidas a convección y radiación con los alrededores, el tomarlas a la misma temperatura de los alrededores puede ocasionar una sobreestimación de las pérdidas de calor. Finalmente, El suponer que las partículas del combustible son esféricas origina una variación en el área de transferencia de calor, lo cual afecta la transferencia por radiación y convección dentro del quemador. Además de lo anterior, hay que tener en cuenta que los termopares utilizados para la medición experimental realizan mediciones de temperatura en un punto determinado mientras que por medio de la simulación se obtienen valores promedio en el plano en donde se encuentra el termopar, esto también puede causar disparidad entre los datos.

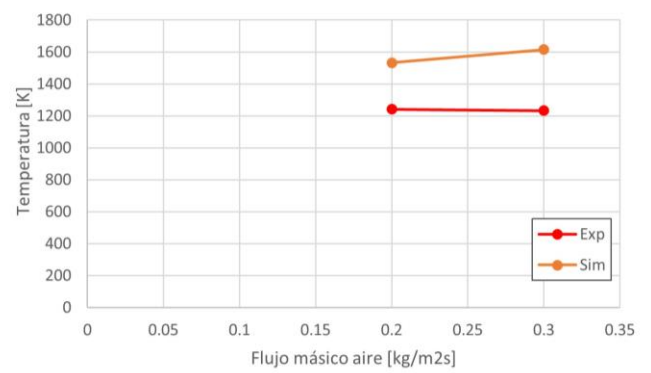
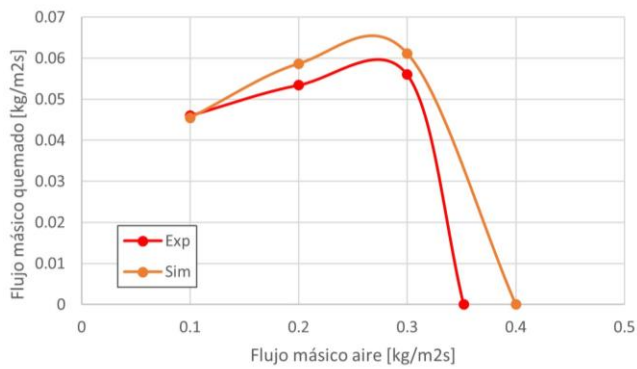
El uso de las simplificaciones mencionadas se justifica por la disminución en la complejidad del modelo, que es uno de los retos en la simulación de este tipo de procesos. A pesar de ellas, el modelo desarrollado da una buena idea del comportamiento de la combustión sólida de lecho fijo a diferentes condiciones y con diferentes tipos de biomasa, constituyéndose en una herramienta valiosa para el estudio del proceso. Como se observa en la tabla 27, los resultados de la simulación presentan valores de error relativo inferiores al 13%, en la mayoría de los casos y algunos valores superiores en las condiciones más extremas, los cuales se encuentra en el margen obtenido en el estado del arte sobre el tema, como se puede apreciar en las referencias (17,36,81,136).

Figura 34

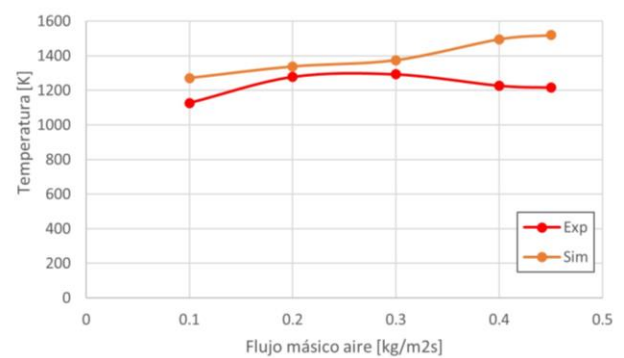
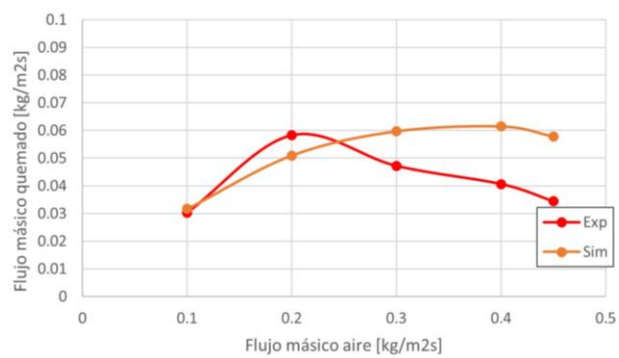
Curvas experimentales y simuladas de flujo másico de ignición y temperatura del frente de llama a diferentes flujos másicos de aire en el quemador 1, para los combustibles: a) pellets de madera (wp), b) hueso de aceituna (os) y c) cáscara de almendra (as)



a)



b)



c)

Tabla 27

Error relativo (%E) de los valores de flujo másico de ignición y temperatura máxima simuladas

Flujo aire [kg/m ² s]	wp		os		as	
	F. ignición	T. máx.	F. ignición	T. máx.	F. ignición	T. máx.
0.1	12.69	11.77	1.16	-	4.43	12.71
0.2	12.80	9.19	9.736	23.48	12.62	4.64
0.3	1.29	12.624	9.206	30.97	26.46	6.32
0.4	5.88	-	-	-	51.19	21.86
0.45	14.54	-	-	-	-	-

Nota. Algunos valores no son presentados porque no se cuenta con datos experimentales para el cálculo.

5.4.3.2 Quemador de Alimentación Continua (Quemador 2). Además de simular el perfil de temperaturas y el avance del frente de llama, el modelo está en la capacidad de calcular la emisión de gases durante el proceso. Para validar estos valores se simuló el quemador 2 y se compararon sus resultados con los obtenidos de manera experimental en la Universidad de Vigo durante el tiempo de estancia doctoral, presentados en la sección 4.2 de este libro.

En la figura 35 se presenta la fracción másica de CO₂ y O₂ en el quemador operando en el punto de operación 4 y en la figura 36 se muestra la comparación entre los resultados simulados y experimentales de emisiones de CO₂ y O₂, en porcentaje en volumen, a la salida del equipo. Las gráficas de la figura 36 fueron comparadas por medio del error relativo, como se puede apreciar en la tabla 28. Las simulaciones proveen una buena aproximación al porcentaje real de estas emisiones, cuya desviación se encuentra dentro del rango de otros estudios sobre el tema

(75,81,137), sin embargo, se presentan diferencias con respecto al comportamiento experimental; principalmente a bajos valores de flujo de aire de combustión. Además de las simplificaciones mencionadas en el apartado anterior, estas desviaciones pueden deberse al submodelo utilizado para la combustión en el lecho. Las tres etapas del proceso implican transferencia de masa de las partículas al gas, la cual depende de la geometría de las partículas y de complejas reacciones químicas que rompen la estructura sólida para liberar los gases (127); el modelo utilizado no cuenta con ese nivel de detalle, en lugar de ello el usuario especifica la fracción de masa perdida por partículas esféricas en cada etapa al inicio de la simulación, lo cual puede diferir de los valores en las condiciones de operación reales.

Figura 35

Emisiones en el quemador 2 en el punto de operación 4: a) perfil de CO₂ y b) perfil de O₂. Los valores se dan en fracción másica

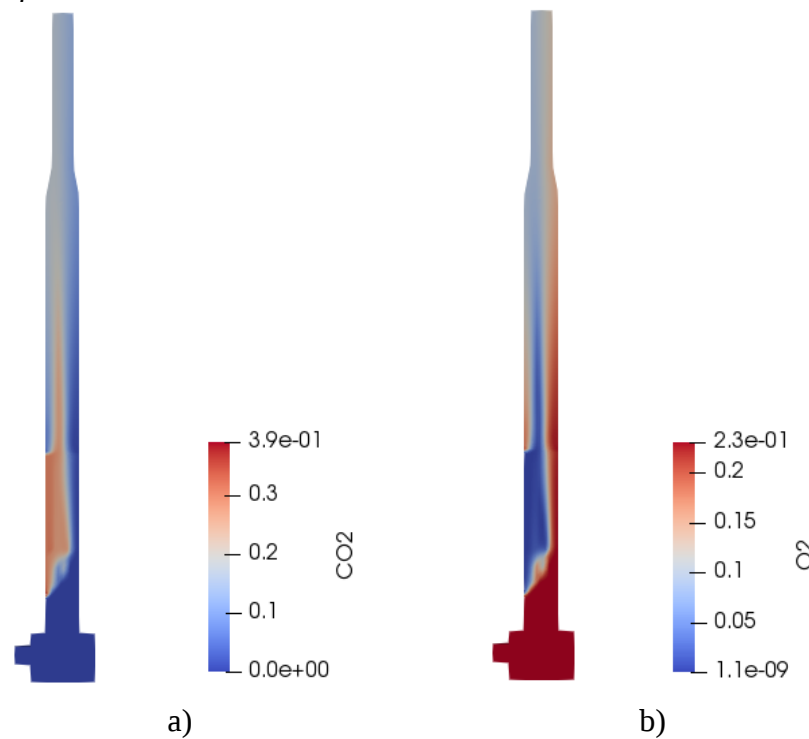
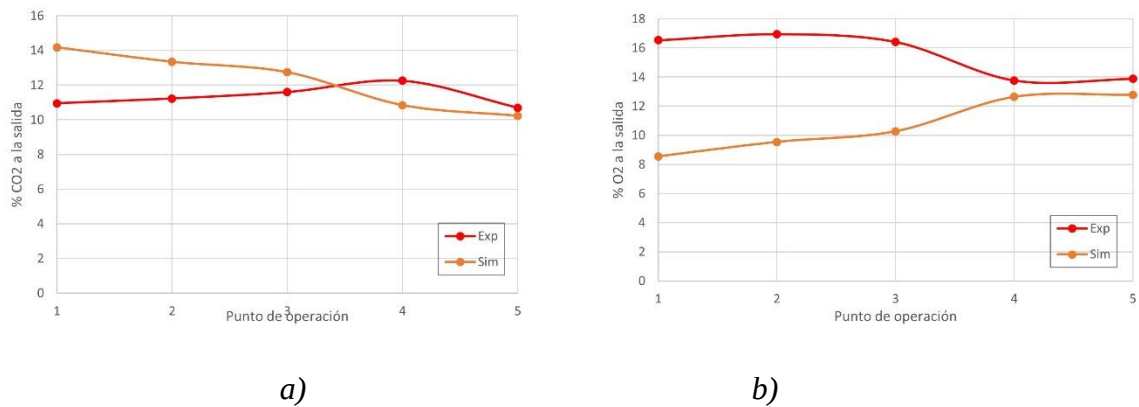


Figura 36

Valores experimentales y simulados de CO_2 y O_2 a la salida del quemador 2 en diferentes condiciones de operación: a) emisiones de CO_2 y b) emisiones de O_2 . Las emisiones se encuentran en porcentaje en volumen

**Tabla 28**

Valores teóricos y experimentales de emisiones de CO_2 y O_2 en los 5 puntos de operación probados

Punto de operación	Experimentales		Simulados		%E	
	CO_2 [%Vol]	O_2 [%Vol]	CO_2 [%Vol]	O_2 [%Vol]	CO_2 [%]	O_2 [%]
1	10.95	16.53	14.18	8.55	29.49	48.27
2	11.23	16.95	13.34	9.54	18.83	43.70
3	11.60	16.42	12.74	10.27	9.86	37.45
4	12.26	13.77	10.85	12.63	11.50	8.23
5	10.69	13.88	10.23	12.78	4.31	7.96

Las mediciones de temperatura obtenidas en las pruebas con el quemador 2 y su respectiva comparación con los resultados simulados son presentadas en el apéndice G. Dichas mediciones confirman la precisión del modelo, en la medición de temperatura, presentada en la tabla 27.

5.4.4 Combustión del Bagazo de *Lippia Origanoides*

Una vez validado el modelo, fue utilizado para simular la combustión del bagazo de *Lippia origanoides* en el quemador tubular alimentado por bloques (quemador 1). Como muestra de los resultados, en la figura 37 se presentan los perfiles de temperatura (en K) y fracción másica de CH₄, CO₂ y H₂O obtenidos para la combustión de tallos de la planta con flujo másico de aire de 0.25 kg.m⁻².s⁻¹ a los 1500 segundos del proceso. En la figura 38 se muestran las curvas de flujo másico quemado y temperatura máxima del frente de llama a diferentes flujos másicos de aire, para las muestras de tallos (T), hojas (H) y mezcla de tallos y hojas (M) de la planta, descritas en la sección 3.1. Al igual que en las curvas de los combustibles utilizados para la validación (as, os y wp), en estas curvas se observan los tres regímenes de combustión según la cantidad de aire de combustión: limitado por oxígeno, limitado por reacción y de enfriamiento por convección. El flujo de aire con que inicia la combustión en las biomásas H y M es inferior que en la biomasa T, esto se debe a la menor densidad de las muestras H y M que se traducen en menor masa de combustible en el quemador y por lo tanto una mayor relación aire combustible a las mismas condiciones de operación. Los combustibles T, H y M tienen relaciones estequiométricas aire-combustible de 5.18, 4.42 y 4.82 respectivamente (obtenidas a partir de balances estequiométricos); estas relaciones son alcanzadas por las últimas dos biomásas a menores valores de aire de entrada en el equipo. La velocidad del frente de llama es un indicador del desempeño de la combustión en quemadores de lecho fijo (28), como se puede observar, la velocidad del frente de llama es mayor para el combustible T, lo que indica un mejor desempeño del proceso; esto tiene que ver con las características propias de esta biomasa, evidenciadas en un mayor poder calorífico y en valores más favorables de los parámetros de la combustión T_i , T_f , T_p , D_i y S (calculados en las

sección 3.2). Solamente el desempeño de la combustión de la biomasa T se puede equiparar con el de las biomásas as, os y wp, presentadas anteriormente. Por otra parte, se observa que la temperatura máxima del bagazo de *Lippia origanoides* está en el mismo rango de las biomásas usadas para la validación, su valor se incrementa al incrementarse el flujo de aire ya que con mayores cantidades de aire se puede logra una combustión más completa.

El modelo también fue utilizado para simular la emisión de CO_2 en el quemador 1 alimentado con los combustibles as, os y wp, estas simulaciones fueron realizadas para un flujo másico de aire de $0.2 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. En la tabla 29 se presentan dichas emisiones a la salida del dispositivo para los tres combustibles recién mencionados y para las muestras de bagazo de *Lippia origanoides*. Como se puede apreciar las emisiones de las muestras de tallos de *Lippia origanoides* son ligeramente superiores a las de los otros 3 combustibles mientras que las de hojas y mezcla muestran valores considerablemente superiores; lo cual, sumado a los anteriores resultados, indica que los tallos son una biomasa con potencial para ser utilizada eficientemente como combustible sólido.

Figura 37

*Perfiles de temperatura y fracciones másicas de CH_4 , CO_2 y H_2O en el quemador 1 alimentado con tallos de *Lippia origanoides* y flujo de aire de $0.25 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ a los 1500 segundos*

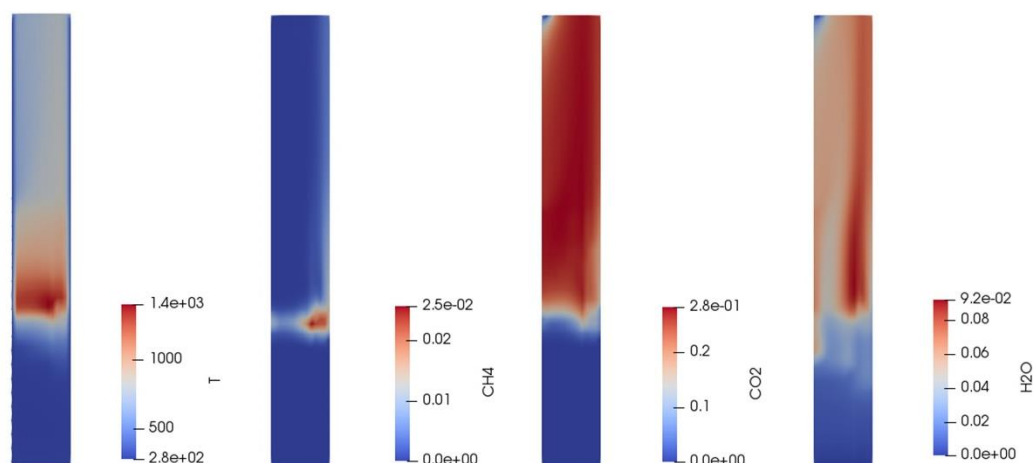
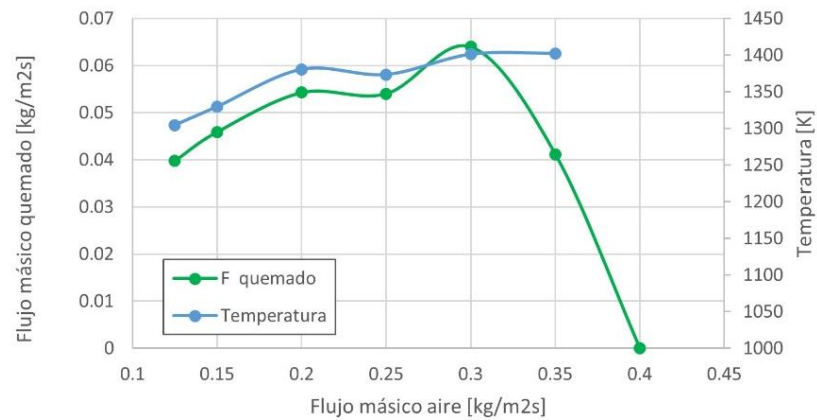
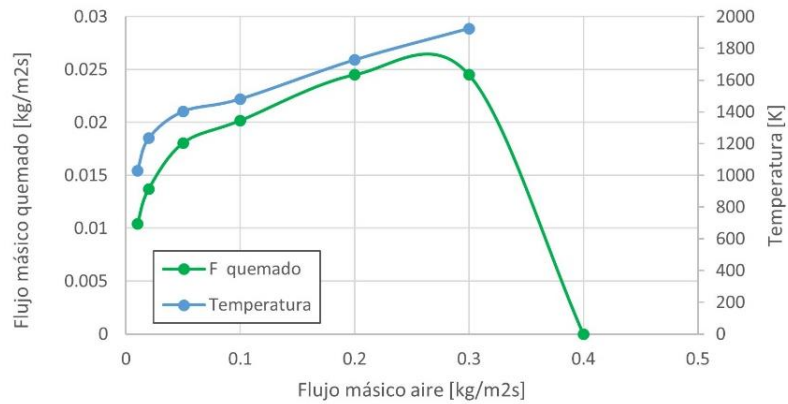


Figura 38

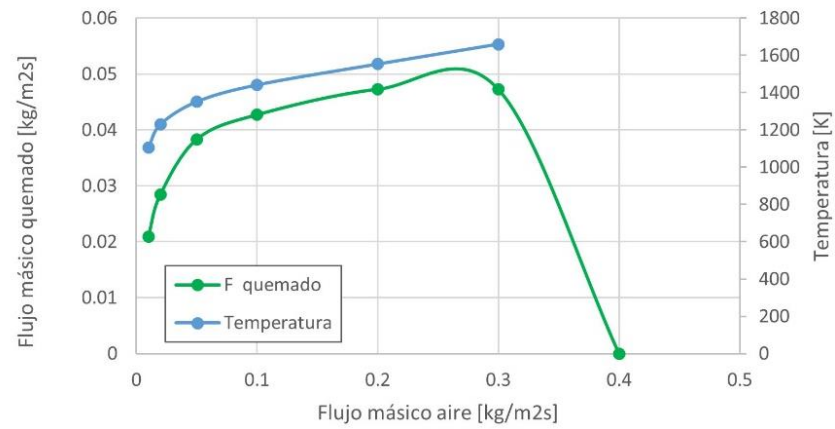
Flujo másico quemado y temperatura máxima del frente de llama a diferentes flujos másicos de aire para biomasa de bagazo de Lippia organoides: a) tallos, b) hojas y c) mezcla de hojas y tallos



a)



b)



c)

Tabla 29

Emisiones de CO₂ en porcentaje en volumen en el quemador 1 para diferentes combustibles a 0.2 kg.m⁻².s⁻¹

wp	os	as	T	H	M
17.59	17.91	17.15	18.38	23.84	21.43

6. Conclusiones

6.1 Referente al primer objetivo específico

Se caracterizaron muestras de tallos, hojas y mezcla de tallos y hojas de bagazo de *Lippia origanoides* por medio de la determinación de las propiedades: composición elemental, composición próxima, densidad aparente, densidad real, tamaño de partículas y poder calorífico. Todas las propiedades fueron determinadas de manera experimental en los laboratorios de la Universidad Industrial de Santander con excepción del poder calorífico, que fue determinado por medio de la correlación de Sheng y Azevedo. Los resultados fueron similares a los de otras biomásas lignocelulósicas reportadas en la literatura, como se puede observar en las tablas 3, 4 y 5. Los valores de densidad energética y de masa son superiores en la muestra de tallos, lo cual muestra su mayor potencial combustible con respecto a otras dos muestras estudiadas. En adición, la muestra de hojas presenta un contenido superior de cenizas, por lo que su uso puede ocasionar problemas de mantenimiento debido a los depósitos formados por la fusión de estos residuos.

También se realizaron pruebas termogravimétricas en atmósfera oxidante (aire sintético) a cuatro velocidades de calentamiento (5, 10, 15 y 20 °C/min) y en atmósfera inerte (N₂) a tres velocidades de calentamiento (5, 10 y 20 °C/min) a las mismas tres tipos de muestras de bagazo de *Lippia origanoides* proveniente del proceso de extracción de aceites esenciales. Se observó que, como es común en biomásas lignocelulósicas, el proceso de combustión consta de tres etapas: secado, pirólisis y combustión de la fase carbonosa; la primera etapa se llevó a cabo desde la temperatura ambiente hasta los 110°C, la segunda entre los 220 y 340°C y la tercera a partir de los 440°C, con una etapa de transición entre las etapas dos y tres entre los 340 y 440°C. A partir de las curvas termogravimétricas en atmósfera oxidante fueron calculados los parámetros de la

combustión: temperatura de ignición (T_i), temperatura de quemado (T_f), temperatura pico (T_p), índice de ignición (D_i) e índice S, para las tres muestras. Estos valores están dentro del rango de valores reportados para otras biomásas vegetales como el bagazo de bambú, las agujas de pino, las astillas de eucalipto y el bagazo de caña de azúcar, lo cual se detalla en la sección 3.2 de este documento. También se encontró que los valores más altos de T_i , D_i y S, y los valores más bajos de T_f y T_p , en las muestras de tallos; lo cual indican que estas muestras presentan mejores características para la combustión que las de hojas y mezclas. También se encontró que las tasas de calentamiento presentan una relación lineal con los parámetros mencionados, lo cual permite su cálculo a tasas diferentes a las aquí estudiadas.

6.2 Referente al segundo objetivo específico

Se realizó un estudio cinético de la descomposición y oxidación de las muestras de bagazo de *Lippia origanoides* en atmósfera oxidante por medio de los métodos isoconversionales de Friedman y Kissinger, utilizando las curvas máster plots para la determinación de los modelos de reacción, y con el esquema de reacciones independientes considerando seis reacciones paralelas. También se realizó el modelado cinético de la descomposición de las muestras en atmósfera inerte, inicialmente por medio de los métodos de Friedman y dos reacciones paralelas independientes para la fase de pirólisis y luego por medio del de seis reacciones paralelas independientes para todo el proceso. Se encontró que, los tripletes cinéticos obtenidos para la descomposición y oxidación en atmósfera oxidante por el método de Friedman son adecuados para el modelado de la combustión de tallos en todo el proceso y de hojas y mezcla en las etapas de pirólisis y transición, mientras que los valores calculados por el método de Kissinger son adecuados en la etapa de pirólisis para todas

las muestras y en la fase de transición para las muestras de tallos y hojas; esto se corrobora por valores de desviación promedio (AVP), con respecto a los datos experimentales, inferiores al 5% en los casos mencionados. El método de Friedman para la descomposición en atmósfera inerte arrojó resultados adecuados con valores de AVP bajos para la pirólisis, inferiores al 4% para el proceso con tallos, hojas y mezcla, con excepción de los valores para mezcla a velocidades de calentamiento de 5 °C/min, en la primera parte del proceso, y 10 y 20 °C/min, en la parte final. El esquema de reacciones paralelas independientes representó una mejoría en la precisión del modelado, permitiendo obtener valores con un mejor ajuste con respecto a los experimentales (Con $\%Fit < 5\%$ para todas las velocidades y muestras analizadas) y brindando una descripción más detallada del proceso; sin embargo hay que tener en cuenta el aumento en la complejidad a la hora de utilizar sus resultados en modelos más generales de la combustión.

6.3 Referente al tercer y cuarto objetivos específicos

Se implementó un modelo bidimensional de la combustión de biomasa sólida en OpenFOAM, el cual por medio de un enfoque euleriano-lagrangiano, permite predecir el perfil de temperaturas y emisiones en quemadores de lecho fijo a diferentes condiciones de operación y para diferentes tipos de combustibles. Los resultados del modelo fueron contrastados con datos experimentales de temperatura y flujo quemado en un quemador alimentado por lotes, y emisiones de CO₂ y O₂ en un quemador con sistema de alimentación continua, obteniendo un desempeño satisfactorio en la predicción, con valores de error relativo inferiores al 13% en la mayoría de los casos y algunos valores superiores en las condiciones más extremas, los cuales se encuentra en el margen obtenido en el estado del arte sobre el tema.

Los datos experimentales para la validación fueron obtenidos en la Universidad de Vigo, los datos del quemador de alimentación continua fueron tomados directamente por el autor mientras que los datos del quemador alimentado por lotes fueron tomados previamente por los investigadores de dicha institución. El quemador de alimentación continua fue operado con pellets de madera comerciales y el quemador alimentado por lotes con tres tipos de biomásas diferentes, de cada quemador se obtuvieron datos de 5 condiciones de operación para cada uno de los combustibles utilizados. De los puntos de operación utilizados en las pruebas del quemador de alimentación continua, tres fueron puntos de operación comunes para el equipo y dos puntos extremos que no suelen utilizarse. En dicho quemador se observó que al aumentar la cantidad de aire se presenta un aumento en las emisiones de CO_2 , y una disminución en las de O_2 , hasta un valor pico a partir del cual las emisiones de CO_2 empiezan a disminuir y las de O_2 a aumentar; esto puede representar el mejoramiento de la combustión con el aumento de oxígeno que permite lograr una combustión más completa hasta el cierto punto en donde el efecto de la convección cobra gran importancia.

Los resultados de la simulación muestran una sobre estimación en los valores de temperatura máxima en el lecho y algunas variaciones en los valores de velocidad de frente de llama y emisiones gaseosas en comparación con los datos experimentales. Esto puede deberse a las simplificaciones utilizadas en el modelo, especialmente el suponer a las partículas como sistemas concentrados esféricos, suponer que las paredes son fronteras isotérmicas y utilizar un modelo simplificado para la combustión en el lecho sólido. El uso de estas simplificaciones se justifica debido a la disminución en la complejidad del modelo, la cual es uno de los retos en la simulación de este tipo de procesos.

6.4 Conclusión Final

El modelo desarrollado fue utilizado para simular la combustión de las muestras ya caracterizadas de tallos, hojas y mezcla de tallos y hojas de *Lippia origanoides*. En las curvas de flujo másico quemado vs flujo másico de aire obtenidas se observa una primera región de baja temperatura en que el flujo másico quemado aumenta de forma casi lineal con el aumento en el flujo másico de aire, seguida de una etapa en que los flujos son casi independientes y terminando con una etapa de disminución del flujo másico quemado. Esto es debido a que, a bajas cantidades de aire la reacción es incompleta y cualquier aumento en la cantidad de oxígeno hace que la reacción se complete en mayor grado hasta un punto en que el aumento enfriamiento por convección limita el incremento en la velocidad del frente de llama y posteriormente la hace disminuir. Este es un comportamiento que también se ha observado en otras biomásas del mismo tipo, a las tres etapas descritas se les suelen llamar regímenes limitado por oxígeno, limitado por reacción y de enfriamiento por convección.

A partir de los análisis de las muestras de bagazo de *Lippia origanoides*, se observa que la velocidad del frente de llama y las emisiones de CO₂ en la combustión de los tallos se equipara a los valores presentados por los pellets de madera comerciales (wp), mientras que la combustión de las hojas y de la mezcla presenta menores velocidades del frente de llama y mayores emisiones. Esto demuestra un mejor desempeño como combustible de los tallos en relación con los otros dos tipos de muestras, corroborando lo indicado en la caracterización previa de estas tres biomásas y llevando a la conclusión de que los tallos de la planta tienen el potencial de ser utilizados como combustible sólido relativamente eficiente en sistemas de combustión, mientras que las hojas, al igual que la mezcla de hojas y tallos, podrían presentar un desempeño inferior al deseado en la operación de estos equipos.

7. Producción Intelectual

A partir de la tesis presentada en este documento se han generado los siguientes productos de divulgación científica:

Tabla 30

Producción intelectual generada en la tesis

Tipo	Nombre	Revista o Evento	Estado	Ref.
Artículo	Kinetic study of the thermal decomposition of <i>Lippia origanoides</i> bagasse	Bioresource Technology Reports (ISSN: 2589-014X)	Publicado	(117)
Artículo	Fique as a Sustainable Material and Thermal Insulation for Buildings: Study of Its Decomposition and Thermal Conductivity	Sustainability (ISSN: 2071-1050)	Publicado	(115)
Artículo	Solid biomass combustion modeling: Bibliometric analysis and literature review of the latest developments in OpenFOAM based simulations	Bioresource Technology Reports (ISSN: 2589-014X)	Publicado	(70)
Artículo	Devolatilization of <i>Lippia origanoides</i> bagasse. A kinetic study	Sustainable Chemistry and Pharmacy (ISSN: 2352-5541)	Publicado	(118)
Artículo	CFD modelling of biomass boilers - a review of the state of the art	Respuestas (ISSN: 2422-5053)	Publicado	(69)

Tipo	Nombre	Revista o Evento	Estado	Ref.
Artículo	Study of solid biomass combustion modeling using OpenFoam	ACI – Avances en Ciencias e Ingeniería (ISSN: 2528-7788)	Publicado	(125)
Artículo	Thermal Decomposition of <i>Lippia origanoides</i> Bagasse	---	Sometido	---
Artículo	Computational Modeling of Combustion in a Panela Furnace using Openfoam	---	Sometido	---
Ponencia	Modelado CFD de la combustión en calderas de biomasa – Revisión del estado del arte	XIV Congreso Iberoamericano de Ingeniería Mecánica 2019	Presentada	---
Ponencia	Thermal decomposition of <i>Lippia origanoides</i> bagasse. A kinetic study	6 th Green and Sustainable Chemistry Conference	Presentada	---
Ponencia	Thermal decomposition of <i>Lippia origanoides</i> bagasse (Part 2)	Congreso Internacional de Ingeniería Industrial y Mecánica (ICIME 2022)	Presentada	---
Póster	Solid biomass combustion modeling: A review of the la test developments and OpenFOAM based simulations	3rd International Conference for Bioresource Technology for Bioenergy, Bioproducts & Environmental Sustainability	Presentado	---

Tipo	Nombre	Revista o Evento	Estado	Ref.
Póster	Study of solid biomass combustion modeling using OpenFOAM	Latin America High Performance Computing Conference - CARLA2020	Presentado	---
Co-dirección	Evaluación del bagazo de <i>lippia origanoides</i> HBK derivado del proceso de extracción de aceites esenciales como combustible sólido para procesos de combustión	---	Finalizada	(95)
Tesis				
Pregrado				
Dirección	Adaptación de banco de pruebas de combustión ciclónica para uso como quemador de lecho fijo y estudio experimental de la combustión de biomasa residual de Lippia Origanoides	---	Finalizado	---

8. Contribuciones de este trabajo

La falta de conocimiento de las propiedades de potenciales combustibles, especialmente del tipo residual, y la ineficiencia de los quemadores son dos grandes retos a superar en materia de combustión de biomasa sólida. Esta tesis contribuye con la solución de esos dos retos por medio de:

- El conocimiento de las propiedades combustibles de una biomasa residual local (bagazo de *Lippia origanoides*) mediante su caracterización físico-química y curvas de descomposición térmica.
- La evaluación de los parámetros de desempeño de la combustión de dicha biomasa a partir de sus curvas termogravimétricas en atmósfera oxidante.
- El modelado cinético de la descomposición térmica y oxidación de esta biomasa por medio de los métodos de Friedman, Kissinger, 2 Reacciones Paralelas Independientes y 6 Reacciones Paralelas Independientes, y la validación de los respectivos resultados por medio de la comparación con datos experimentales.
- La adecuación de un modelo CFD de simulación de la combustión en OpenFOAM que permite conocer los perfiles de temperaturas y emisiones en diferentes tipos de quemadores de lecho fijo, a diferentes condiciones de operación y alimentados con diferentes tipos de biomasa lignocelulósicas.

También se contribuyó con el desarrollo metodológico de los estudios de simulación de la combustión de biomasa sólida por medio de:

- La comparación de tres métodos cinéticos que habían arrojado buenos resultados en estudios previos sobre la descomposición térmica y oxidación de biomasa sólida.
- El desarrollo de un método para la simulación de la combustión de biomasa sólida en OpenFOAM utilizando el *solver* “coalChemistryFoam.

Por último, se contribuyó con la divulgación social del conocimiento científico por medio de la producción intelectual presentada en la sección siete de este documento. La cual, para el conocimiento del autor, actualiza el estado del arte sobre el modelado CFD de la combustión sólida, incluyendo la primera revisión publicada sobre los trabajos desarrollado en OpenFOAM y su respectivo análisis bibliométrico, y presenta los primeros datos de propiedades combustibles y cinética del bagazo de *Lippia origanoides*.

9. Recomendaciones para futuros trabajos

Aunque las propiedades del bagazo de tallos de *Lippia origanoides* son similares a las de otras biomásas utilizadas en la combustión sólida, su desempeño como combustible podría mejorar al someterla a tratamientos previos, tipo peletización o torrefacción, con lo cual se podría alcanzar una mayor densidad energética y evitar problemas de almacenamiento y mantenimiento. Se podría continuar con la investigación de la biomasa mencionada al someterla a diferentes pretratamientos y estudiar los cambios que estos provocan en sus propiedades y en el desempeño de la combustión, para lo cual el modelo CFD implementado podría ser de mucha ayuda.

Un siguiente paso en el desarrollo del modelo CFD de la combustión en OpenFOAM podría provenir de la implementación de submodelos cinéticos más detallados que consideraran más de una reacción y de la consideración tridimensional del dominio computacional. De esta manera se lograría una representación más real del proceso, aunque añadiendo mayor complejidad al mismo, valdría la pena estudiar la mejoría en la precisión de los resultados y el incremento en el tiempo computacional que dichos cambios acarrearía.

La validación del modelo CFD fue realizada por medio de pruebas experimentales en un laboratorio externo a la Universidad Industrial de Santander ya que la institución no cuenta con este tipo de dispositivos en sus instalaciones. Un aporte significativo que permitiría continuar con esta línea de investigación en la Universidad sería el desarrollo de bancos de combustión sólida propios que permitieran estudios experimentales más detallados y a su vez desarrollos más complejos en el campo del modelado del proceso.

El modelo utilizado demostró resultados satisfactorios en la simulación de la combustión de diferentes tipos de biomasa y diferentes condiciones de operación. Este podría ser utilizado para posteriores estudios del desempeño como combustible de nuevas biomásas residuales.

Referencias Bibliográficas

1. Casado Villaverde I. Optimización de la extracción de aceites esenciales por destilación en corriente de vapor [Internet] [Pregrado]. [España]: Politécnica de Madrid; 2018. Available from: https://oa.upm.es/49669/1/TFG_IRENE_CASADO_VILLAVERDE.pdf
2. Osareh F. Bibliometrics, Citation Analysis and Co-Citation Analysis: A Review of Literature I. Libri. 1996 Jan 1;46:149–58.
3. Universidad de Alicante. Análisis Elemental - Servicios Técnicos de Investigación [Internet]. [cited 2020 Mar 2]. Available from: <https://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x/analisis-elemental.html>
4. Hougen OA, Ragatz RA. Principios de los procesos químicos .balances de materia y energia. Reverte; 1974. 568 p.
5. Susmozas A. Análisis de sistemas energéticos basados en gasificación de biomasa [Internet] [Doctorado]. [España]; 2015 [cited 2019 Jun 9]. Available from: <https://eciencia.urjc.es/handle/10115/13599>
6. Rueda-Ordoñez YJ. Thermal decomposition analysis of sugarcane straw in inert and oxidative atmospheres through thermoanalytical methods [Internet] [Doctorado]. [Campinas]: University of Campinas; 2016 [cited 2019 Sep 2]. Available from: http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/320795/1/RuedaOrdonez_YesidJavier_D.pdf
7. García Fernández R. Modelización cinética y optimización de parámetros de combustión en calderas de biomasa. [Internet] [Doctorado]. [España]: Universidad de Oviedo; 2014 [cited 2019 Jun 8]. Available from: <http://digibuo.uniovi.es/dspace/handle/10651/28947>
8. Barros J, Serk H, Granlund I, Pesquet E. The cell biology of lignification in higher plants. Ann Bot. 2015 Jun;115(7):1053–74.
9. van Eck NJ, Waltman L. Visualizing Bibliometric Networks. In: Ding Y, Rousseau R, Wolfram D, editors. Measuring Scholarly Impact: Methods and Practice [Internet]. Cham: Springer International Publishing; 2014 [cited 2021 May 31]. p. 285–320. Available from: https://doi.org/10.1007/978-3-319-10377-8_13
10. Martí BV. Aprovechamiento de la biomasa para uso energético [Internet]. Reverté; 2017 [cited 2022 Feb 21]. Available from: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/libro?codigo=746177>
11. Ortiz AC, Peña JZ. Implicaciones históricas y biológicas del cambio climático. NOVA [Internet]. 2010 Jun 30 [cited 2015 Oct 8];8(13). Available from: <http://unicolmayor.edu.co/publicaciones/index.php/nova/article/view/154>

12. Tindall B, King D. Designing steam reformers for hydrogen production. *Hydrocarbon Processing* [Internet]. 1994 [cited 2019 Jul 11];73(7). Available from: <https://www.osti.gov/biblio/6929825>
13. Santos RG, Loh W, Bannwart AC, Trevisan OV. An overview of heavy oil properties and its recovery and transportation methods. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 2014 Sep;31(3):571–90.
14. Bhuiyan AA, Karim MdR, Naser J. Chapter 11 - Modeling of Solid and Bio-Fuel Combustion Technologies. In: Khan MMK, Hassan NMS, editors. *Thermofluid Modeling for Energy Efficiency Applications* [Internet]. Academic Press; 2016 [cited 2019 Jun 8]. p. 259–309. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128023976000166>
15. Dinh Tung N, Steinbrecht D, Vincent T. Experimental Investigations of Extracted Rapeseed Combustion Emissions in a Small Scale Stationary Fluidized Bed Combustor. *Energies* [Internet]. 2009 [cited 2019 Jul 11];2(1). Available from: <https://www.mdpi.com/1996-1073/2/1/57/htm>
16. Demirbas MF, Balat M, Balat H. Potential contribution of biomass to the sustainable energy development. *Energy Conversion and Management* [Internet]. 2009 [cited 2019 Jul 11];50(7). Available from: [https://www.sciencedirect-com.consultaremotu.upb.edu.co/science/article/pii/S0196890409000946](https://www.sciencedirect.com/consultaremotu.upb.edu.co/science/article/pii/S0196890409000946)
17. Karim MdR, Naser J. Numerical study of the ignition front propagation of different pelletised biomass in a packed bed furnace. *Applied Thermal Engineering*. 2018 Jan 5;128:772–84.
18. Li Z, Zhao W, Li R, Wang Z, Li Y, Zhao G. Combustion characteristics and NO formation for biomass blends in a 35-ton-per-hour travelling grate utility boiler. *Bioresource Technology*. 2009 Apr 1;100(7):2278–83.
19. Qian FP, Chyang CS, Huang KS, Tso J. Combustion and NO emission of high nitrogen content biomass in a pilot-scale vortexing fluidized bed combustor. *Bioresource Technology*. 2011 Jan 1;102(2):1892–8.
20. Rodríguez MÁG. Contribuciones al desarrollo de un modelo de simulación de combustión de sólidos [Internet] [<http://purl.org/dc/dcmitype/Text>]. [España]: Universidade de Vigo; 2014 [cited 2019 Jun 8]. Available from: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=138954>
21. Yin C, Rosendahl LA, Kær SK. Grate-firing of biomass for heat and power production. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2008 Dec 1;34(6):725–54.
22. Bahng MK, Mukarakate C, Robichaud DJ, Nimlos MR. Current technologies for analysis of biomass thermochemical processing: a review. *Anal Chim Acta*. 2009 Oct 5;651(2):117–38.
23. Gómez MA, Martín R, Chapela S, Porteiro J. Steady CFD combustion modeling for biomass boilers: An application to the study of the exhaust gas recirculation performance. *Energy Conversion and Management*. 2019 Jan 1;179:91–103.

24. Cordiner S, Mulone V, Manni A, Rocco V. Biomass furnace study via 3D numerical modeling. *Int Jnl of Num Meth for HFF*. 2016 Feb 18;26(2):515–33.
25. Dernbecher A, Tabet F, Ortwein A. A CFD-based approach for thermochemical conversion of straw. In 2015. p. 6. Available from: <http://www.ecm2015.hu/papers/P5-36.pdf>
26. Sher F, Iqbal S, Liu H, Imran M, Colin S. Thermal and kinetic analysis of diverse biomass fuels under different reaction environment: A way forward to renewable energy sources. *Energy Conversion and Management*. 2020 Jan 1;203:112266.
27. Kirubakaran V, Sivaramakrishnan V, Nalini R, Sekar T, Premalatha M, Subramanian P. A review on gasification of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2009 Jan 1;13(1):179–86.
28. Khodaei H, Al-Abdeli YM, Guzzomi F, Yeoh GH. An overview of processes and considerations in the modelling of fixed-bed biomass combustion. *Energy*. 2015 Aug 1;88:946–72.
29. Kanniche M, Gros-Bonnivard R, Jaud P, Valle-Marcos J, Amann JM, Bouallou C. Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO₂ capture. *Applied Thermal Engineering*. 2010 Jan 1;30(1):53–62.
30. Noussan M, Cerino Abdin G, Poggio A, Roberto R. Biomass-fired CHP and heat storage system simulations in existing district heating systems. *Applied Thermal Engineering*. 2014 Oct 22;71(2):729–35.
31. Bhuiyan AA, Naser J. CFD modelling of co-firing of biomass with coal under oxy-fuel combustion in a large scale power plant. *Fuel*. 2015 Nov 1;159:150–68.
32. Szemmelveisz K, Szűcs I, Palotás ÁB, Winkler L, Eddings EG. Examination of the combustion conditions of herbaceous biomass. *Fuel Processing Technology*. 2009 Jun 1;90(6):839–47.
33. Yang YB, Sharifi VN, Swithenbank J. Effect of air flow rate and fuel moisture on the burning behaviours of biomass and simulated municipal solid wastes in packed beds. *Fuel*. 2004 Aug 1;83(11):1553–62.
34. Buchmayr M, Gruber J, Hargassner M, Hochenauer C. Spatially resolved chemical species concentrations above the fuel bed of a small grate-fired wood-chip boiler. *Biomass and Bioenergy*. 2016 Dec 1;95:146–56.
35. Dernbecher A, Dieguez-Alonso A, Ortwein A, Tabet F. Review on modelling approaches based on computational fluid dynamics for biomass combustion systems. *Biomass Conv Bioref*. 2019 Mar 1;9(1):129–82.
36. Gómez MA, Porteiro J, Patiño D, Míguez JL. CFD modelling of thermal conversion and packed bed compaction in biomass combustion. *Fuel*. 2014 Jan 30;117:716–32.

37. Gobierno de la Republica de Colombia. Estrategia nacional de economía circular. Cierre de ciclos de materiales, innovación tecnológica, colaboración y nuevos modelos de negocio. Presidencia de la República; Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible; Ministerio de Comercio, Industria y Turismo.; 2019.
38. Stashenko EE, Martínez JR, Durán DC, Córdoba Y, Caballero D. Estudio comparativo de la composición química y la actividad antioxidante de los aceites esenciales de algunas plantas del género *Lippia* (Verbenaceae) cultivadas en Colombia. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*. 2014 Nov 28;89–105.
39. Córdoba Campo Y. Evaluación de la capacidad antioxidante de extractos y aceites esenciales de seis especies de *Lippia* spp. (familia verbenaceae), por diferentes métodos (abts+, orac y monitoreo de peroxidación lipídica) [Internet] [Maestría]. [Bucaramanga]: Universidad Industrial de Santander; 2014. Available from: <http://noesis.uis.edu.co/bitstream/123456789/39393/1/151141.pdf>
40. Uribe Zuluaga S. ¿La política de precio de combustibles en Colombia es una política fiscal o energética? 2019 Jul 3 [cited 2021 Feb 12]; Available from: <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/68754>
41. Zhou C, Liu G, Wang X, Qi C. Co-combustion of bituminous coal and biomass fuel blends: Thermochemical characterization, potential utilization and environmental advantage. *Bioresource Technology*. 2016 Oct 1;218:418–27.
42. Redjinn IW. Guía Básica de Calderas Industriales Eficientes (2013) - Fundación de la Energía de la Comunidad de Madrid -FENERCOM [Internet]. [cited 2017 Mar 27]. Available from: <http://www.fenercom.com/pages/publicaciones/publicacion.php?id=188>
43. Álvarez Rodriguez A. Modelización cinética y fluidodinámica de un combustor de biomasa [Internet] [Doctorado]. [España]: Universidad de Oviedo; 2018. Available from: <http://digibuo.uniovi.es/dspace/handle/10651/50376>
44. Parikh J, Channiwala SA, Ghosal GK. A correlation for calculating elemental composition from proximate analysis of biomass materials. *Fuel*. 2007 Aug 1;86(12):1710–9.
45. Sheng C, Azevedo JLT. Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data. *Biomass and Bioenergy*. 2005 May 1;28(5):499–507.
46. Lawal AI, Aladejare AE, Onifade M, Bada S, Idris MA. Predictions of elemental composition of coal and biomass from their proximate analyses using ANFIS, ANN and MLR. *Int J Coal Sci Technol*. 2021 Feb 1;8(1):124–40.
47. Olatunji OO, Akinlabi S, Madushele N, Adedeji PA. Estimation of the Elemental Composition of Biomass Using Hybrid Adaptive Neuro-Fuzzy Inference System. *Bioenerg Res*. 2019 Sep 1;12(3):642–52.

48. Ghugare SB, Tiwary S, Tambe SS. Computational intelligence based models for prediction of elemental composition of solid biomass fuels from proximate analysis. *Int J Syst Assur Eng Manag*. 2017 Dec 1;8(4):2083–96.
49. Keybondorian E, Zambouri H, Bemani A, Hamule T. Application of MLP-ANN strategy to predict higher heating value of biomass in terms of proximate analysis. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 2017 Nov 17;39(22):2105–11.
50. Ighalo JO, Adeniyi AG, Marques G. Application of linear regression algorithm and stochastic gradient descent in a machine-learning environment for predicting biomass higher heating value. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. 2020;14(6):1286–95.
51. Boumanchar I, Charafeddine K, Chhiti Y, M'hamdi Alaoui FE, Sahibed-dine A, Bentiss F, et al. Biomass higher heating value prediction from ultimate analysis using multiple regression and genetic programming. *Biomass Conv Bioref*. 2019 Sep 1;9(3):499–509.
52. Abdulsalam J, Lawal AI, Setsepu RL, Onifade M, Bada S. Application of gene expression programming, artificial neural network and multilinear regression in predicting hydrochar physicochemical properties. *Bioresources and Bioprocessing*. 2020 Nov 27;7(1):62.
53. Słopiecka K, Bartocci P, Fantozzi F. Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis. *Applied Energy*. 2012 Sep 1;97:491–7.
54. Jones JM, Saddawi A, Dooley B, Mitchell EJS, Werner J, Waldron DJ, et al. Low temperature ignition of biomass. *Fuel Processing Technology*. 2015 Jun 1;134:372–7.
55. Mureddu M, Dessì F, Orsini A, Ferrara F, Pettinau A. Air- and oxygen-blown characterization of coal and biomass by thermogravimetric analysis. *Fuel*. 2018 Jan 15;212:626–37.
56. Senneca O, Chirone R, Masi S, Salatino P. A Thermogravimetric Study of Nonfossil Solid Fuels. 1. Inert Pyrolysis. *Energy & Fuels*. 2002 Apr;16(3).
57. Shakya BD. Pyrolysis of waste plastics to generate useful fuel containing hydrogen using a solar thermochemical process. 2007 Mar 1 [cited 2020 Sep 10]; Available from: <https://ses.library.usyd.edu.au/handle/2123/1709>
58. Yao F, Wu Q, Lei Y, Guo W, Xu Y. Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. 2008;
59. García Sánchez GFG, Lopez REG, Osorio AMR, Arroyo EH. Figue as thermal insulation morphologic and thermal characterization of figue fibers. Xie G, editor. *Cogent Engineering*. 2019 Jan 1;6(1):1579427.
60. López-González D, Parascanu MM, Fernandez-Lopez M, Puig-Gamero M, Soreanu G, Avalos-Ramírez A, et al. Effect of different concentrations of O₂ under inert and CO₂ atmospheres on the swine manure combustion process. *Fuel*. 2017 May 1;195:23–32.

61. Lapuerta M, Hernández JJ, Rodríguez J. Kinetics of devolatilisation of forestry wastes from thermogravimetric analysis. *Biomass and Bioenergy*. 2004 Oct 1;27(4):385–91.
62. Lapuerta M, Hernández JJ, Rodríguez J. Comparison between the kinetics of devolatilisation of forestry and agricultural wastes from the middle-south regions of Spain. *Biomass and Bioenergy*. 2007 Jan 1;31(1):13–9.
63. Monedero E, Lapuerta M, Pazo A, Díaz-Robles LA, Pino-Cortés E, Campos V, et al. Effect of hydrothermal carbonization on the properties, devolatilization, and combustion kinetics of Chilean biomass residues. *Biomass and Bioenergy*. 2019 Nov 1;130:105387.
64. Song Y, Hu J, Liu J, Evrendilek F, Buyukada M. Catalytic effects of CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃, and red mud on *Pteris vittata* combustion: Emission, kinetic and ash conversion patterns. *Journal of Cleaner Production*. 2020 Apr 10;252:119646.
65. Wang T, Fu T, Chen K, Cheng R, Chen S, Liu J, et al. Co-combustion behavior of dyeing sludge and rice husk by using TG-MS: Thermal conversion, gas evolution, and kinetic analyses. *Bioresource Technology*. 2020 Sep 1;311:123527.
66. Liu L, Pang Y, Lv D, Wang K, Wang Y. Thermal and kinetic analyzing of pyrolysis and combustion of self-heating biomass particles. *Process Safety and Environmental Protection*. 2021 Jul 1;151:39–50.
67. García Sánchez GF, Chacón Velasco JL, Chaves Guerrero A. Modelado de la combustión en motores Diésel: revisión del estado del arte. *REVISTA ION* [Internet]. 2013 Sep 11 [cited 2013 Nov 8];26(1). Available from: <http://revistas.uis.edu.co/index.php/revistaion/article/view/3506>
68. Versteeg H, Malalasekera W. *An Introduction to Computational Fluid Dynamics: The Finite Volume Method*. Edición: 2nd rev. ed. Harlow, England ; New York: Prentice Hall; 2007. 520 p.
69. García Sánchez G, Chacón Velasco J, Fuentes Díaz D, Jaramillo Ibarra J, Martínez Morales J. CFD modelling of biomass boilers - a review of the state of the art. *Respuestas* [Internet]. 2020 Sep 1 [cited 2021 Mar 6];25(3). Available from: <https://revistas.ufps.edu.co/index.php/respuestas/article/view/2462>
70. García Sánchez GF, Chacón Velasco JL, Rueda-Ordoñez YJ, Fuentes Díaz DA, Martínez Morales JR. Solid biomass combustion modeling: Bibliometric analysis and literature review of the latest developments in OpenFOAM based simulations. *Bioresource Technology Reports*. 2021 Sep 1;15:100781.
71. Yang YB, Sharifi VN, Swithenbank J. Numerical Simulation of the Burning Characteristics of Thermally-Thick Biomass Fuels in Packed-Beds. *Process Safety and Environmental Protection*. 2005 Nov 1;83(6):549–58.

72. Thunman H, Niklasson F, Johnsson F, Leckner B. Composition of Volatile Gases and Thermochemical Properties of Wood for Modeling of Fixed or Fluidized Beds. *Energy Fuels*. 2001 Nov 1;15(6):1488–97.
73. Karim MdR, Naser J. Progress in Numerical Modelling of Packed Bed Biomass Combustion. In 2014.
74. Chaney J, Hao L, Jinxing L. An overview of CFD modelling of small-scale fixed-bed biomass pellet boilers with preliminary results from a simplified approach - ScienceDirect. *Energy Conversion and Management*. 2012 Apr 13;63:149–56.
75. Mendieta O, Sanchez Z. Ajuste de un modelo matemático para la combustión de bagazo de caña en una cámara Ward-Cimpa. *Ciencia y Tecnología Agropecuaria*. 2014;15(2):133–51.
76. Diaz-Mateus FA, Alvarez-Castro HC, Chaves-Guerrero A, Diaz-Mateus FA, Alvarez-Castro HC, Chaves-Guerrero A. CFD simulation of sugarcane bagasse combustion in an industrial grate boiler. *DYNA*. 2018 Mar;85(204):169–76.
77. Correa Vargas WR. Evaluación de la eficiencia de combustión del bagazo de caña en una caldera industrial usando dinámica computacional de fluidos [Internet] [Pregrado]. [Bucaramanga]: Universidad Industrial de Santander; 2018. Available from: <http://tangara.uis.edu.co/biblioweb/tesis/2018/173569.pdf>
78. Sweileh WM. Bibliometric analysis of literature on female genital mutilation: (1930 – 2015). *Reproductive Health*. 2016 Oct 10;13(1):130.
79. Collazo J, Porteiro J, Míguez JL, Granada E, Gómez MA. Numerical simulation of a small-scale biomass boiler. *Energy Conversion and Management*. 2012 Dec 1;64:87–96.
80. Gómez MA, Porteiro J, De la Cuesta D, Patiño D, Míguez JL. Dynamic simulation of a biomass domestic boiler under thermally thick considerations. *Energy Conversion and Management*. 2017 May 15;140:260–72.
81. Karim MdR, Naser J. CFD modelling of combustion and associated emission of wet woody biomass in a 4 MW moving grate boiler. *Fuel*. 2018 Jun 15;222:656–74.
82. Miltner M, Makaruk A, Harasek M, Friedl A. Computational fluid dynamic simulation of a solid biomass combustor: modelling approaches. *Clean Techn Environ Policy*. 2008 May 1;10(2):165–74.
83. Chen G, Xiong Q, Morris PJ, Paterson EG, Sergeev A, Wang YC. OpenFOAM for computational fluid dynamics. *Notices of the American Mathematical Society*. 2014 Apr;61(4):354–63.
84. Jasak H. OpenFOAM: Open source CFD in research and industry. *International Journal of Naval Architecture and Ocean Engineering*. 2009 Dec 1;1(2):89–94.

85. Jasak H, Jemcov A, Kingdom U. OpenFOAM: A C++ Library for Complex Physics Simulations. In: International Workshop on Coupled Methods in Numerical Dynamics, IUC. 2007. p. 1–20.
86. Moukalled F, Mangani L, Darwish M. The Finite Volume Method in Computational Fluid Dynamics: An Advanced Introduction with OpenFOAM® and Matlab. Edición: 1st ed. 2015. Cham Heidelberg New York Dordrecht London: Springer; 2015. 791 p.
87. Kasper R. Particle Simulation with OpenFOAM®. In Haus der Wissenschaften, Braunschweig, Germany; 2017. Available from: https://www.foamacademy.com/wp-content/uploads/2016/11/GOFUN2017_ParticleSimulations_slides.pdf
88. Kwiatkowski K, Żuk P, Dudyński M, Bajer K. Biomass gasification solver based on OpenFOAM. [cited 2020 Jun 18]; Available from: https://www.academia.edu/29318194/Biomass_gasification_solver_based_on_OpenFOAM
89. Kwiatkowski K, Zuk PJ, Dudyński M, Bajer K. Pyrolysis and gasification of single biomass particle – new openFoam solver. J Phys: Conf Ser. 2014 Aug;530:012015.
90. Maioli CG, H. M. Conversão Termoquímica em Leito Fixo: Características, Modelagem e Implementação do Solver biomassgasificationFoam [Internet] [Master]. [España]: Universidade Federal do Espírito Santo; 2018 [cited 2020 Jun 18]. Available from: <http://repositorio.ufes.br/jspui/handle/10/9738>
91. Cordiner S, Manni A, Mulone V, Rocco V. A Detailed Study of a Multi-MW Biomass Combustor by Numerical Analysis: Evaluation of Fuel Characteristics Impact. Energy Procedia. 2014 Jan 1;61:751–5.
92. Rajika JKAT, Narayana M. Modelling and simulation of wood chip combustion in a hot air generator system. SpringerPlus. 2016 Jul 25;5(1):1166.
93. Gentile G, Debiagi PEA, Cuoci A, Frassoldati A, Faravelli T, Ranzi E. A CFD Model for Biomass Flame-Combustion Analysis. 1. 2016 Jun 20;50:49–54.
94. Mohseni M, Peters B. An attempt to study conversion of biomass spheres in a stove using a DEM-CFD approach. Energy Procedia. 2017 Aug 1;120:657–64.
95. Muñoz Robles CA, Pico Rios DC. Evaluación del Bagazo de Lippia Origanoides HBK Derivado del proceso de Extracción de Aceites Esenciales como Combustible Sólido para Procesos de Combustión [Pregrado]. [Bucaramanga]: Universidad Industrial de Santander; 2020.
96. Rueda-Ordóñez YJR, Tannous KK. Análisis cinético de la descomposición térmica de biomásas aplicando un esquema de reacciones paralelas independientes. Rev UIS ing. 2017 May 17;16(2):119–28.

97. Patiño Vilas D. Análisis experimental de combustión de biomasa en un quemador de lecho fijo [Internet] [<http://purl.org/dc/dcmitype/Text>]. Universidade de Vigo; 2009 [cited 2022 Feb 21]. Available from: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=139004>
98. Miles TR, Miles TR Jr, Baxter L, Bryers W, Jenkins BM, Oden LL. Alkali deposits found in biomass power plants. A preliminary investigation of their extend and nature [Internet]. 1995 Apr p. 122. Available from: <https://www.nrel.gov/docs/legosti/fy96/8142v1.pdf>
99. Werther J, Saenger M, Hartge EU, Ogada T, Siagi Z. Combustion of agricultural residues. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2000 Feb 1;26(1):1–27.
100. Lu YJ, Guo LJ, Ji CM, Zhang XM, Hao XH, Yan QH. Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: A parametric study. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2006 Jun 1;31(7):822–31.
101. Gurgel Veras CA, Saastamoinen J, Carvalho Jr JA, Aho M. Overlapping of the devolatilization and char combustion stages in the burning of coal particles. *Combustion and Flame*. 1999 Mar 1;116(4):567–79.
102. Baray Guerrero MR, Marques da Silva Paula M, Meléndez Zaragoza M, Salinas Gutiérrez J, Guzmán Velderrain V, Lopez Ortiz A, et al. Thermogravimetric study on the pyrolysis kinetics of apple pomace as waste biomass. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014 Oct 2;39(29):16619–27.
103. Ma BG, Li XG, Xu L, Wang K, Wang XG. Investigation on catalyzed combustion of high ash coal by thermogravimetric analysis. *Thermochimica Acta*. 2006 Jun 1;445(1):19–22.
104. Yang Z, Zhang S, Liu L, Li X, Chen H, Yang H, et al. Combustion behaviours of tobacco stem in a thermogravimetric analyser and a pilot-scale fluidized bed reactor. *Bioresource Technology*. 2012 Apr 1;110:595–602.
105. Protásio T de P, Guimarães Junior M, Mirmehdi S, Trugilho PF, Napoli A, Knovack KM, et al. Combustion of Biomass and Charcoal Made from Babassu Nutshell. *CERNE*. 2017 Mar;23(1):1–10.
106. Moon C, Sung Y, Ahn S, Kim T, Choi G, Kim D. Effect of blending ratio on combustion performance in blends of biomass and coals of different ranks. *Experimental Thermal and Fluid Science*. 2013 May 1;47:232–40.
107. Lu JJ, Chen WH. Investigation on the ignition and burnout temperatures of bamboo and sugarcane bagasse by thermogravimetric analysis. *Applied Energy*. 2015 Dec 15;160:49–57.
108. Zheng G, Koziński JA. Thermal events occurring during the combustion of biomass residue. *Fuel*. 2000 Jan 1;79(2):181–92.
109. Jun-Ling X, Feng H, Run-Zhang Y. Relationship between coal powder and its combustibility. *J Wuhan Univ Technol-Mat Sci Edit*. 2002 Mar 1;17(1):72–5.

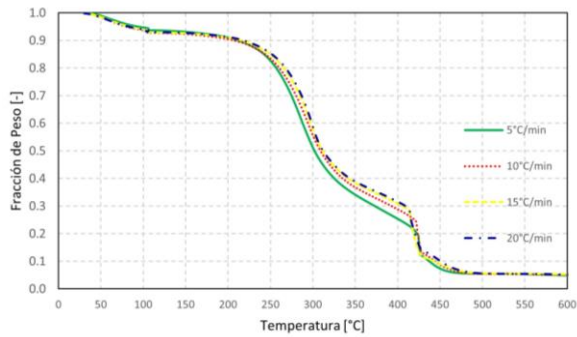
110. Wang YM, Hu JH, Zhang L, PU G, Tang Q, Ran JY. Experimental Study on Combustion and Kinetic Characteristics of Mixed Industrial Sludge. *Proceedings of the Chinese Society of Electrical Engineering*. 2007 Jun;44–50.
111. Vamvuka D, Sfakiotakis S. Combustion behaviour of biomass fuels and their blends with lignite. *Thermochimica Acta*. 2011 Nov 10;526(1):192–9.
112. Du Z, Sarofim AF, Longwell JP. Activation energy distribution in temperature-programmed desorption: modeling and application to the soot oxygen system. *Energy Fuels*. 1990 May 1;4(3):296–302.
113. Vyazovkin S, Burnham AK, Criado JM, Pérez-Maqueda LA, Popescu C, Sbirrazzuoli N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochimica Acta*. 2011 Jun 10;520(1):1–19.
114. Khawam A, Flanagan DR. Complementary Use of Model-Free and Modelistic Methods in the Analysis of Solid-State Kinetics. *J Phys Chem B*. 2005 May 1;109(20):10073–80.
115. García Sánchez GF, Guzmán López RE, Gonzalez-Lezcano RA. Fique as a Sustainable Material and Thermal Insulation for Buildings: Study of Its Decomposition and Thermal Conductivity. *Sustainability*. 2021 Jan;13(13):7484.
116. Orfão JJM, Antunes FJA, Figueiredo JL. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials—three independent reactions model. *Fuel*. 1999 Feb 1;78(3):349–58.
117. García Sánchez GF, Rueda-Ordóñez YJ, Chacón Velasco JL, Martínez Morales JR. Kinetic study of the thermal decomposition of *Lippia organoides* bagasse. *Bioresource Technology Reports*. 2021 Jun 1;14:100666.
118. García Sánchez GF, Rueda Ordóñez YJ, Chacón Velasco JL, Martínez Morales JR. Devolatilization of *Lippia organoides* bagasse. A kinetic study. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. 2022 Jun 1;27:100686.
119. Rueda-Ordóñez YJ, Tannous K. Isoconversional kinetic study of the thermal decomposition of sugarcane straw for thermal conversion processes. *Bioresource Technology*. 2015 Nov 1;196:136–44.
120. Pérez-Maqueda LA, Criado JM. The Accuracy of Senum and Yang's Approximations to the Arrhenius Integral. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2000 Jun 1;60(3):909–15.
121. Mochidzuki K, Sakoda A, Suzuki M. Liquid-phase thermogravimetric measurement of reaction kinetics of the conversion of biomass wastes in pressurized hot water: a kinetic study. *Advances in Environmental Research*. 2003 Jan 1;7(2):421–8.

122. Abdelouahed L, Leveneur S, Vernieres-Hassimi L, Balland L, Taouk B. Comparative investigation for the determination of kinetic parameters for biomass pyrolysis by thermogravimetric analysis. *J Therm Anal Calorim*. 2017 Aug 1;129(2):1201–13.
123. Criado JM, Ortega A. Non-isothermal transformation kinetics: Remarks on the Kissinger method. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1986 Nov 1;87(3):302–11.
124. Rueda-Ordóñez YJ, Mariño-Bohórquez MA, Rueda-Ordóñez DA. Thermal upgrading of sachá inchi shell: Kinetics and combustion characteristics. *Bioresource Technology Reports*. 2021 Sep 1;15:100807.
125. García Sánchez GF, Velasco JLC, Ordoñez YJR, Díaz DAF, Morales JRM. Study of Solid Biomass Combustion Modeling Using Openfoam. *ACI Avances en Ciencias e Ingenierías*. 2021 Nov 16;13(2):10–10.
126. Chapela S, Porteiro J, Gómez MA, Patiño D, Míguez JL. Comprehensive CFD modeling of the ash deposition in a biomass packed bed burner. *Fuel*. 2018 Dec 15;234:1099–122.
127. Dunn C. Computational modeling of coal devolatilization and soot formation in OpenFoam [Internet] [Master]. [EEUU]: University of Wyoming; 2018. Available from: https://clintdunn.org/static/dunn_thesis_final.pdf
128. Kuijk van HAJA. Grate furnace combustion : a model for the solid fuel layer [Phd Thesis 1 (Research TU/e / Graduation TU/e)]. [Eindhoven]: Technische Universiteit Eindhoven; 2008.
129. Haller J, Hartmann I, König* M, Ortwein A. Basic studies on the development of micro combustion systems for biomass. In Lund University, Suecia; 2013. Available from: <https://www.researchgate.net/publication/256715286>
130. Ranz WE, Marshall WR. Evaporation from drops: Part I. *Chemical Engineering Progress*. 1952;48(3):141–6.
131. Ranz WE, Marshall WR. Evaporation from drops: Part II. *Chemical Engineering Progress*. 1952;48(4):173–80.
132. Nordin PAN. Complex Chemistry Modeling of Diesel Spray Combustion [Internet]. 2001 [cited 2019 Dec 3]. Available from: <https://research.chalmers.se/en/publication/724>
133. Guevara Enciso JI. Modelo computacional de la combustión del bagazo de caña en una cámara de combustión tipo ward-cimpa de una hornilla panelera [Internet] [Maestría]. Universidad de los Andes; 2014 [cited 2020 Jul 31]. Available from: <https://repositorio.uniandes.edu.co/handle/1992/12574>
134. Porteiro J, Collazo J, Patiño D, Granada E, Moran Gonzalez JC, Míguez JL. Numerical Modeling of a Biomass Pellet Domestic Boiler. *Energy Fuels*. 2009 Feb 19;23(2):1067–75.

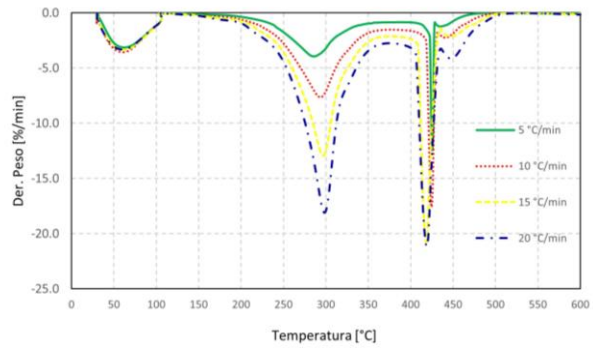
135. Buchmayr M, Gruber J, Hargassner M, Hochenauer C. A computationally inexpensive CFD approach for small-scale biomass burners equipped with enhanced air staging. *Energy Conversion and Management*. 2016 May 1;115:32–42.
136. Collazo J, Porteiro J, Patiño D, Granada E. Numerical modeling of the combustion of densified wood under fixed-bed conditions. *Fuel*. 2012 Mar 1;93:149–59.
137. Wickramasinghe C, Narayana M, Amarasinghe ADUS. Effect of Turbulence of the Freeboard on Fluidized-Bed Biomass Combustion. *Chemical Engineering & Technology*. 2020;43(12):2393–402.

Apéndices

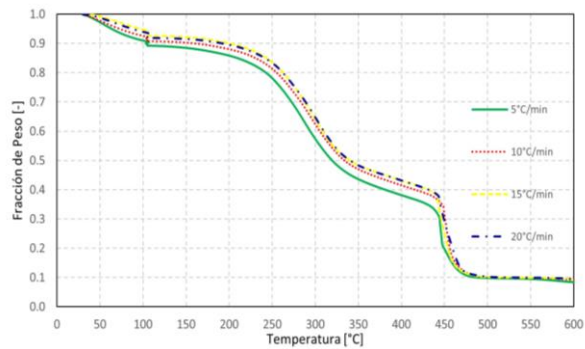
Apéndice A. Curvas TG y DTG en atmósfera oxidante (aire sintético) a diferentes tasas de calentamiento. Curvas TG: a) tallos, b) hojas y c) mezcla. Curvas DTG: d) tallos, e) hojas y f) mezcla. Fuente: Elaboración propia



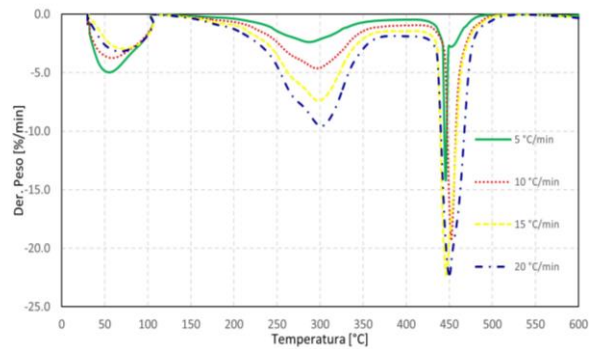
a)



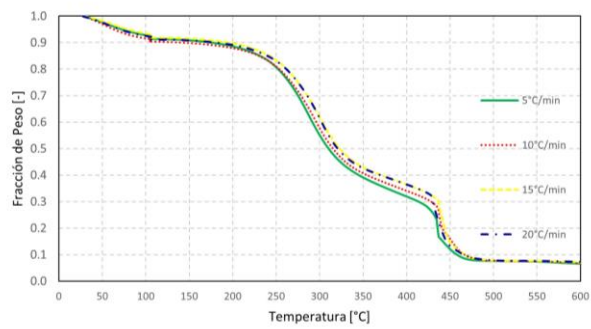
d)



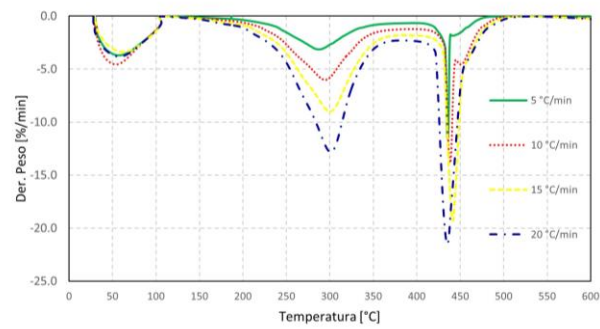
b)



e)

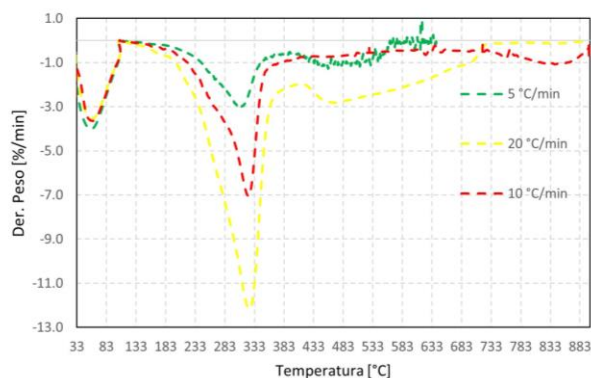
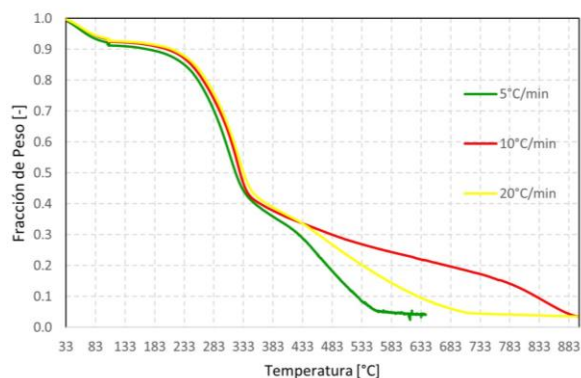


c)

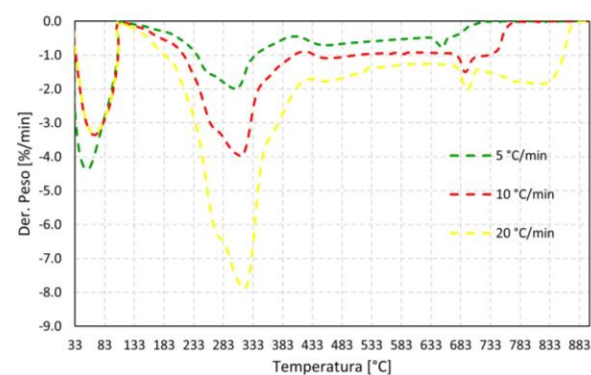
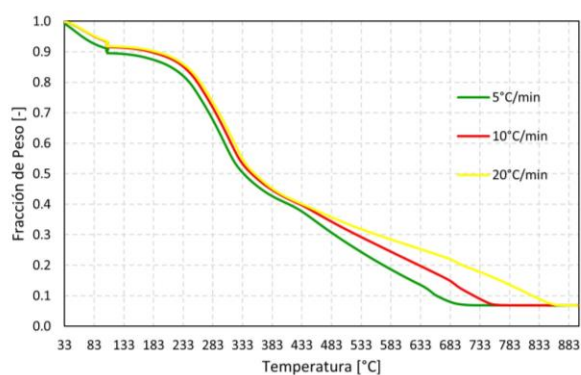


f)

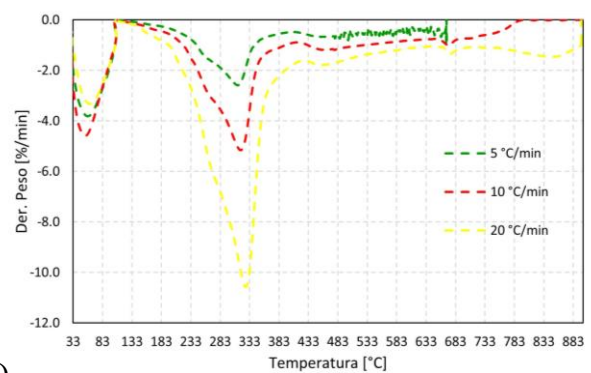
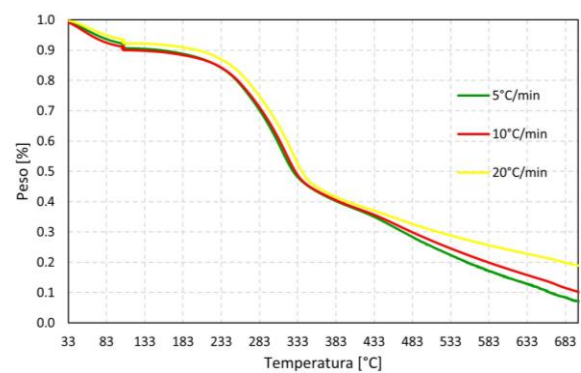
Apéndice B. Curvas TG y DTG en atmósfera inerte (nitrógeno) a diferentes tasas de calentamiento. Curvas TG: a) tallos, b) hojas y c) mezcla. Curvas DTG: d) tallos, e) hojas y f) mezcla. Fuente: Elaboración propia



a)

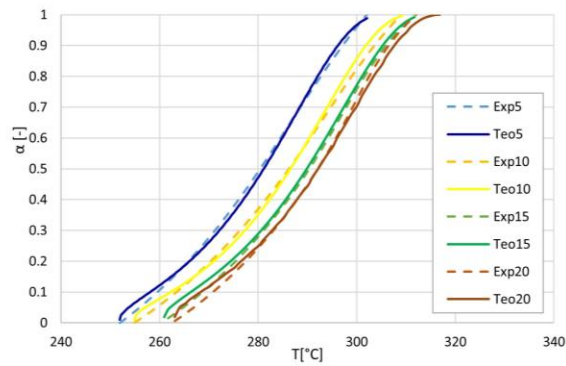


b)

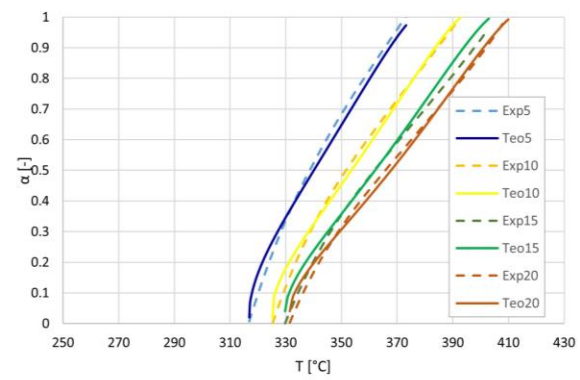


c)

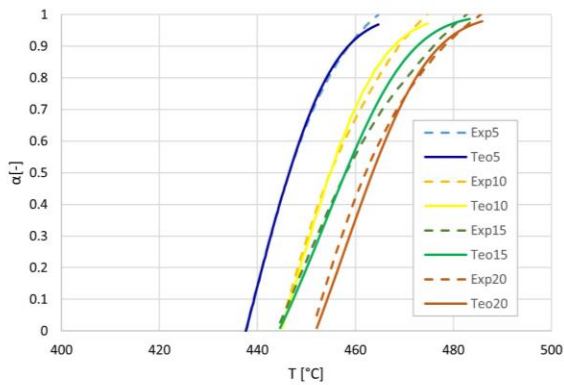
Apéndice C. Curvas de conversión teórica y experimental en atmósfera de aire obtenidas por el método de Friedman: a) tallos – pirolisis, b) tallos – transición, c) tallos – combustión del *char*, d) hojas – pirolisis, e) hojas – transición, f) hojas – combustión del *char*, g) mezcla – pirolisis, h) mezcla – transición, i) mezcla – combustión del *char*. Fuente: Elaboración propia



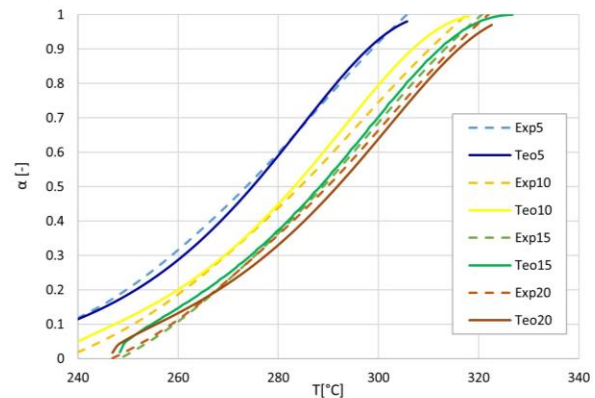
a)



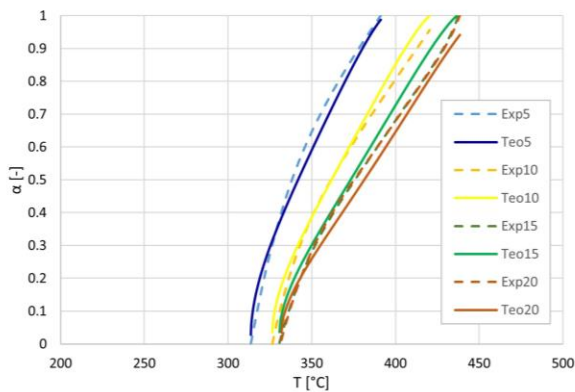
b)



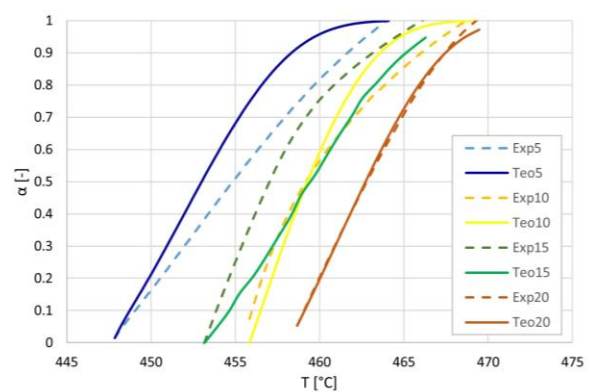
c)



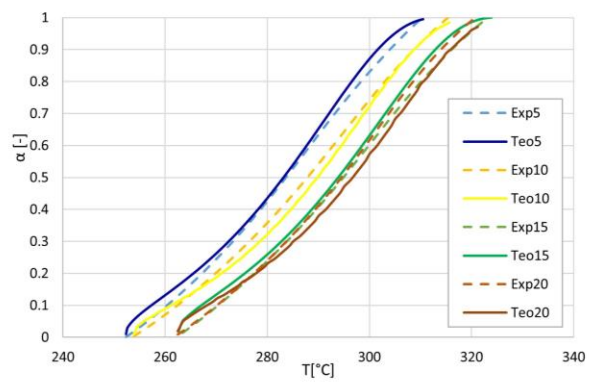
d)



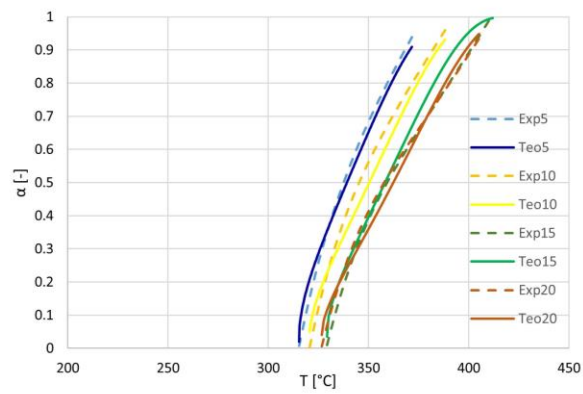
e)



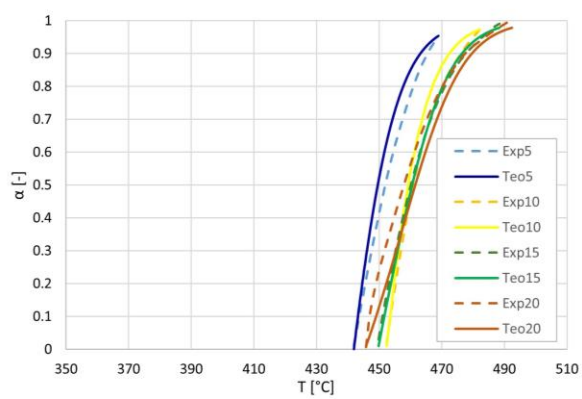
f)



g)

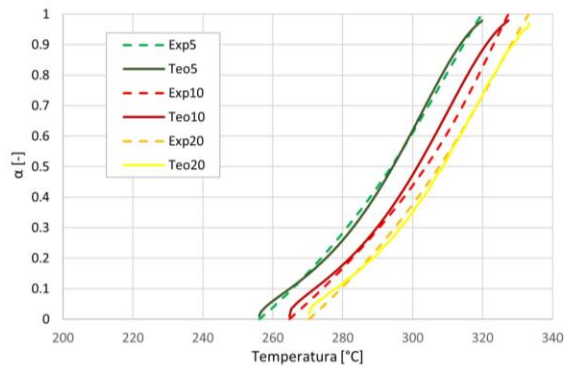


h)

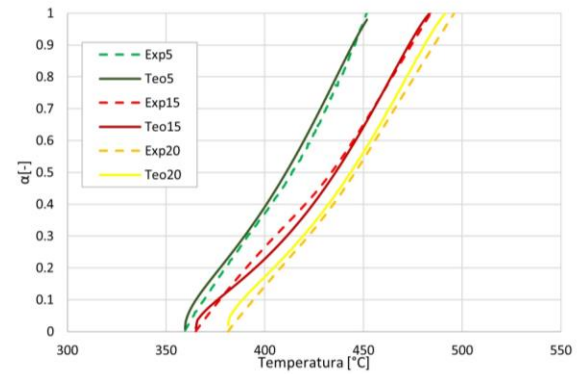


i)

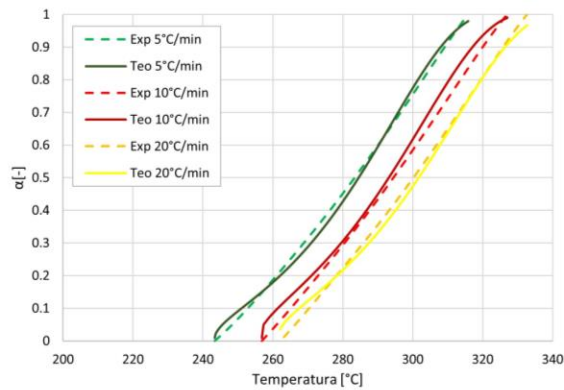
Apéndice D. Curvas de conversión teórica y experimental en atmósfera de nitrógeno, durante la etapa de pirólisis, obtenidas por el método de Friedman: a) tallos – zona 1, b) tallos - zona 2, c) hojas – zona 1, d) hojas – zona 2, e) mezcla – zona 1 y f) mezcla – zona 2. Fuente: Elaboración propia



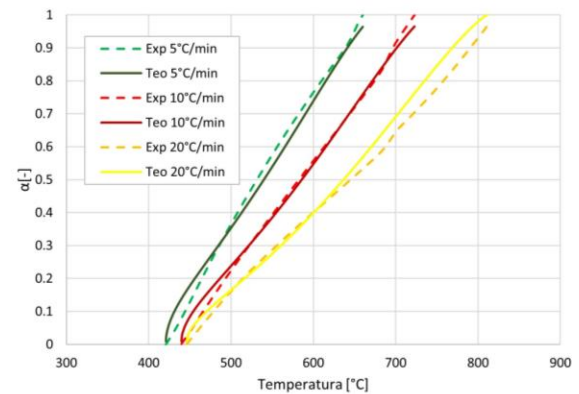
a)



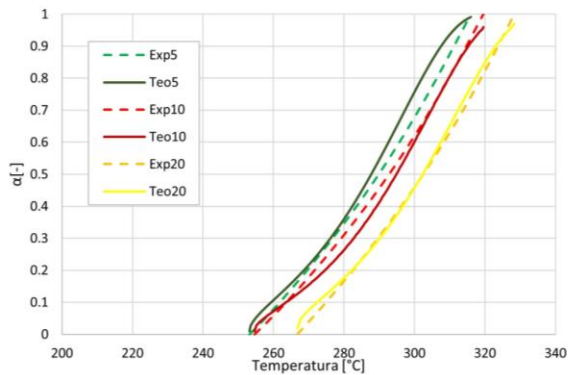
b)



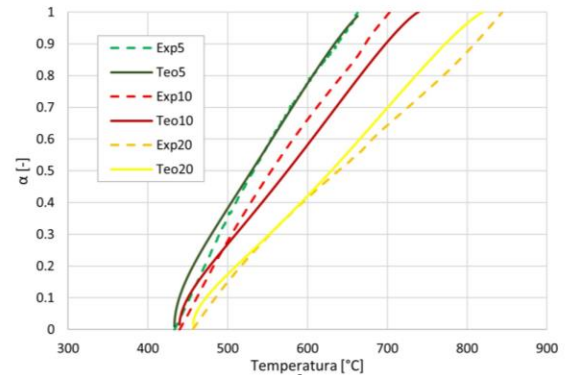
c)



d)

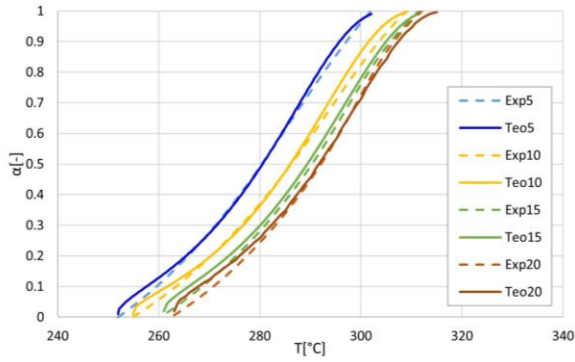


e)

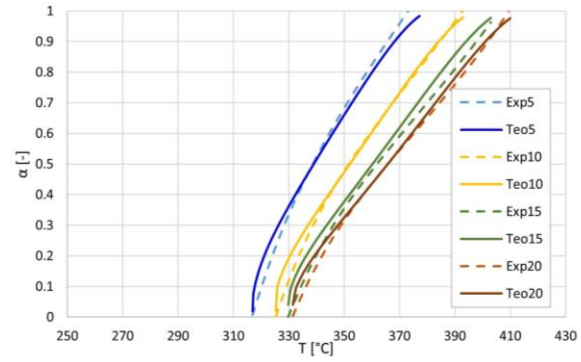


f)

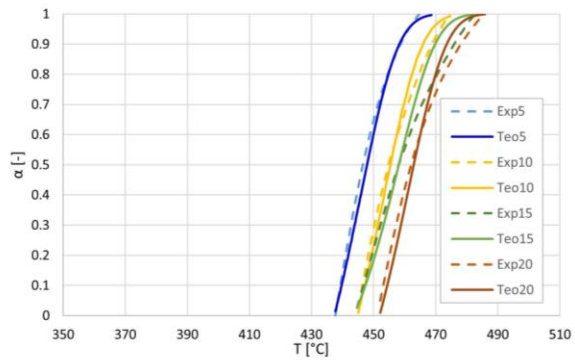
Apéndice E. Curvas de conversión teórica y experimental en atmósfera de aire obtenidas por el método de Kissinger: a) tallos – pirolisis, b) tallos – transición, c) tallos – combustión del *char*, d) hojas – pirolisis, e) hojas – transición, f) hojas – combustión del *char*, g) mezcla – pirolisis, h) mezcla – transición, i) mezcla – combustión del *char*. Fuente: Elaboración propia



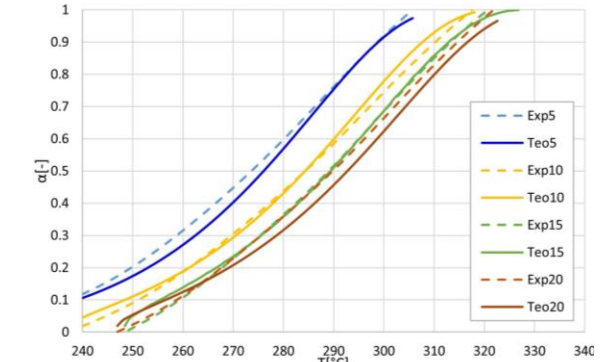
a)



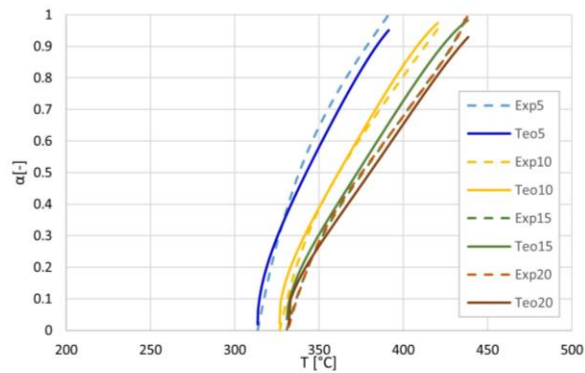
b)



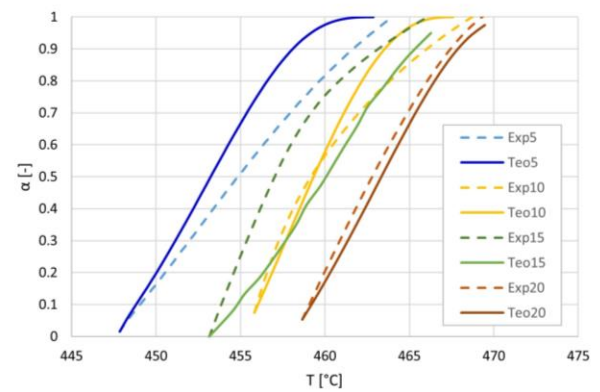
b)



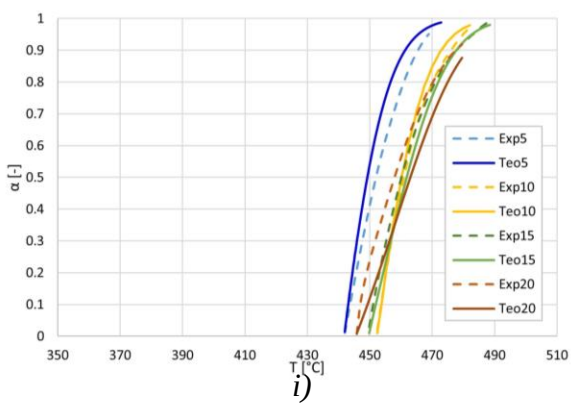
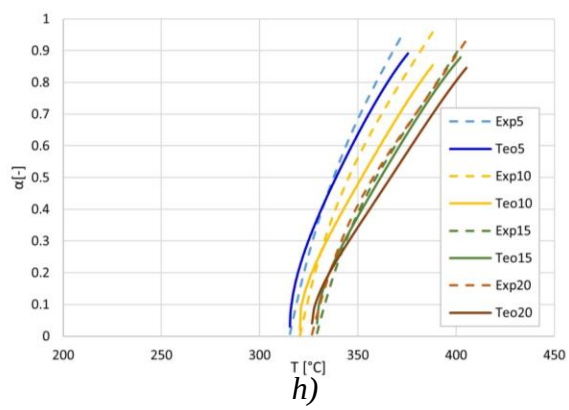
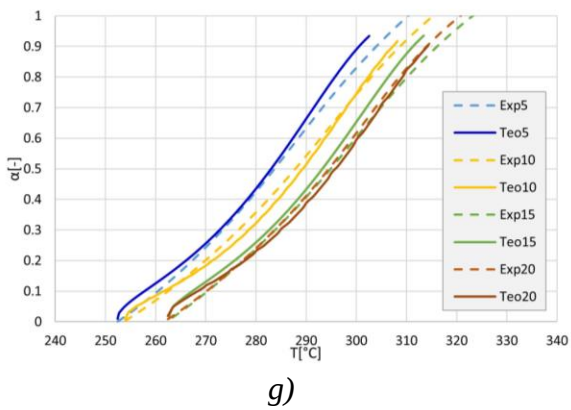
d)



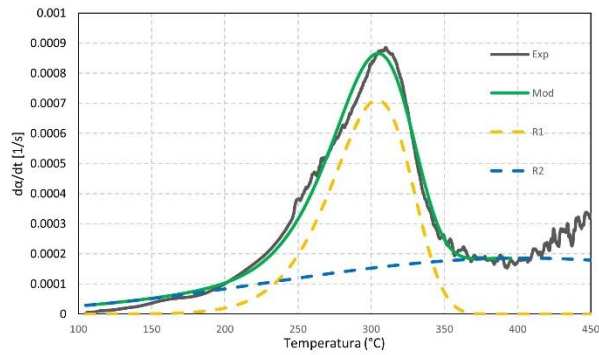
e)



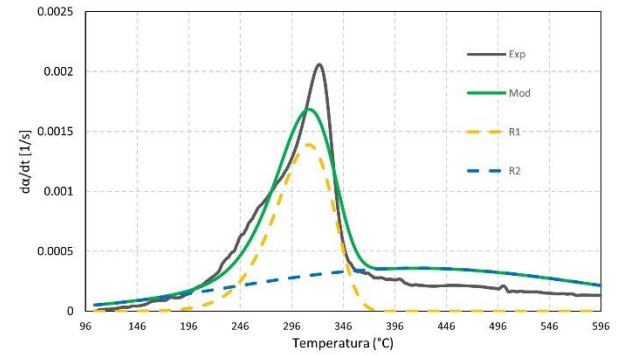
f)



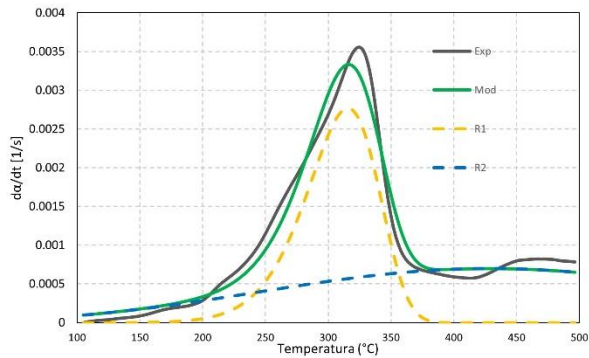
Apéndice F. Curvas de conversión teórica y experimental en atmósfera de nitrógeno obtenidas por el método de dos reacciones paralelas independientes: a) tallos a 5 °C/min, e) tallos a 10 °C/min, f) tallos a 20 °C/min, d) hojas a 5 °C/min, e) hojas a 10 °C/min, f) hojas a 20 °C/min g) mezcla a 5 °C/min, h) mezcla a 10 °C/min e i) mezcla a 20 °C/min. Fuente: Elaboración propia



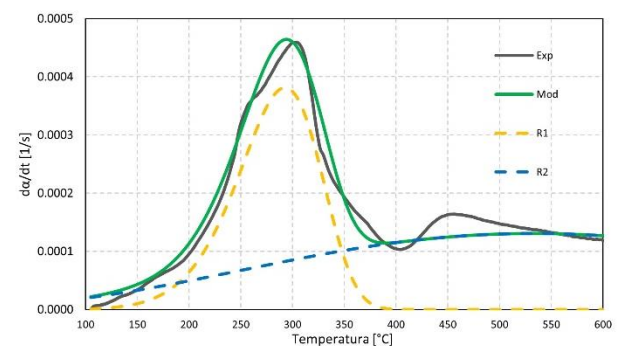
a)



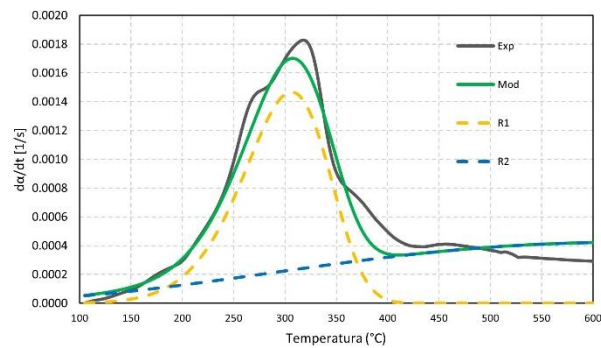
b)



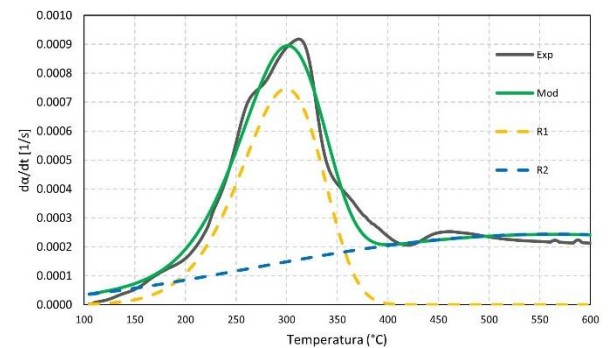
c)



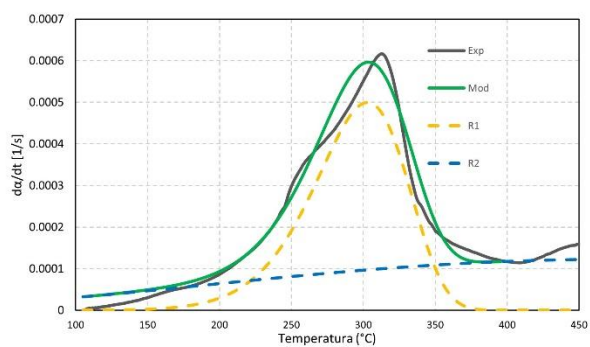
d)



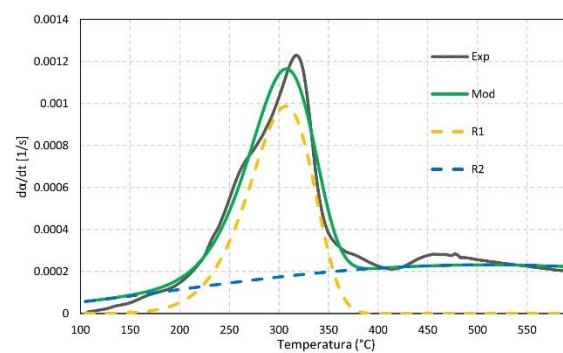
e)



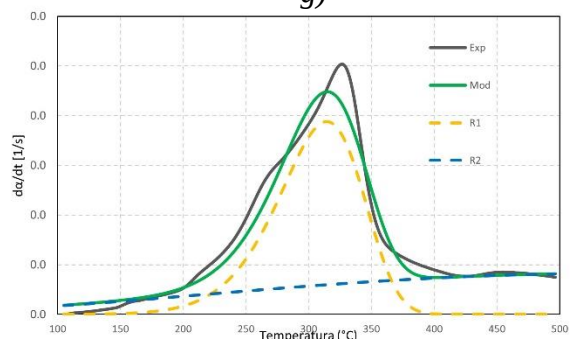
f)



g)



h)



i)

Apéndice G. Valores teóricos y experimentales temperaturas a 2.5, 14.5 y 27.5 cm del lecho (T_1 , T_2 y T_3) en el quemador de alimentación continua y su respectivo error relativo (%E).

Punto de operación	Experimentales			Simulados			%E		
	T_1 [K]	T_2 [K]	T_3 [K]	T_1 [K]	T_2 [K]	T_3 [K]	T_1 [K]	T_2 [K]	T_3 [K]
1	951.95	894.34	663.36	653.29	647.41	618.33	31.37	27.61	6.79
2	900.51	848.98	680.08	926.44	920.56	891.48	2.88	8.43	31.08
3	913.85	815.54	851.18	946.64	945.43	894.52	3.59	15.93	5.09
5	956.51	1016.18	755.17	890.47	831.14	767.90	6.90	18.21	1.69

Nota: El punto 4 no fue incluido por falta de datos experimentales de temperatura.

Apéndice H. Dimensiones y cálculo del radio equivalente de las muestras utilizadas en el estudio de acuerdo al método presentado en la sección 3.1:

a) Hojas:

Muestra	λ (cm)	d_1 (cm)	d_2 (cm)	Vol. (mm³)	r_{eq} (mm)
1	2.1	1.1	0.07	127.00	3.12
2	1.4	1.1	0.09	108.86	2.96
3	1.7	1	0.04	53.41	2.34
4	2	0.9	0.08	113.10	3.00
5	2.3	1.2	0.04	86.71	2.75
6	1.9	1.2	0.05	89.54	2.78
7	1.6	0.9	0.09	101.79	2.90
8	1.5	0.8	0.16	150.80	3.30
9	0.6	0.5	0.04	9.42	1.31
10	0.9	0.7	0.05	24.74	1.81
11	0.8	0.9	0.08	45.24	2.21
12	1.2	0.9	0.03	25.45	1.82
13	1.5	0.9	0.03	31.81	1.97
14	2.3	0.8	0.06	86.71	2.75
15	2.6	1.1	0.09	202.16	3.64
16	0.8	0.5	0.01	3.14	0.91
17	1.7	1	0.04	53.41	2.34
18	1	0.5	0.03	11.78	1.41
19	1.7	0.9	0.05	60.08	2.43
20	1.6	0.8	0.04	40.21	2.13
21	1.4	0.9	0.04	39.58	2.11
22	1.1	0.8	0.03	20.73	1.70
23	1	0.8	0.01	6.28	1.14
24	0.9	0.6	0.02	8.48	1.27
PROMEDIO:					2.25

b) Tallos:

Muestra	λ (cm)	d_1 (mm)	Vol. (mm ³)	r_{eq} (mm)
1	10	2	314.16	4.22
2	10.1	2.2	383.93	4.51
3	10.2	2.3	423.79	4.66
4	10.2	2.3	423.79	4.66
5	10.1	2.45	476.15	4.84
6	10.3	2.6	546.86	5.07
7	9.9	2.7	566.83	5.13
8	10.4	2.7	595.46	5.22
9	9.9	3.2	796.21	5.75
10	10.1	3.3	863.85	5.91
7	10.2	3.4	926.08	6.05
11	10	3.8	1134.11	6.47
8	10.5	3.8	1190.82	6.58
9	10.1	4.2	1399.30	6.94
12	10	4.4	1520.53	7.13
11	10.1	4.4	1535.74	7.16
13	10.1	4.7	1752.29	7.48
12	10.1	4.7	1752.29	7.48
14	10.2	4.8	1845.75	7.61
13	10	4.85	1847.45	7.61
14	10	5	1963.50	7.77
15	10	5.25	2164.75	8.02
12	10.1	6.1	2951.69	8.90
15	10.1	6.85	3722.14	9.61
PROMEDIO:				6.45