



Universidad Autónoma Zacatecas

“Francisco García Salinas”

Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica

Programa de Maestría en Ciencias de la Ingeniería



Modelamiento Termodinámico de la Producción de Hidrógeno, a través de la Gasificación Catalítica de Glucosa y 2-metoxi-4-metilfenol. Efecto de Temperatura, Vapor/Biomasa y Catalizador/Biomasa.

Tesis presentada como un requisito para obtener el grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería

Elaborado por:

I. Q. Blanca Flor Orozco Salazar

Asesor:

Dr. Benito Serrano Rosales

Zacatecas, Zac. Junio 2017

Resumen

En esta tesis se aborda el problema de la producción de hidrógeno a través de la gasificación de la biomasa y se pretende contribuir a la solución de dos problemas: el primero es proporcionar una fuente de energía alternativa para la producción de hidrógeno como un vector energético y; el segundo es la limpieza del medio ambiente al liberarlo de biomasa que eventualmente puede ser basura.

Concretamente, se usó el Reactor CREC Riser Simulator para la gasificación de glucosa y lignina a través de experimentos térmicos (sin catalizador) y catalíticos usando el catalizador 20 % Ni/5 % $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Se trabajó a la temperatura de 650 °C, con tiempo de reacción de 20 s, se variaron las relaciones vapor/biomasa y catalizador/biomasa, con valores de 1 g/g, 1.5 g/g, 2 g/g, 2.5 g/g y 6.25 g/g, 12.5 g/g, 25 g/g, respectivamente.

Usando la ley de van't Hoff y las expresiones de las constantes de equilibrio se dedujo un modelo termodinámico para calcular las fracciones molares de los diferentes productos de la reacción. Se comprobó la validez de este modelo estudiando su comportamiento ante el cambio de los valores de las variables temperatura (550 °C, 600 °C, 650 °C, 700 °C, 750 °C y 800 °C) y relación vapor/biomasa (0.4 g/g, 0.6 g/g, 0.8 g/g, 1 g/g, 1.5 g/g, 2 g/g y 2.5 g/g).

Los resultados del modelo termodinámico logran predecir las tendencias de las fracciones molares de la mayoría de los compuestos y siempre son inferiores a los datos experimentales. Por lo anterior, aún es necesario analizar más las variables que lo afectan, tales como el tipo de reacciones que se efectúan (incluyendo alquitranes), los valores óptimos de presión, temperatura y cantidad de catalizador, desviaciones de la idealidad del sistema reaccionante, etcétera.

De esta forma, esta tesis ha contribuido al conocimiento científico y tecnológico para la producción de hidrógeno ya que las predicciones del modelo termodinámico permitirán encontrar las mejores condiciones de operación para el reactor y finalmente establecer criterios para el escalamiento de un reactor a mayor tamaño.

Palabras Clave: *Gasificación de biomasa con vapor, Glucosa, 2-metoxi-4-metilfenol, Modelo Termodinámico.*

Abstract

This thesis deals with the problem of hydrogen production through biomass gasification with the goal of contributing to the solution of two problems: the first one is the providing of an alternative energy source with the production of hydrogen as an energetic vector; and the second one is the cleaning of the environment, once it gets rid off of biomass that eventually can be garbage.

Specifically, the Reactor CREC Riser Simulator was used for the gasification of glucose and lignin, through thermal experiments (without catalyst) and catalytic experiments using the catalyst 20 % Ni/5 % $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. The work temperature was 650 °C and the reaction time was 20 s, the steam/biomass and catalyst/biomass ratios were changed using the values 1 g/g, 1.5 g/g, 2 g/g, 2.5 g/g and 6.25 g/g, 12.5 g/g, 25 g/g, respectively.

Employing the van't Hoff law and the expressions for the chemical equilibrium constant, a thermodynamic model was deducted to calculate the molar fractions of the different reaction products. The model was validated studying its behavior with the change of the values of the temperature (550 °C, 600 °C, 650 °C, 700 °C, 750 °C y 800 °C) and steam/biomass ratio (0.4 g/g, 0.6 g/g, 0.8 g/g, 1 g/g, 1.5 g/g, 2 and 2.5 g/g).

The results of the thermodynamic model can predict the tendencies of the molar fractions of the majority of the compounds and always they are lower than the experimental data. Then, still it is necessary to analyze more the variables that affect it such as type of reactions that are carried out (including tars), the optimum values of pressure, temperature and amount of catalyst, deviations from the ideality of the reacting system, etc.

In this way, this thesis has contributed to the scientific and technological knowledge for the hydrogen production inasmuch as the thermodynamic model predictions will allow find the better operating conditions for the reactor and establishing criteria for the scaling up of the reactor.

Keywords: *Steam Gasification of Biomass, Glucose, 2-methoxy-4-methylphenol, Thermodynamic Model.*

Dedicatorias

A mi familia

Mis padres, *Isabel* y *Arturo*, que confían en mí, que me han apoyado siempre y que me brindan su cariño incondicional, este logro es también para ustedes.

Mis hermanas y hermanos, *Paola*, *Fabiola*, *Arturo*, *Mauricio*, *Omar* y *Eva María*, son parte indispensable en mi vida.

Agradecimientos

A *Dios*, por darme siempre su bendición, rodearme de la mejor familia y permitirme cumplir esta meta.

A mis padres, *Isabel* y *Arturo*, porque están aquí siempre que los necesito, por apoyarme en todos los aspectos, por creer en mí y porque gracias a ustedes soy la persona que soy.

A mis hermanas y hermanos, *Paola*, *Fabiola*, *Arturo*, *Mauricio*, *Omar* y *Eva María*.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por su programa de becas del cual fui beneficiaria.

A la Universidad Autónoma de Zacatecas (UAZ), Unidad de Ingeniería Eléctrica y al programa de Maestría en Ciencias de la Ingeniería por la oportunidad de continuar con mi formación profesional.

Quiero agradecer profundamente a mi asesor, el Dr. Benito Serrano Rosales, por apoyarme, compartir su conocimiento y darme la oportunidad de trabajar en este proyecto de investigación.

Agradezco al Emerging Leaders in the Americas Program (ELAP) por haberme seleccionado para realizar una estancia de investigación en Canadá, la cual fue indispensable en la realización de esta tesis.

De manera especial agradezco al Dr. de Lasa por su apoyo y confianza durante el proceso de realización de la estancia de investigación, sin su ayuda no hubiera sido posible.

Quiero agradecer a la University of Western Ontario (UWO) y al equipo de trabajo de Chemical Reactor Engineering Centre (CREC): Dr. Jahirul Mazumder, José Muñoz y Pastor Solano por brindarme su confianza y apoyarme durante mi estancia.

Un agradecimiento especial para quienes forman parte del Jurado: Dr. Benito Serrano Rosales, Dr. Leo Alvarado Perea, Dr. Rogelio Cárdenas Vargas, Dr. Víctor Manuel García Saldívar y Dr. Oscar Joaquín Solís Marcial.

Por último, les doy las gracias a Berniece Dellow y Ana Giron por su apoyo y amistad.

CONTENIDO

Resumen.....	ii
Abstract.....	iii
<i>Dedicatorias</i>	iv
<i>Agradecimientos</i>	v
CONTENIDO.....	vi
Lista de Figuras.....	viii
Lista de Tablas.....	xi
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Generalidades.....	1
1.2 Hidrógeno.....	2
1.3 Biomasa.....	3
1.3.1 Pirólisis rápida seguida de reformado de carbón con vapor.....	4
1.3.2 Gasificación con agua súper crítica.....	4
1.3.3 Gasificación con vapor.....	5
1.4 Proceso de gasificación de biomasa.....	5
1.5 Factores que afectan la producción de hidrógeno en la gasificación con vapor.....	6
1.5.1 Tipo de biomasa.....	6
1.5.2 Tamaño de partícula.....	8
1.5.3 Temperatura.....	8
1.5.4 Relación Vapor/Biomasa (S/B).....	8
1.5.5 Catalizador.....	9
1.5.6 Relación absorbente/biomasa.....	9
1.6 Compuestos Modelo.....	11
1.7 Expectativas de la gasificación de biomasa con vapor.....	12
1.8 Hipótesis.....	14
1.9 Objetivos.....	14
1.9.1 Objetivo general.....	14
1.9.2 Objetivos particulares.....	14
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES.....	15

2.1 Investigaciones en la gasificación de biomasa	15
2.2 Investigaciones realizadas en el CREC-UWO	20
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	27
3.1 Reactor CREC Riser Simulator	27
3.2 Experimentos en el Reactor CREC Riser Simulator	30
3.2.1 Experimentos de gasificación de glucosa	30
3.2.2 Experimentos de gasificación de 2-metoxi-4-metilfenol (lignina)	30
3.3 Análisis de muestras en el Cromatógrafo de gases	32
CAPÍTULO 4. MODELO TERMODINÁMICO	33
4.1 Descripción de la gasificación de la biomasa	33
4.2 Cálculo de constante de equilibrio a diversas temperaturas	39
4.3 Predicciones del modelo termodinámico	46
4.3.1 Estudio de la temperatura para diferentes relaciones de vapor/biomasa	46
4.3.2 Estudio de la relación vapor/biomasa para diferentes temperaturas	51
CAPÍTULO 5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	59
5.1 Gasificación de glucosa	59
5.2 Gasificación de 2-metoxi-4metilfenol (lignina)	65
5.3 Conclusiones del Capítulo	76
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES GENERALES	78
TRABAJO A FUTURO	81
REFERENCIAS	82
APÉNDICE I	I
APÉNDICE II	III
APÉNDICE III	IX

Lista de Figuras

Figura 1.1	Enlaces químicos en un polímero de celulosa [24].	11
Figura 1.2	Enlaces químicos de un polímero de lignina [24].	12
Figura 2.1	Difracción de rayos X de cristales de Ni soportados en Sasol γ -Alúmina. *: γ -Al ₂ O ₃ , □: Ni [43].	23
Figura 3.1	Vista seccional del reactor con detalles de ensamblado del contenedor del catalizador y el rotor. Las líneas verdes muestran la trayectoria del flujo del gas cuando el rotor está en movimiento [24].	27
Figura 3.2	Diagrama esquemático del Reactor CREC Riser Simulator. La válvula de cuatro puertos (4PV) permite: i) el aislamiento del reactor para que la reacción de gasificación se lleve a cabo (cuando las líneas 2 y 3 están conectadas) y ii) la evacuación del reactor (cuando las líneas 3 y 4 están conectadas). Las dos válvulas de seis puertos (6PV) permiten i) cargar los bucles de muestreo 5 y 19 con las líneas 18-5-6 y 6-19-16 conectadas y ii) dirigir la muestra hacia las columnas capilar y empacada del Cromatógrafo de Gases a través de las conexiones 7-5-8 y 17-19-10, respectivamente [42].	28
Figura 3.3	a) Reactor CREC Riser Simulator, vista frontal, b) Reactor CREC Riser Simulator, abierto.	30
Figura 3.4	Cromatograma GC/TCD de gases permanentes obtenidos durante la gasificación de glucosa a 650 °C, relación S/B = 1.0, relación Cat/B = 12.5, 20 s de reacción y usando el catalizador 20 % Ni/5 % La ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃ [24].	32
Figura 4.1	ΔC_p de las reacciones independientes contra temperatura.	42
Figura 4.2	ΔH_{rxn} las reacciones independientes contra temperatura.	43
Figura 4.3	$\log(K_{eq})$ vs T para las reacciones independientes.	44
Figura 4.4	Perfiles de fracción mol de los diferentes compuestos vs temperatura, S/B = 0.4.	46
Figura 4.5	Perfiles de fracción mol de los diferentes compuestos vs temperatura, S/B = 0.6.	47
Figura 4.6	Perfiles de fracción mol de los diferentes compuestos vs temperatura, S/B = 0.8.	47
Figura 4.7	Perfiles de fracción mol de los diferentes compuestos vs temperatura, S/B = 1.	48
Figura 4.8	Perfiles de fracción mol de los diferentes compuestos vs temperatura, S/B = 1.5.	49
Figura 4.9	Perfiles de fracción mol de los diferentes compuestos vs temperatura, S/B = 2.	49
Figura 4.10	Perfiles de fracción mol de los diferentes compuestos vs temperatura, S/B = 2.5.	50
Figura 4.11	Perfiles de fracción mol de los diferentes compuestos vs relación S/B, T = 550 °C.	51
Figura 4.12	Perfiles de fracción mol de los diferentes compuestos vs relación S/B, T = 600 °C.	52
Figura 4.13	Perfiles de fracción mol de los diferentes compuestos vs relación S/B, T = 650 °C.	52

Figura 4.14	Perfiles de fracción mol de los diferentes compuestos vs relación S/B, T = 700 °C.	53
Figura 4.15	Perfiles de fracción mol de los diferentes compuestos vs relación S/B, T = 750 °C.	54
Figura 4.16	Perfiles de fracción mol de los diferentes compuestos vs relación S/B, T = 800 °C.	54
Figura 4.17	Perfiles de fracción molar de H ₂ contra relación S/B, para diferentes valores de presión. T = 650 °C y S/B = 1.0 g/g.	55
Figura 4.18	Fracción mol de hidrógeno a P = 3.4 atm y varios valores de relación S/B y temperatura.	56
Figura 4.19	a) Perfil de fracción mol de H ₂ vs temperatura, S/B=1, b) Perfil de fracción mol H ₂ vs relación S/B, T=650 °C.	56
Figura 5.1	Perfiles de presión típicos para la gasificación de glucosa, S/B = 1.0 g/g y 20 s de reacción, para experimentos térmicos a 600 °C y 650 °C y experimento catalítico a 650 °C.	59
Figura 5.2	Fracción mol del H ₂ obtenido de experimentos (●) térmicos y (▲) catalítico (20 % Ni/5 % La ₂ O ₃ /γ-Al ₂ O ₃).	60
Figura 5.3	Fracción mol del CO obtenido de experimentos (●) térmicos y (▲) catalítico (20 % Ni/5 % La ₂ O ₃ /γ-Al ₂ O ₃).	61
Figura 5.4	Fracción mol del CO ₂ obtenido de experimentos (●) térmicos y (▲) catalítico (20 % Ni/ 5 % La ₂ O ₃ / γ-Al ₂ O ₃).	62
Figura 5.5	Fracción mol del CH ₄ obtenido de experimentos (●) térmicos y (▲) catalítico (20 % Ni/5 % La ₂ O ₃ /γ-Al ₂ O ₃).	62
Figura 5.6	Relación H ₂ /CO obtenida de experimentos (●) térmicos y (▲) catalítico (20 % Ni/5 % La ₂ O ₃ /γ-Al ₂ O ₃).	63
Figura 5.7	Porcentaje de masa inicial y de carbono que sí reaccionó, para la gasificación de glucosa para experimentos térmicos y usando el catalizador 20 % Ni/5 % La ₂ O ₃ /γ-Al ₂ O ₃ en una relación Cat/B de 25g/g, 20 s de reacción y a diferentes temperaturas.	65
Figura 5.8	Perfil de presión para la gasificación catalítica de 2-metoxi-4-metilfenol, para una relación S/B de 2.0 g/g, T = 650 °C y 20 s de reacción.	66
Figura 5.9	Producción de H ₂ por gasificación de lignina usando el catalizador 20 % Ni/5 % La ₂ O ₃ /γ-Al ₂ O ₃ , variando la relación S/B, con relación de Cat/B = 12.5 g/g y tiempo de reacción de 20 s. La línea sólida representa la composición en el equilibrio.	67
Figura 5.10	Producción de CO por gasificación de lignina usando el catalizador 20 % Ni/ 5 % La ₂ O ₃ / γ-Al ₂ O ₃ , variando la relación S/B, con relación de Cat/B = 12.5 g/g y tiempo de reacción de 20 s. La línea sólida representa la composición en el equilibrio calculada por el modelo.	67
Figura 5.11	Producción de CO ₂ por gasificación de lignina, usando catalizador 20 % Ni/5 % La ₂ O ₃ /γ-Al ₂ O ₃ , variando la relación S/B, con relación de Cat/B = 12.5 g/g y tiempo de reacción de 20 s. La línea sólida representa la composición en el equilibrio.	68

Figura 5.12	Producción de CH ₄ por gasificación de lignina, usando el catalizador 20 % Ni/5 % La ₂ O ₃ /γ-Al ₂ O ₃ , variando la relación S/B, con relación de Cat/B = 12.5 g/g y tiempo de reacción de 20 s. La línea sólida representa la composición en el equilibrio.	69
Figura 5.13	Perfil de la relación H ₂ /CO producida a partir de la gasificación de lignina, usando catalizador 20 % Ni/5 % La ₂ O ₃ /γ-Al ₂ O ₃ , variando la relación S/B, con relación de Cat/B = 12.5 g/g y tiempo de reacción de 20 s. La línea sólida representa la composición en el equilibrio.	69
Figura 5.14	Fracción molar contra tipo de compuesto, teórica y experimental a T = 650 y S/B = 1.	70
Figura 5.15	Fracción molar contra tipo de compuesto, teórica y experimental a T = 650 y S/B = 1.5.	71
Figura 5.16	Fracción molar contra tipo de compuesto, teórica y experimental a T = 650 y S/B = 2.	72
Figura 5.17	Fracción molar contra tipo de compuesto, teórica y experimental a T = 650 y S/B = 2.5.	72
Figura 5.18	Fracción de masa total y de carbono para la gasificación de lignina usando el catalizador 20 % Ni/5 % La ₂ O ₃ /γ-Al ₂ O a 650 °C, 20 s de reacción, relación Cat/B = 12.5 g/g y variando la relación S/B.	74
Figura 5.19	Composición del gas producido en la gasificación de 2-metoxi-4-metilfenol variando la relación Cat/B (20 % Ni/5 % La ₂ O ₃ /γ-Al ₂ O ₃), y usando una relación S/B de 1.0 g/g, T = 650 °C y tiempo de reacción de 20 s.	74
Figura 5.20	Fracción de masa inicial que reaccionó para la gasificación de 2-metoxi-4-metilfenol usando el catalizador 20 % Ni/5 % La ₂ O ₃ /γ-Al ₂ O ₃ , con relación S/B = 1.0 g/g, T = 650 °C, tiempo de reacción de 20 s y variando la relación Cat/B.	75

Lista de Tablas

Tabla 1.1	Tipos de reacciones que ocurren durante la gasificación de biomasa [16].	7
Tabla 1.2	Parámetros que afectan la gasificación de biomasa con vapor [14].	10
Tabla 3.1	Condiciones de operación para experimentos de gasificación de glucosa.	31
Tabla 3.2	Condiciones de operación para experimentos de gasificación de 2-metoxi-4-metilfenol (lignina).	31
Tabla 4.1	Reacciones consideradas en la gasificación de la biomasa.	35
Tabla 4.2	ΔH_{rxn} (J/mol) de las reacciones independientes para cada temperatura de estudio.	43
Tabla 4.3	Keq para las reacciones independientes y temperaturas.	44
Tabla 4.4	Reacciones químicas independientes que se llevan a cabo durante la gasificación de biomasa.	57

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades

El aumento de la población mundial trae consigo el incremento en la demanda energética, causado tanto por la industrialización como por el mejoramiento en la calidad de vida de la sociedad [1]. En este sentido, los combustibles fósiles han servido como fuente primaria para obtener toda esa energía, sin embargo, generan compuestos tóxicos que contribuyen al calentamiento global [2,3,4], otro inconveniente es que son finitos. Es por ello que es necesario buscar fuentes alternas de energía, tales como: eólica, hidráulica, geotérmica, nuclear y solar.

Este tipo de fuentes energéticas, aunque tienen mucho potencial, tienen desventajas significativas y en algunos casos las tecnologías respectivas no están adecuadamente desarrolladas: son necesarias altas velocidades de viento para aprovechar la energía eólica; las celdas solares no funcionan de noche; las energías geotérmica e hidráulica sólo pueden ser aprovechadas en lugares donde existe el recurso natural; la energía nuclear ha sido muy controversial y a pesar de toda la tecnología instalada aún representa un pequeño porcentaje del abastecimiento al consumo global de la sociedad. La razón más importante del ineficiente uso de las fuentes renovables de energía es la falta de tecnología apropiada para su aprovechamiento en el mercado [5].

El inminente agotamiento de hidrocarburos fósiles lleva a considerar como posibles combustibles alternos a tres candidatos: bioetanol, biodiesel e hidrógeno. Los primeros dos, se han investigado y los resultados indican que su potencial como combustibles es grande [6]. Este tipo de biocombustibles pueden ser producidos a través de fuentes renovables de energía y esta característica los hace más interesantes comparados con otro tipo de energías como la nuclear, el petróleo y el carbono, debido a que involucra el reciclaje de residuos orgánicos y previene la contaminación ambiental [7].

Por otro lado, se ha encontrado que el hidrógeno es un combustible alternativo que reporta resultados y aplicaciones favorables; cuenta con alto poder calorífico, su ciclo de combustión es el más limpio ya que tiene como único producto vapor de agua [6,8], además es un elemento abundante en la naturaleza.

Aún así, el hidrógeno, no se encuentra en forma elemental, sino como parte de moléculas como el agua y/o hidrocarburos [9]. Actualmente uno de los principales problemas a los que se enfrenta su producción es que el 95 % se obtiene por el reformado de combustibles fósiles y sólo el 5 % restante es por medio de fuentes de energía alterna tales como biomasa [6]. Es por ello que se requiere disminuir la dependencia energética con respecto a los combustibles fósiles, por lo que es necesario diseñar métodos sostenibles, que no provoquen contaminación y que cumplan con el objetivo final.

1.2 Hidrógeno

El hidrógeno se considera un vector energético con elevado poder calorífico ya que tiene la densidad energética más grande de todos los combustibles y portadores de energía [3]. El rendimiento energético del hidrógeno es de 122 kJ/kg , alrededor de 2.75 veces más grande que otros hidrocarburos usados como combustibles [10].

Aunque el hidrógeno se usa principalmente en refinado de petróleo, producción de amonio y en menor medida en el refinado de metales, se han estudiado posibilidades para usarlo como combustible en diversas aplicaciones, de manera que puedan sustituir por completo a los combustibles fósiles. Particularmente, el uso de hidrógeno en el área de transporte, ofrece beneficios inmediatos, en cuanto a la reducción de la contaminación ambiental y la limpieza del medio ambiente [11].

El hidrógeno se produce a través de varios métodos, tales como: reformado de gas natural, electro-químico (disociación de agua en oxígeno e hidrógeno usando una corriente eléctrica), biológico (algas y cianobacterias disocian el agua en presencia de luz solar, como producto del proceso metabólico natural), fotocatalítico (disociación del agua usando luz solar y catalizadores semiconductores) y gasificación de biomasa [4,9]. Algunos de estos métodos ofrecen mejores beneficios para el medio ambiente en cuanto a bajas emisiones de CO_2 [12,13].

Producir hidrógeno a través del reformado de metano implica depender de los hidrocarburos fósiles y esto es precisamente lo que se pretende evitar con el uso de energías alternativas, por otra parte, el método electroquímico implica un elevado costo de energía

eléctrica [6]. Aunque el método de disociación del agua por fotocátalisis heterogénea tiene un gran potencial, la tecnología aún no está completamente desarrollada y todavía se requieren muchos estudios y a la fecha la producción de hidrógeno ha sido muy limitada.

Para disminuir la formación de productos contaminantes, debe considerarse la producción de hidrógeno a partir de fuentes sostenibles de energía, las cuales son llamadas métodos verdes de producción de hidrógeno. Entre las fuentes renovables de energía para la obtención de hidrógeno (biomasa, energía solar, energía eólica y energía hidroeléctrica), sólo la biomasa puede generar hidrógeno directamente [14].

El uso de biomasa como fuente alterna de energía para producir hidrógeno, ha sido objeto de estudio de numerosas investigaciones [1] debido a su abundancia en la naturaleza y considerarse con emisiones neutras de CO₂, ya que éste es utilizado por las plantas durante la fotosíntesis [3]. La gasificación de biomasa con vapor parece ser un modo efectivo de producir hidrógeno [15] sin dejar huella alguna de carbón en el ambiente, es una forma atractiva para la conversión de carbón renovable a energía. El gas producido a partir de este proceso puede potencialmente sustituir al gas natural y al gas de síntesis derivados del carbón [16].

1.3 Biomasa

La biomasa almacena energía química en forma de carbohidratos debido al proceso de fotosíntesis que combina la energía solar y el dióxido de carbono. Se encuentra disponible en la naturaleza en diferentes formas tales como: residuos agrícolas y forestales, leña, partes orgánicas de desechos municipales, etcétera. Por lo anterior, existen diversos métodos para la conversión de biomasa en compuestos utilizables, dependiendo de las características de la biomasa y las aplicaciones finales [1]. Si la biomasa se utiliza para la producción de hidrógeno, no sólo se protege al medio ambiente, si no que provee una fuente sostenible de hidrógeno [14].

Existen dos formas para producir hidrógeno a partir de biomasa: mediante procesos termoquímicos o procesos bioquímicos. Sin embargo, aunque los procesos termoquímicos son menos selectivos y generan un cierto rango de productos, la eficiencia total (energía-

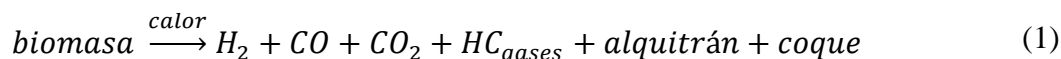
hidrógeno) de los procesos termoquímicos es más alta (~52 %) y el costo de producción es más bajo comparados con los procesos bioquímicos [11,14].

En la actualidad, la producción de hidrógeno a través de biomasa se lleva a cabo mediante procesos termoquímicos incluyendo: pirólisis rápida seguida de reformado de carbón con vapor, gasificación con agua súper crítica y gasificación con vapor [14].

1.3.1 Pirólisis rápida seguida de reformado de carbón con vapor

La pirólisis convierte materia orgánica en sólido (carbón), líquido (aceite) y gas por medio de calentamiento en ausencia de oxígeno. Se lleva a cabo en el rango de temperatura de 400 a 600 °C y puede ocurrir a presión atmosférica, aunque se prefiere trabajar con presiones altas [17]. La pirólisis se clasifica en torrefacción o pirólisis media, pirólisis lenta y pirólisis rápida [14].

La descomposición de la biomasa por medio de pirólisis se resume en la reacción química



La pirólisis rápida convierte una fracción significativa de biomasa en líquido. Para favorecer la producción de gases, especialmente de hidrógeno, es necesario tener alta temperatura, alta velocidad de calentamiento y largo tiempo de residencia de la fase volátil. Además tiene como desventajas: baja eficiencia, producción de alquitrán, de coque y poca cantidad de productos gaseosos [14].

1.3.2 Gasificación con agua súper crítica

La diferencia entre SCWG y otros tipos de gasificación termoquímica se relaciona con el medio de gasificación en el proceso, tales como SCW, gas inerte y/o vapor. La SCW tiene un rol dual, se utiliza como medio y como reactante debido a la generación de los iones H⁺ y OH⁻ que dan paso a las reacciones de hidrólisis y pirólisis, además, a temperaturas elevadas se producen radicales libres [3].

Cuando la presión y la temperatura supera el estado crítico del agua (22.1 MPa y 374 °C) las fases gas y líquida se vuelven miscibles. El agua se convierte en oxidante y reacciona

con la biomasa; las moléculas de oxígeno del agua se transfieren a los átomos de carbono de la biomasa. El CO reacciona con vapor y produce dióxido de carbono e hidrógeno por la reacción de gas de síntesis. Los átomos de hidrógeno del agua y de la biomasa quedan libres y así se genera el hidrógeno. Es adecuado para biomasa con alto contenido de humedad, pero el costo de producción de hidrógeno es varias veces más alto que el hidrógeno producido por el reformado de metano por vapor [14].

1.3.3 Gasificación con vapor

La gasificación se lleva a cabo en un ambiente deficiente de oxígeno y requiere calor. Es necesario un medio de reacción que puede ser aire, oxígeno, vapor sub crítico o una mezcla de estos. Los objetivos son: remover el azufre y el nitrógeno del combustible y prevenir que vayan a la atmósfera; aumentar el valor calorífico del combustible con la remoción de componentes no combustibles como nitrógeno y agua; reducir la relación masa carbono/hidrógeno en el combustible [14].

De los tres métodos mencionados, la gasificación de biomasa ha sido considerada como el proceso más atractivo para la producción de energía debido a que tiene una mejor conversión a productos finales como calor, electricidad, combustibles de transporte, etc. [1]. Por lo tanto, en esta investigación, se usará la gasificación para la producción de hidrógeno a partir de biomasa.

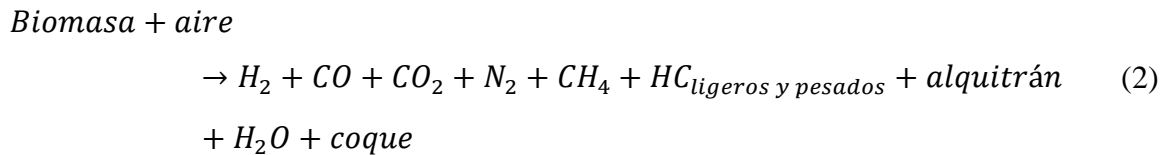
1.4 Proceso de gasificación de biomasa

La gasificación se refiere a la oxidación parcial de biomasa para producir gas de síntesis. El proceso se lleva a cabo a temperaturas en el rango de 750 °C a 900 °C y la composición del gas de síntesis depende del agente gasificante que puede ser aire, vapor o vapor/CO₂. [17]. La conversión termoquímica (gasificación) de biomasa en combustible en la presencia de un oxidante (cantidad más baja que aquella para la combustión estequiométrica) que se lleva a cabo en un reactor llamado gasificador [1], tiene como productos principales: hidrógeno (H₂), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) y metano (CH₄) [3].

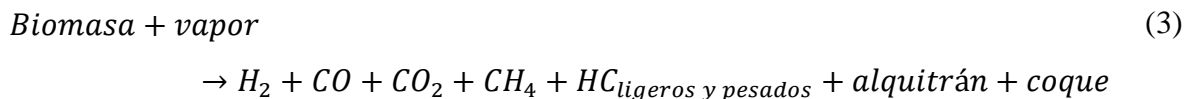
El proceso de gasificación tiene cuatro etapas: secado, pirólisis (devolatilización), reducción y combustión. Durante el secado, la biomasa libera la humedad; en la pirólisis se remueven los compuestos volátiles en forma de CO, CO₂, hidrocarburos ligeros y alquitrán;

en la reducción se llevan a cabo reacciones entre los productos de la etapa de secado y pirólisis; en la combustión el coque se descompone para dar más productos gaseosos [14].

La reacción de gasificación con aire se resume en la siguiente ecuación:



Mientras que, para la gasificación de biomasa con vapor, la reacción puede escribirse como:



Durante la gasificación de biomasa con vapor ocurre una secuencia de reacciones que se muestran en la **Tabla 1.1**.

1.5 Factores que afectan la producción de hidrógeno en la gasificación con vapor

1.5.1 Tipo de biomasa

Toda la biomasa está compuesta por celulosa, hemicelulosa y lignina, que se manifiestan en diferentes cantidades de átomos. La biomasa compuesta en su mayoría por lignina y celulosa tiene mejor rendimiento en productos gaseosos, la cantidad de hidrógeno aumenta. La producción de hidrógeno a partir de biomasa se basa en su naturaleza intrínseca, el contenido de humedad y de basicidad [16].

Cuando se usa biomasa real, es necesario dar un pre tratamiento a la biomasa, antes de alimentarla en un reactor de gasificación, éste consiste en trituración o redimensionamiento de la materia en un tamaño manejable y en la reducción del contenido de humedad por medio del secado [18]. Numerosos estudios de gasificación, han utilizado desde compuestos modelo representativos de la biomasa hasta muestras de biomasa real (p. ej. pellets de madera, residuos forestales y agrícolas) [19, 20, 21, 22].

Tabla 1.1 Tipos de reacciones que ocurren durante la gasificación de biomasa [14].

Reacción	ΔH (kJ/mol)	Tipo
Devolatilización primaria $Biomasa \rightarrow CO + CO_2 + CH_4 + C_2H_4 + H_2O + C$ + alquitrán primario (CH_xO_y)		
Ruptura de alquitrán y reformado Alquitrán primario $\rightarrow CO + CO_2 + CH_4 + C_2H_4 + H_2$ + alquitrán secundario		
<i>Reacciones homogéneas fase gaseosa</i>		
$alquitrán\ secundario \rightarrow C + CO + H_2$		
$H_2 + 0.5O_2 \rightarrow H_2O$	-242	Combustión (oxidación)
$CO + 0.5O_2 \rightarrow CO_2$	-283	Combustión (oxidación)
$CH_4 + 0.5O_2 \rightarrow CO + 2H_2$	-110	Combustión (oxidación)
$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$	+247	Reacción de reformado seco
$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	+206	Reacción de reformado por vapor
$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	-40.9	Reacción de gas de síntesis
<i>Reacciones heterogéneas</i>		
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-393.5	Oxidación de carbón
$C + 0.5O_2 \rightarrow CO$	-123.1	Oxidación parcial
$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	+159.9	Reacción Boudouard
$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	+118.5	Reacción heterogénea de gas de síntesis
$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	-87.5	Reacción de producción de metano

1.5.2 Tamaño de partícula

Cuando el tamaño de partícula es pequeño, el área superficial por unidad de masa es mayor, lo que favorece la transferencia de calor y masa entre las partículas y con esto, la eficiencia mejora significativamente en las reacciones de gasificación (reacción Boudouard, reacción de gas de síntesis y las reacciones que implican la conversión de carbón). La producción de H₂ y de CO aumenta y decrece la producción de CO₂ al igual que la generación de alquitrán y coque [14].

1.5.3 Temperatura

La temperatura es el factor determinante en el proceso de gasificación, ya que con ella aumenta la velocidad de calentamiento entre las partículas, lo que conlleva a la destrucción efectiva de las mismas y por tanto, las reacciones de gasificación son completas. El rendimiento del producto gaseoso aumenta y con ello la cantidad de H₂, CO y CH₄, disminuyendo la cantidad de coque y favoreciendo la descomposición de moléculas de alquitrán. Con la temperatura, aumentan el contenido de gas combustible y la producción de hidrógeno, además mejora el poder calorífico y reduce la cantidad de alquitrán [23]. Al aumentar la temperatura hay una mejor descomposición de coque y alquitrán a través de la reacción Boudouard y el rompimiento térmico [14]. Sin embargo, se debe evitar incrementar excesivamente la temperatura por los riesgos y costos que implica. Para trabajar a condiciones óptimas, se deben buscar catalizadores que sean selectivos a la producción de hidrógeno y en la medida de lo posible, reduzcan la temperatura de operación.

1.5.4 Relación Vapor/Biomasa (S/B)

Estudios previos demuestran que cuando la relación S/B disminuye, aumenta la generación de carbón sólido (C) y metano, los cuales son reformados con vapor para dar CO y H₂. Si la relación S/B es mayor, significa que se suministra más vapor que biomasa, por lo tanto se reducen las cantidades de C y CH₄ mientras aumenta la producción de H₂ y CO₂, disminuyendo la cantidad de CO. El aumento de vapor promueve la formación de H₂ en el proceso de gasificación de biomasa, sin embargo, el vapor en exceso tiene un impacto negativo pues disminuye la temperatura y aumenta la producción de alquitrán [24].

1.5.5 Catalizador

El catalizador promueve las reacciones de gasificación y ayuda a la destrucción del alquitrán, una vez que se optimizan las transferencias efectivas de calor y masa entre las partículas. Estudios demuestran que los catalizadores con níquel y con óxidos metálicos alcalinos son mejores para las reacciones de gasificación. El catalizador no afecta la producción del gas pero controla su composición. Los catalizadores cuyo soporte es alúmina y la fase activa es níquel son más activos en la gasificación de carbón a partir de hidrocarburos ligeros [14]. Un catalizador debe tener alta eficiencia en la eliminación de alquitrán, ser amigable con el medio ambiente (es decir, no producir contaminación secundaria), debe tener bajo costo y fácil regeneración. Investigaciones recientes han demostrado que los catalizadores nanoestructurados ($\text{Ni}_5\text{TiO}_7/\text{TiO}_2/\text{Ti}$) tienen una eficiencia alta en el reformado de alquitrán y cuentan con excelentes propiedades catalíticas tales como buena estabilidad y buena actividad en condiciones de temperatura alta [25].

1.5.6 Relación absorbente/biomasa

Algunos absorbentes para el CO_2 son rodio, óxidos de aluminio, absorbentes con níquel, absorbentes con metales, entre otros. La remoción de CO_2 del sistema de gasificación altera la composición de equilibrio en el producto gaseoso con lo que se promueve la generación de un gas rico en H_2 . Los absorbentes sólidos presentan una mejor eficiencia que los líquidos, para el proceso de gasificación de biomasa es recomendado CaO como absorbente [14]. Los parámetros y sus efectos se resumen en la **Tabla 1.2**.

La presencia de alquitrán en el producto gaseoso es completamente indeseada, ya que es una mezcla compleja de hidrocarburos condensables que incluye compuestos de uno hasta 5 anillos aromáticos a lo largo de otros hidrocarburos oxigenados e hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH). La formación de alquitrán representa una disminución de la eficiencia de la gasificación además que puede condensarse y bloquear tuberías y filtros del equipo, causar deposición de coque en el catalizador y con ello la desactivación del mismo [26].

Tabla 1.2 Parámetros que afectan la gasificación de biomasa con vapor [14].

Parámetro	Descripción	Efecto
Tipo de biomasa	Diferentes plantas, especias, residuos.	La composición del producto depende de la naturaleza inherente de la biomasa usada.
Tamaño de partícula de alimentación	Dimensión de las partículas de biomasa	El tamaño en la alimentación influye en las condiciones de transferencia de masa y calor, las cuales afectan la composición y los constituyentes del gas producido.
Temperatura del proceso	La temperatura de gasificación se considera después de la zona de pirólisis.	Bajas temperaturas favorecen la producción de metano y coque. Temperaturas óptimas para la producción de hidrógeno son 800-900 °C
Relación vapor/biomasa	Masa de vapor/masa de biomasa	Bajos S/B favorecen la producción de metano y coque. Altos S/B favorece la producción de gas de síntesis.
Presión del proceso	La gasificación ocurre a presión constante en el gasificador.	El equilibrio químico indica que la gasificación se favorece a bajas presiones y altas temperaturas; sin embargo, no hay diferencia significativa si el proceso se lleva a cabo en el vacío.
Catalizador	Pequeña cantidad de materiales agregados al proceso para aumentar la velocidad de reacción	El proceso sin catalizador tiene una baja producción de gas y la formación de alquitrán.
Relación absorbente/biomasa	Materiales agregados en pequeñas cantidades para adsorber CO ₂ generado durante el proceso	Al remover el CO ₂ aumenta la producción de gas de síntesis

Comparado con la separación física o el rompimiento térmico, la conversión catalítica de alquitrán parece tener mejor eficiencia debido a que puede convertir el alquitrán en gas de síntesis a la misma o más baja temperatura que la gasificación y sin la producción de agua residual, lo que mejorará la eficiencia de carbón y la eficiencia del proceso entero [16, 26].

1.6 Compuestos Modelo

En numerosas investigaciones se ha realizado la gasificación de biomasa real, es decir, se ha usado cáscara de maíz, pellets de madera, residuos forestales, entre otros [14, 27]. Sin embargo, para estudiar el proceso de gasificación, es recomendable usar compuestos modelo de la biomasa, éstos deben ser componentes representativos de la biomasa real [19]. Por lo anterior, en esta tesis se usarán los siguientes compuestos modelo durante la realización de experimentos.

La lignocelulosa forma una red compleja en la pared celular vegetal que se mantiene unida por medio de enlaces covalentes, puentes intermoleculares y fuerzas de Van der Waals. La lignocelulosa de la biomasa contiene 30 % - 60 % de celulosa, 20% - 40% de hemicelulosa y 15 % - 25 % de lignina [3]. Entonces, la celulosa es el constituyente carbohidratado más abundante en la biomasa.

La celulosa es un polímero de glucosa con repetidas unidades de $C_6H_{10}O_5$ unidas por enlaces β -glicosídicos (**Figura 1.1**). En base a esto, la glucosa ha sido elegida como compuesto modelo para la celulosa contenida en la biomasa.

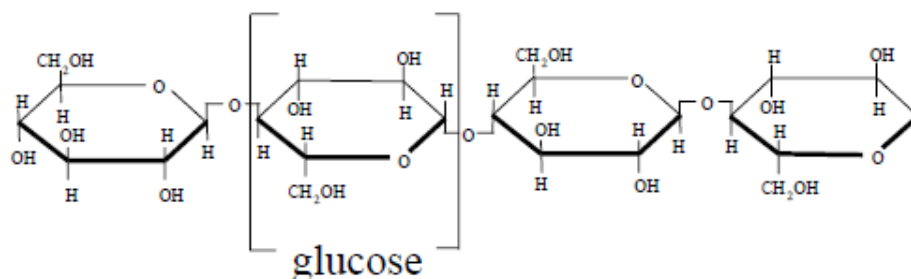


Figura 1.1 Enlaces químicos en un polímero de celulosa [24].

Por otro lado, la lignina es el mayor constituyente no carbohidratado, de estructura polifenólica, de la biomasa. Es conocida como la mayor contribuyente de la formación de alquitrán durante el proceso de gasificación. Es una sustancia altamente polimérica, con una compleja estructura aromática de enlaces cruzados (**Figura 1.2**). El 2-metoxi-4-metilfenol es un monómero típico de la estructura de la lignina y ha sido seleccionado como compuesto modelo en la representación de la lignina contenido en la biomasa.

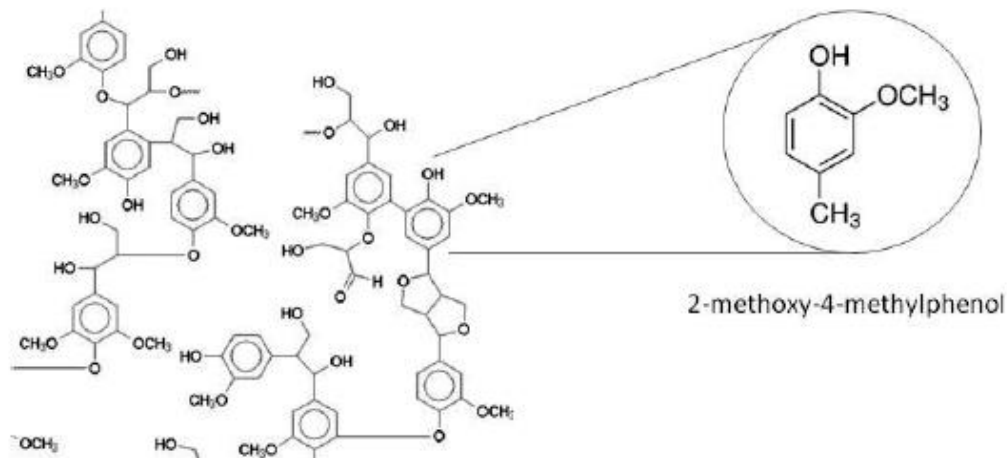


Figura 1.2 Enlaces químicos de un polímero de lignina [24].

1.7 Expectativas de la gasificación de biomasa con vapor

Por lo anterior, se ha elegido desarrollar en esta tesis el estudio de la producción de hidrógeno a través de la gasificación de compuestos modelo glucosa y 2-metoxi-4-metilfenol, con el objetivo de realizar un estudio científico que permita entender el comportamiento de las reacciones químicas que se verifican durante el proceso de gasificación. La meta final es disponer de una técnica para obtener energía de material de residuo que podría ser basura orgánica. Con esto se pueden resolver dos problemas simultáneamente: la limpieza del medio ambiente y la producción de energía.

Para mejorar y fundamentar científicamente la tecnología de la producción de hidrógeno a través de la gasificación de la biomasa, es necesario buscar catalizadores más eficientes y prototipos de reactores óptimos a pequeña escala, que combinen el contacto catalizador-biomasa, transporte de calor bajo una hidrodinámica y tiempo de residencia adecuados, tal que sea posible obtener datos experimentales confiables para estimar parámetros físicos y químicos que permitan realizar un adecuado modelamiento cinético y termodinámico para eventualmente proponer criterios de escalamiento a unidades de mayor tamaño, con lo cual se habrá desarrollado una tecnología a escala industrial para producir hidrógeno y esto será una contribución muy importante para resolver el problema del abastecimiento de energía.

Por la discusión anterior, a pesar de que todas las energías alternativas tienen ventajas y desventajas, la gasificación de biomasa con vapor reporta la producción de hidrógeno sin

dejar huella alguna de carbón en el ambiente, es una forma atractiva para la conversión de carbón renovable a energía y el gas producido a partir de este proceso puede potencialmente sustituir al gas natural y de síntesis, derivados del carbón.

En investigaciones previas [24] se ha producido hidrógeno a partir de glucosa, obteniendo fracciones molares de 0.48 a 650 °C, con el uso de catalizadores de níquel y de 0.52 a 700 °C con el mismo catalizador. Sin embargo, sin catalizador, la fracción molar de hidrógeno ha resultado ser 0.45, todos los casos para 20 s de reacción y relación vapor/biomasa (S/B) de 1.0.

Usando 2-metoxi-4-metilfenol, como compuesto modelo, se ha obtenido una fracción molar de 0.44 a 650 °C usando el catalizador de níquel y 0.48 a 700 °C con el mismo catalizador para 20 s de reacción y S/B de 1.5. Se considera que la producción de hidrógeno se puede incrementar modificando la relación vapor/biomasa, la cantidad de catalizador y será necesario realizar un estudio termodinámico para proponer un modelo que permita predecir resultados experimentales sin necesidad de efectuar experimentación.

1.8 Hipótesis

Realizando experimentos con 2-metoxi-4-metilfenol en el Reactor CREC Riser Simulator y el catalizador 20 % Ni/5 % $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se obtendrán fracciones mol de hidrógeno superiores al 0.45. El efecto de las variables temperatura y vapor/biomasa, en el proceso de gasificación, será predicho por un modelo termodinámico deducido y basado en las ecuaciones de la constante de equilibrio de reacción.

1.9 Objetivos

1.9.1 Objetivo general

Estudiar la producción de hidrógeno a través de la gasificación de los compuestos modelo de biomasa, glucosa y 2-metoxi-4-metilfenol, usando el reactor CREC Riser Simulator y el catalizador 20 % Ni/5 % $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, modificando los valores de las variables: temperatura, relación vapor/biomasa y relación catalizador/biomasa. Deducir y resolver un modelo termodinámico para comparar los resultados con los datos experimentales.

1.9.2 Objetivos particulares

1. Realizar experimentos en el reactor CREC Riser Simulator sin catalizador, usando glucosa como compuesto modelo de biomasa variando la temperatura (600 °C y 650 °C), para un tiempo de reacción de 20 s, una relación S/B = 1.0 g/g y relación Cat/B = 25 g/g.
2. Realizar experimentos en el reactor CREC Riser Simulator con catalizador 20 % Ni/5 % $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ usando glucosa y 2-metoxi-4-metilfenol como compuestos modelo y modificando los valores de las variables: temperatura (600 °C y 650 °C), relación de vapor/biomasa (S/B = 1.0 g/g, 1.5 g/g, 2.0 g/g y 2.5 g/g), la relación catalizador/biomasa (6.25 g/g, 12.5 g/g y 25 g/g), para un tiempo de reacción de 20 s.
3. Deducir y resolver un modelo termodinámico para encontrar la fracción mol de cada compuesto obtenido durante la gasificación de la biomasa y compararla con los datos experimentales.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

En este capítulo se presentan y discuten los resultados que han obtenido diversos grupos de investigación para producir hidrógeno a través de la gasificación de biomasa.

2.1 Investigaciones en la gasificación de biomasa

Reddy y col. [3], estudiaron la gasificación de glucosa y lignina. Encontraron que el H₂ es el producto mayoritario de la gasificación de celulosa y glucosa, mientras que el CH₄ es el producto mayor de la gasificación de lignina con agua súper crítica. La presencia de catalizadores mejora el rendimiento de hidrógeno en condiciones súper críticas. Además se encontró que los reactores discontinuos (por lotes) son adecuados para estudiar el desarrollo y el mecanismo de reacción, mientras que los reactores tubulares son óptimos para estudios paramétricos.

Fushimi y col. [19] estudiaron los perfiles de evolución de gas y alquitrán en la gasificación con vapor de muestras modelo usando un reactor diferencial de lecho móvil de flujo cruzado. Se gasificaron mezclas de compuestos modelo (celulosa, xilano y lignina). Los resultados mostraron que, la adición de xilano a la mezcla, mejora la producción de CO₂, CO, CH₄ y H₂, además, acelera el rendimiento de alquitrán y CO₂ solubles en agua.

Las investigaciones de Prasad y col. [21] se han enfocado en la gasificación de biomasa lignocelulósica en forma de pellets. Este compuesto es un sub producto de la industria del procesamiento del biodiesel. Los experimentos se llevaron a cabo en un gasificador de corriente descendente con pellets de 17 mm y 11.5 mm de diámetro y longitud en el rango de 10-60 mm. Los resultados indicaron que no puede lograrse la gasificación completa de los pellets de 17 mm, debido a su poca porosidad y la presencia de gradientes térmicos dentro de los pellets. Por otro lado, la eficiencia del gasificador fue de 73 % para pellets de 17 mm, mientras que para los de 11.5 mm, la eficiencia fue de 95 %. También se encontró que, para diámetros menores de pellets, el valor calorífico del gas producido es mayor (4.66 MJ/Nm³) comparado con diámetros mayores (3.98 MJ/Nm³). Además, durante la gasificación de pellets de diámetro pequeño, la formación de alquitrán fue menor comparado con pellets más grandes.

Fremaux y col. [28] usaron un reactor formado por un gasificador (3.5 m de alto por 0.3 m de diámetro), un tanque de almacenamiento (10.2 m³), un ciclón, filtro de metales y un sistema de enfriamiento. Se usaron partículas de sílice como lecho inerte para promover la disociación del alquitrán, de forma tal que su concentración sea despreciable (10 g de sílice por experimento). Se estudió el efecto de la temperatura del reactor, relación S/B, el tamaño de partícula de la biomasa y el tiempo de duración del proceso. Se encontró que la producción de H₂ aumenta con la temperatura y el tiempo de reacción de 43 a 59 g H₂/kg madera. También se encontró que el contenido de alquitrán disminuye al aumentar la temperatura, además, una disminución en el tamaño de partícula de biomasa mejora significativamente la producción de hidrógeno hasta 68 g H₂/kg madera.

Abuadala y col [29] investigaron la gasificación de biomasa (aserrín) en un rango de temperatura de 1000 K a 1500 K, usando un flujo de vapor como medio de gasificación. Se encontró que la producción de H₂ a partir de la gasificación de biomasa con vapor, depende de la cantidad de vapor y biomasa alimentados al gasificador, así como de la temperatura de operación. Para el rango de flujo de alimentación de biomasa de 10 kg/s a 32 kg/s, el rendimiento de hidrógeno fue de 80 g H₂/kg de biomasa a 130 g H₂/kg de biomasa, Por otro lado, para un flujo de vapor de 4.5 kg/s, el hidrógeno varía de 51 % a 63 %, mientras que para 6.3 kg/s de vapor, varía de 51 % a 53%.

Song y col. [27], estudiaron el proceso de producción de hidrógeno por gasificación de biomasa en un sistema de lechos fluidizados interconectados. Este sistema separa el proceso de combustión y el de gasificación, es un equipo a escala de laboratorio. Se estudió el efecto de la temperatura del gasificador, la relación S/B, la composición del gas de síntesis, la gasificación y combustión de carbono y la utilización del carbono de la biomasa. Los resultados indicaron que es posible obtener un alto rendimiento y gran contenido de hidrógeno mediante la interconexión de lechos fluidizados. Además encontraron que el H₂ disminuye al aumentar la temperatura en el gasificador mientras que el CO incrementa. La relación S/B tiene un débil efecto en la composición del gas de síntesis. Para la temperatura del gasificador de 820 °C, se alcanza el máximo valor en la producción de hidrógeno de 50.02 % a una relación S/B de 1.4, además el contenido de alquitrán disminuye al aumentar la relación S/B.

Florin y col. [30], estudiaron la gasificación de biomasa con vapor y con captura de CO₂. Investigaron el efecto de la temperatura, la presión, la relación S/B y la relación absorbente/combustible. Realizaron un modelo termodinámico de equilibrio con 45 especies gaseosas y seis especies sólidas, del cual obtuvieron que la máxima concentración de H₂ en la mezcla de gases producida, es de 83 % mol usando CaO como absorbente de CO₂. Se encontró una relación S/B óptima de 1.5 y una relación Ca:O de 0.9 que mostró ser eficiente en la captura de CO₂ y maximizando así, la producción de H₂. El modelo termodinámico se comparó con la pirólisis de celulosa y la reacción entre CaO y CO₂. Los experimentos se realizaron en un analizador termogravimétrico acopado con un espectrómetro de masas (TGA-MS). Se encontraron limitantes en el modelo debido a que no predice la formación de todas las especies involucradas en la pirólisis de celulosa y tampoco predice la disminución en la reactividad de CaO con CO₂. Estas limitaciones se atribuyeron a mecanismos de reacción que no están en equilibrio posiblemente asociados a efectos cinéticos y de transferencia de masa. Demostraron que el modelamiento del equilibrio termodinámico es una herramienta importante para un análisis eficiente de variables de reacción.

Udomsirichakorn y col. [31], estudiaron la gasificación de biomasa con CaO en un sistema de gasificación química (chemical looping gasification) (CLG) para la producción de hidrógeno con captura de CO₂ in situ y la reducción de alquitrán. Se realizó una comparación entre CaO-CLG, gasificación química basada en arena (sand-CLG) y CaO-gasificación de lecho fluidizado de burbujeo (CaO-BFBG). Se encontró que la concentración máxima para CLG de H₂ fue de 78 % y la mínima de CO₂ de 4.98 %. Por otro lado, el valor más bajo de alquitrán fue de 2.48 g/Nm³ para CaO-CLG mientras que para Sand-CLG y CaO-BFBG fue de 68.5 % y 26.71 g/Nm³.

Hejazi y col. [32], han estudiado la gasificación de biomasa integrada con la captura de CO₂ en un lecho fluidizado dual. Se realizó un modelo en estado estacionario que considera dos reactores acoplados, uno que calcina partículas de CaO y otro que gasifica con vapor la biomasa y simultáneamente carboniza el absorbente. Se aplicó un modelo estequiométrico en equilibrio. Otras investigaciones [33] se enfocaron en un novedoso sistema de gasificación de biomasa con recirculación de CO₂ para mejorar la producción de gas de

síntesis, encontrando un valor óptimo de CO_2/C alrededor de 0.1 a 0.2 para la gasificación a alta presión y baja temperatura.

Arena y col [34] estudiaron la gasificación de biomasa para obtener gas de síntesis y usarlo para producir electricidad. Se utilizó un gasificador de lecho fluidizado a escala de planta piloto, con capacidad de alimentación de 100 kg/h. Se realizó un estudio tecno-económico de dos equipos de generación de energía, un motor de gas y una turbina de gas alimentada externamente, donde el motor de combustión interna es la solución más fiable y proporciona una alta tasa de rendimiento para la producción de energía eléctrica.

Liao y col. [35] diseñaron y construyeron un receptor/reactor solar termoquímico para la producción de hidrógeno por gasificación de biomasa con agua súper crítica. Se usó glucosa como compuesto modelo y cáscara de maíz como biomasa real. Se encontró que la irradiación directa normal (DNI) y la concentración en la alimentación tienen efecto significativo en la gasificación de biomasa con agua súper crítica. La máxima temperatura de reacción en el receptor/reactor solar fue de 650 °C, la cual es suficiente para gasificar biomasa completamente con agua súper crítica resultando un porcentaje en volumen de hidrógeno de 40 %. El equipo fue construido con 316 tubos de acero en espiral (5 mm d.i. y 18 m longitud) y calentado con radiación solar concentrada por un concentrador multi platos de 10 kW diseñado por IEE, CAS, el cual es un equipo de escala industrial.

Li y col. [36] estudiaron la gasificación de glucosa por medio de agua súper crítica (SCW) en un autoclave de alta temperatura (volumen de 140 ml, hasta 923 K y 35 MPa) y con catalizadores $\text{Ni-M}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}$ y Sn) preparados por el método de impregnación incipiente. Se encontró que la producción de hidrógeno mejoró significativamente con la adición de catalizadores de níquel con respecto a los experimentos sin catalizador de 1.5 hasta 11 mol/kg, además, la adición de Cu en este tipo de catalizadores mejoró el rendimiento de hidrógeno, debido a su alta actividad catalítica en la reacción de reformado de metano. También, la adición de Cu permite aligerar el sinterizado en los catalizadores con Ni en la gasificación con agua súper crítica. Por otro lado el Co resultó ser un excelente promotor para el níquel en cuanto a la selectividad de hidrógeno hasta 60 %, comparado con 20 % de selectividad sin catalizador.

Furusawa y col. [22] realizaron la gasificación de lignina usando el catalizador Ni/MgO con agua súper crítica, usando un reactor de bomba con tubo de acero inoxidable convencional. Los resultados indicaron que la fase formada por NiO-MgO reduce la actividad catalítica en la producción de hidrógeno. Se encontró que el carbón del gas producido aumenta con la carga de Ni excepto para 10 % Ni/MgO a 773 K siendo ésta una carga óptima de metal.

Xie y col. [37], estudiaron la producción de gas de síntesis mediante gasificación de biomasa asistida con microondas. Se usó un sistema de gasificación compuesto por un alimentador, un horno de microondas, un reactor de cuarzo con una capa absorbente de microondas, condensadores y colectores de líquido y gas. Se usaron catalizadores de Fe, Co y Ni soportados sobre Al_2O_3 . Los resultados mostraron que las microondas son un método de calentamiento efectivo para la gasificación, se encontró que el catalizador Ni/ Al_2O_3 fue el más efectivo para la producción de gas de síntesis y remoción de alquitrán, para producción de hidrógeno se alcanzó un valor de 37 % vol con Ni/ Al_2O_3 , comparado con 22 % vol sin catalizador. Se alcanzó un porcentaje de producción de gas de 80 % y la composición del alquitrán fue la más simple cuando se usó Ni/ Al_2O_3 como catalizador, teniendo un valor de 65 % sin catalizador. Se encontró que la adición de vapor promueve la producción y calidad de gas de síntesis.

Díaz y col. [38] analizaron un sistema de dos etapas de plasma de vapor a alta temperatura para la producción de hidrógeno a partir de biomasa. La primera etapa usa electrólisis de descarga de incandescencia de contacto para convertir un electrolito en vapor. La segunda etapa usa el vapor como un agente gasificante para producir plasma de vapor para gasificar la biomasa. Se obtuvieron porcentajes molares de hidrógeno entre 52 % y 77 % a partir de seis tipos de biomasa.

Su y col. [39] estudiaron la gasificación de celulosa para probar que la reacción interna de oxígeno con carbón contenido en la biomasa es inevitable durante el proceso de gasificación de biomasa. Se probó que la reacción de hidrogenación y la conversión de oxígeno de la biomasa en CO, siempre causa la formación de carbono residual. Además,

casi todo el oxígeno contenido en la biomasa pudo ser convertido en CO por efecto catalítico, para luego formar CO₂ que, a su vez, sería metanizado. Esto indica que el contenido de H₂ y gas de síntesis en el gas producido, no puede alcanzar el máximo rendimiento teórico. Se llevó a cabo la gasificación de biomasa conectada en serie con la gasificación de carbono para darle un excelente enfoque a la conversión industrial de biomasa a hidrógeno y gas de síntesis.

En síntesis, las investigaciones anteriores indican que se han usado reactores de diferentes tamaños, desde escala de laboratorio hasta escala industrial, se han estudiado diferentes tipos de biomasa, se han propuesto algunos modelos termodinámicos, etc. Sin embargo, estos estudios son pocos y no han sido sistemáticos, sino que más bien, casos aislados y sin continuación. Tampoco se reportan investigaciones para obtener parámetros cinéticos y químicos de la gasificación de biomasa. En este sentido el reactor CREC Riser Simulator es un equipo que permite obtener información fundamental para entender el proceso de gasificación de diversas biomásas y será usado en esta tesis para realizar la gasificación de glucosa y lignina, proponer un modelo termodinámico y predecir las composiciones en la fase gaseosa. Quedará como trabajo a futuro estimar parámetros cinéticos, proponer mecanismos de reacción, determinar pasos controlantes, etc.

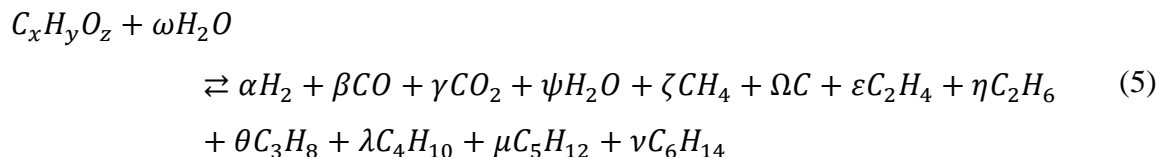
2.2 Investigaciones realizadas en el CREC-UWO

En el Chemical Reactor Engineering Center, University of Western, Ontario, Canadá (CREC-UWO), trabaja un grupo de investigación en el tema de la gasificación de biomasa y han diseñado y patentado un prototipo de reactor a escala de banco para realizar experimentos de gasificación de biomasa con el objetivo de obtener información no afectada por las resistencias al transporte de calor y masa y obtenidos en la medida de lo posible en el sitio de reacción, correspondiendo a la etapa en que controla la reacción química. Han estudiado el efecto de las variables tiempo de reacción, temperatura, relación vapor/biomasa (S/B), relación catalizador/biomasa (Cat/B), han usado catalizadores en base a α -Al₂O₃ y γ -Al₂O₃ y los han combinado con promotores, han desarrollado modelos cinéticos y termodinámicos para describir el comportamiento del sistema reaccionante. El grupo de investigación de la UAZ tiene una fuerte colaboración con el citado grupo canadiense CREC-UWO. Trabajaron con compuestos modelo (glucosa, lignina) y biomasa

real, sin catalizador y usando diferentes catalizadores. Se propusieron modelos termodinámicos y cinéticos que involucran balances elementales de C, H y O e hidrocarburos hasta C₆.

Salaices y col. [40] construyó un modelo termodinámico para analizar el efecto de la temperatura, tiempo de reacción y relación vapor/biomasa en la composición del producto gaseoso. Se usó glucosa (C₆H₁₂O₆) como compuesto modelo y se determinó una temperatura de gasificación óptima cercana a 700 °C y una relación S/B entre 0.5 g/g y 0.7 g/g. Los experimentos se realizaron en el Reactor CREC Riser Simulator usando un catalizador fluidizable de Ni-Al₂O₃. Se encontró que a tiempos de reacción, mayores a 30 s, las especies químicas estuvieron cercanas al equilibrio y que el modelo describe adecuadamente varios productos de reacción.

Se preparó el catalizador 2.5 % Ni/α-alúmina mediante impregnación con humedad incipiente y se realizaron experimentos de gasificación de glucosa para relaciones S/B de 0.2 g/g, 0.4 g/g, 0.6 g/g, 0.8 g/g y 1 g/g, a temperatura de 700 °C y 30 s de reacción para experimentos térmicos y 5 s, 10 s, 20 s y 30 s para experimentos catalíticos. Para el modelo termodinámico se consideraron las especies H₂, CO, CO₂, H₂O, CH₄, C, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀, C₅H₁₂ y C₆H₁₄, basándose en la reacción general:



Se supuso que: la formación de alquitrán es despreciable debido a su baja concentración; las reacciones en fase gaseosa ocurren después de la volatilización de la biomasa y; estas reacciones se consideran en equilibrio.

Se resolvió el sistema de nueve ecuaciones independientes no lineales con nueve incógnitas, usando el modelo de Newton-Raphson (NR). Se probó que a las condiciones de operación del CREC Riser Simulator y largos tiempos de contacto (p. ej. 30 s), el proceso

no es controlado por la cinética de la reacción. Por otro lado, se demostró que para tiempos de contacto cortos (p. ej. 5 s) la gasificación es limitada por la cinética.

Posteriormente, Salaices y col. [41] propusieron un modelo cinético usando celulosa como compuesto modelo donde las velocidades de reacción para varias especies son el resultado de la suma algebraica de las reacciones dominantes. El procedimiento de modelado incluyó el desacoplamiento de los parámetros cinéticos intrínsecos y las constantes de adsorción. Este tratamiento elimina la sobre parametrización con un correlación de parámetros exitosa. Lo anterior es posible debido a que el reactor Riser Simulator está diseñado para producir datos de la reacción no afectados por los procesos de transporte de masa y calor.

La regresión numérica de los datos experimentales permitió obtener parámetros cinéticos intrínsecos con intervalos estrechos mostrando que el modelo cinético propuesto describe satisfactoriamente la conversión catalítica de glucosa bajo las condiciones de gasificación seleccionadas.

Mazumder y col. [42, 43] Estudió la gasificación de glucosa como compuesto modelo de biomasa usando el catalizador 20 % Ni/5 % $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$. Las diferencias con respecto a los catalizadores usados en estudios previos [40] son, en este caso, el uso de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en vez de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, el uso de 5 % La_2O_3 , un mayor porcentaje de níquel y un procedimiento de multi etapas para sintetizar el catalizador.

El catalizador 20 % Ni/5 % $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fue preparado mediante impregnación a humedad incipiente: se usó $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como soporte del catalizador, el cual fue modificado añadiendo La_2O_3 usando como precursor $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, enseguida se agregó Ni, usando $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$; la pasta resultante se seca lentamente a 140 °C durante la noche. El polvo seco fue reducido en un reactor de lecho fluidizado (CREC-UWO) a 700 °C (velocidad de calentamiento de 3 °C/min) por 8 hr bajo un flujo de 10 % H_2/He . La carga de níquel se hizo mediante impregnación a multi etapas, es decir, las etapas de impregnación, secado y reducción se repitieron hasta obtener la carga deseada de metal.

Los resultados de la caracterización del catalizador 20 % Ni/5 % $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ muestran que según las pruebas realizadas por BET; el Sasol $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es estable; después de la

calcinación a 700 °C, el área superficial solo se redujo de 193.39 m²/g a 179.73 m²/g. El cambio en el tamaño de poro promedio y volumen de poro, también es pequeño. La adición de La₂O₃ en el soporte hasta un valor óptimo de 5 % mejora la resistencia del soporte contra el sinterizado térmico, el área superficial del Sasol γ -Al₂O₃ mostró una ligera mejora de 179.7 m²/g (para el Sasol γ -Al₂O₃ calcinado) a 182.7 m²/g para el 5 wt% La₂O₃/ Sasol γ -Al₂O₃. La adición de Ni (hasta 20 wt%) en el soporte Sasol γ -Al₂O₃ modificado con La₂O₃ permite un aumento en el área superficial y una disminución en el diámetro de poro comparado con el catalizador de Ni soportado en Sasol γ -Al₂O₃, además este catalizador muestra mejores propiedades texturales, como un mayor volumen de poro y una red de poros más estable.

La **Figura 2.1** reporta los resultados de la difracción de rayos X para Sasol γ -Al₂O₃ y catalizadores con este soporte.

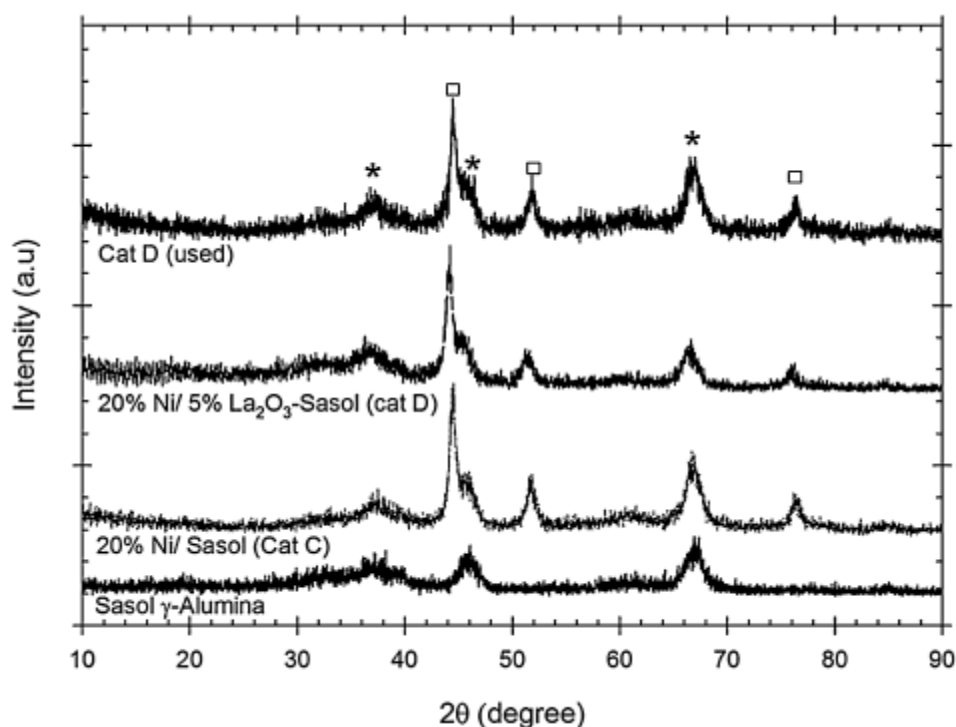


Figura 2.1 Difracción de rayos X de cristales de Ni soportados en Sasol γ -Alúmina. *: γ -Al₂O₃, □: Ni [43].

De acuerdo a JCPDS 10-0425, la baja densidad de los picos centrados a $2\theta=37.6^\circ$, 45.8° , 67.1° son picos característicos de γ -Al₂O₃. Conforme se aumenta la carga de La₂O₃, los

patrones de difracción muestran una reducción en la intensidad de los picos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Las líneas de difracción para las especies de La no se observan, esto indica que las especies de La_2O_3 están incorporadas en la red de poro de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ o bien, están altamente dispersas en la superficie como fases amorfas que contribuyen a cristales indetectables.

La figura muestra los picos para Ni (JCPDS 04-850) centrados en $2\theta=44.4^\circ$, 51.8° , 76.4° . Se observaron cristales de Ni de 15.4 nm después de la impregnación de 20 % en Sasol $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Cat C). La estructura estable de Sasol $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, gran área superficial y volumen de poro ayuda en la formación de cristales pequeños de Ni, además, la distribución del tamaño de poro del Sasol $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sugiere que la estabilidad de la red de poros y diámetro de poro mayor, facilita la dispersión de Ni sobre los poros del soporte. Por otro lado, la adición de 5 % La_2O_3 reduce el tamaño de los cristales de Ni a 12.9 nm. Esto muestra el efecto benéfico de la adición de La_2O_3 en la dispersión de Ni [43]. La **Figura 2.1** también presenta los resultados para el 20 % Ni/ 5 % La_2O_3 / Sasol $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Cat D) usado en la gasificación de 2-metoxi-4metilfenol (12 experimentos y 11 etapas de regeneración). Se observa que los cristales de Ni permanecen prácticamente constantes con tamaño de cristal de 13.1nm. Además, los patrones de rayos X confirman la ausencia de carbón en la superficie del catalizador. Estos resultados sugieren que el catalizador es estable para la gasificación, con vapor, de alquitrán con una mínima aglomeración de cristales.

Respecto a la reducibilidad, dispersión y tamaño de cristales, los resultados muestran que la reducibilidad incrementa con la incorporación de 5 % La_2O_3 , que también mejora la dispersión de Ni debido a que disminuyen las interacciones metal-soporte; por lo tanto, se forman pequeños cristales de Ni en la superficie del soporte. La adición de La_2O_3 produce una alta proporción de sitios NiO fácilmente reducibles, esto se debe a que inhibe la formación de NiAl_2O_3 . La adición de La_2O_3 sobre Sasol $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ disminuye la acidez y mejora la basicidad del soporte.

Los experimentos se realizaron en el Reactor CREC Riser Simulator a 650°C usando una relación S/B de 1.0 g/g y una relación Cat/B de 12.5 g/g y 20 s de reacción. Se observó que los productos de gasificación (H_2 , CO, CO_2 y CH_4) son congruentes con la termodinámica,

teniendo que el rendimiento de los productos se aproxima al equilibrio mientras el tiempo de reacción aumenta.

La gasificación de glucosa dio altos rendimientos de gas producido y conversión de carbón. Estos resultados estuvieron muy cercanos al equilibrio termodinámico. El catalizador 20 % Ni/5 % La₂O₃/ Sasol γ -Al₂O₃ tuvo una conversión de 95 % de carbón a temperaturas menores de 700 °C con despreciable deposición de coque. Además, dio una relación H₂/CO cercana a 2.0 la cual es muy importante para otros procesos. También realizó experimentos usando lignina (2-metoxi-4-metilfenol) y obtuvo conversiones de carbón de 89.75 % con una reducción de alquitranes hasta el 5 % [42, 43].

Por la discusión anterior, es evidente que los diversos grupos de investigación en el mundo se han dedicado principalmente a la producción de hidrógeno y/o gas de síntesis, usando varias biomásas, tales como cáscara de maíz, glucosa, restos de madera, etc. Algunos han sido compuestos modelo y otros no. Han usado equipos de escala planta piloto, industrial y, algunas veces, de laboratorio. Cuando se usan equipos con escala superior a laboratorio, generalmente no es posible realizar estudios fundamentales para entender científicamente el proceso de gasificación de biomasa.

También se han obtenido algunos modelos termodinámicos para interpretar los resultados, los cuales tienen carencias, ya que no logran predecir todos los datos experimentales. Ciertamente todo este trabajo realizado es muy importante ya que representa una evidencia de que la producción de hidrógeno se realiza a través de la gasificación de biomasa. Sin embargo, entender qué ocurre durante el proceso de gasificación es completamente necesario para diseñar procesos eficientes y económicos y en ese sentido la aportación de CREC-UWO ha sido muy destacada ya que han patentado un reactor llamado CREC Riser Simulator que permite obtener información adecuada para estudios científicos, han sintetizado y caracterizado catalizadores novedosos y han propuesto modelos cinéticos y termodinámicos.

Sin embargo, aún es necesario seguir estudiando la producción de hidrógeno en el reactor CREC Riser Simulator a través de la gasificación de la biomasa, porque como ya fue comentado, se trata de un reactor a escala de banco, que tiene la configuración adecuada

que permite obtener datos experimentales no afectados por las resistencias físicas al transporte de calor y masa, que se pueden usar para obtener modelos cinéticos y termodinámicos y estimar sus respectivos parámetros físicos y cinéticos.

Mazmunder [24] estudió la gasificación de la 2-metoxi-4-metilfenol (lignina) para diferentes temperaturas y una relación S/B de 1.0 g/g. Entonces, ahora es necesario continuar este trabajo, investigando el efecto de la relación S/B a una temperatura de 650 °C. También es necesario adaptar el modelo termodinámico a los datos experimentales, determinando el número de reacciones linealmente independientes, eliminando los compuestos que no tienen concentraciones significativas y analizando el comportamiento del modelo resultante en un rango amplio de las variables temperatura y relación S/B.

Más concretamente, es necesario realizar experimentos principalmente con lignina, usando el catalizador 20 % Ni/5 % $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y estudiar el efecto de las variables temperatura, relación S/B y relación Cat/B en un rango amplio de valores: para la temperatura de 600 °C y 650 °C, para la relación S/B 1 g/g, 1.5 g/g, 2 g/g y 2.5 g/g, para la relación Cat/B de 6.25 g/g, 12.5 g/g y 25 g/g. Disponiendo de esta información, se tendrá un panorama más amplio del proceso de gasificación y esto será una contribución al trabajo que se realiza en el CREC-UWO-Canadá, donde se han estudiado estas variables en rangos mucho más reducidos, usando principalmente glucosa como compuesto modelo.

De esta forma, los resultados de esta tesis serán una aportación al trabajo que se realiza en el CREC, con el cual se tiene colaboración y al trabajo que se realiza a nivel mundial acerca de la gasificación de biomasa. Todo esto será una contribución significativa a la explicación científica del proceso de gasificación de 2-metoxi-4-metilfenol.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En esta sección se presentan y describen las diferentes etapas de los procedimientos experimentales: descripción y operación del Reactor RISER Simulator, y análisis de muestras.

3.1 Reactor CREC Riser Simulator

El CREC Riser Simulator es un reactor de lecho fluidizado a escala de referencia con un volumen de 50.7 cm³. Está diseñado especialmente para la evaluación de catalizadores y estudios cinéticos bajo condiciones de lecho fluidizado y será usado para realizar los experimentos de esta tesis.

El diseño y ensamblado del CREC Riser Simulator se muestra en la **Figura 3.1**. Consta de dos secciones: superior e inferior. Ambas partes permiten la carga y descarga del catalizador en el reactor de una forma fácil. La parte inferior tiene un hueco en forma de media esfera donde se coloca el contenedor del catalizador. Dos mallas colocadas arriba y abajo del contenedor, permiten el movimiento del catalizador, evitando que se salga del mismo.

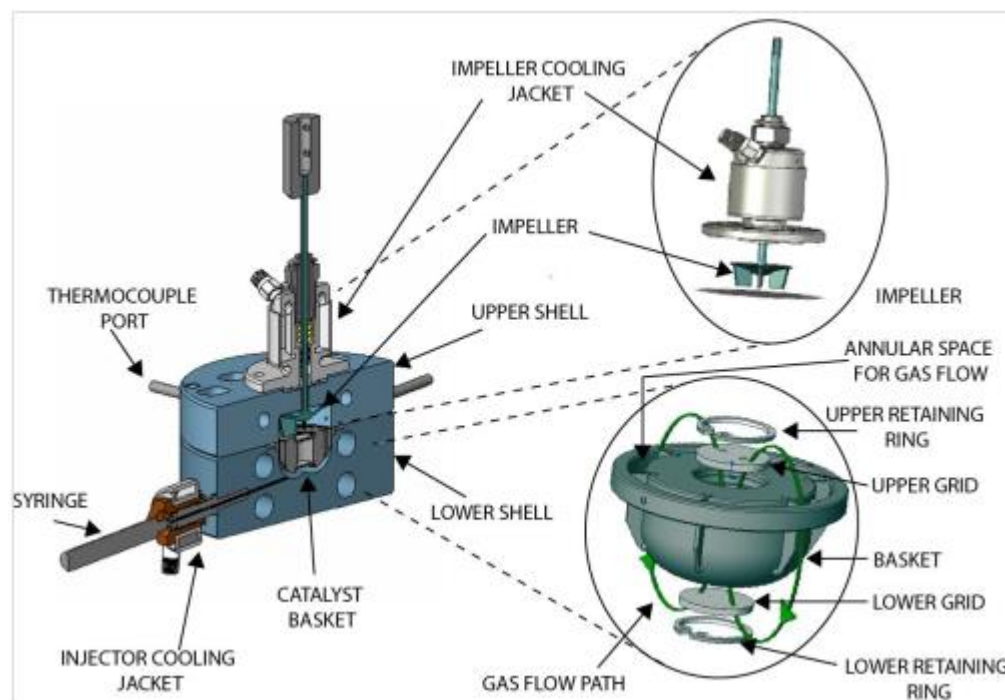


Figura 3.1 Vista seccional del reactor con detalles de ensamblado del contenedor del catalizador y el rotor. Las líneas verdes muestran la trayectoria del flujo del gas cuando el rotor está en movimiento [24].

El diseño del reactor permite crear un espacio anular entre el contenedor y la parte interna de las carcasas del reactor. Este espacio facilita la recirculación de reactantes, productos y acarreadores gaseosos por el movimiento de un rotor de alta velocidad (hasta 6000 rpm) colocado sobre el contenedor del catalizador. Una vez que el rotor es puesto en movimiento los gases son forzados a moverse hacia el exterior del contenedor y hacia abajo por la parte anular entre las carcasas, permitiendo un régimen fluidizado del catalizador (**Figura 3.1**). Un empaque metálico es usado para sellar las carcasas superior e inferior del reactor.

El CREC Riser Simulator opera en conjunto con otros accesorios (**Figura 3.2**), tales como: la caja de vacío, válvulas de muestreo, un temporizador, dos transductores de presión, dos controladores de temperatura y un sistema de análisis de gases.

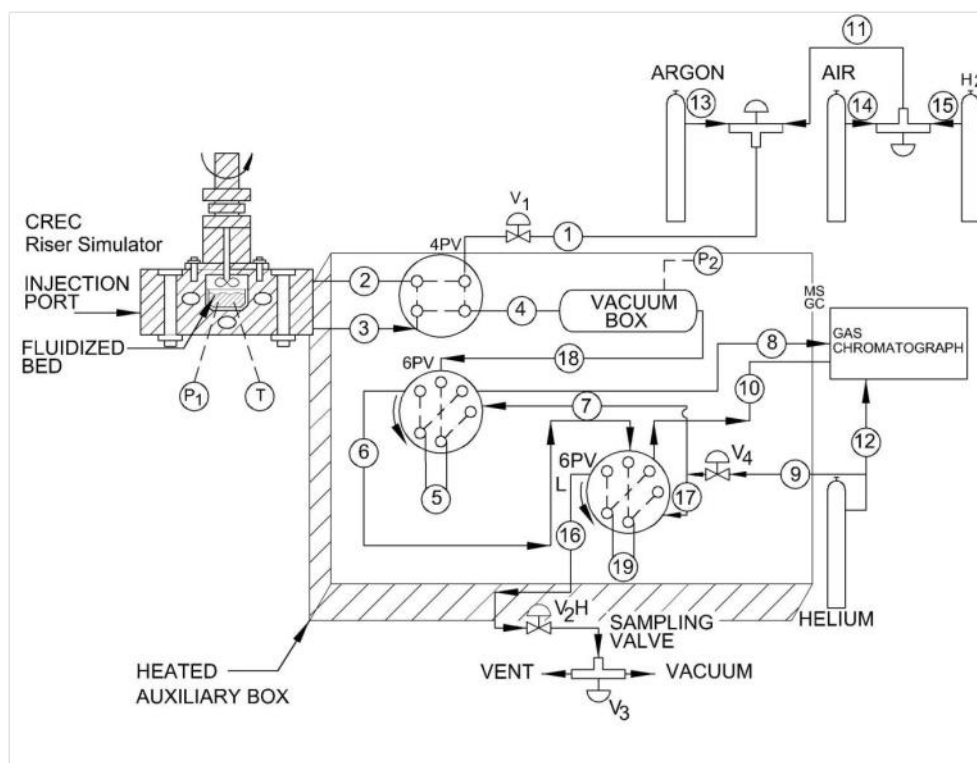


Figura 3.2 Diagrama esquemático del Reactor CREC Riser Simulator. La válvula de cuatro puertos (4PV) permite: i) el aislamiento del reactor para que la reacción de gasificación se lleve a cabo (cuando las líneas 2 y 3 están conectadas) y ii) la evacuación del reactor (cuando las líneas 3 y 4 están conectadas). Las dos válvulas de seis puertos (6PV) permiten i) cargar los bucles de muestreo 5 y 19 con las líneas 18-5-6 y 6-19-16 conectadas y ii) dirigir la muestra hacia las columnas capilar y empacada del Cromatógrafo de Gases a través de las conexiones 7-5-8 y 17-19-10, respectivamente [42].

La caja de vacío, es un cilindro de acero inoxidable con capacidad de 1098.8 cm³ que se conecta al reactor por una válvula de cuatro puertos que permite la conexión y aislamiento entre el reactor y la caja de vacío. Un temporizador es conectado a un transmisor, el cual opera con una válvula de cuatro puertos. El temporizador es usado para fijar el tiempo de reacción para cada experimento. Inicia con la inyección manual de la alimentación; cuando el tiempo termina, las especies químicas (reactantes y productos) son evacuadas del reactor a la caja de vacío a través de la válvula de cuatro puertos. El proceso de evacuación es instantáneo debido a una diferencia de presión entre la caja de vacío y el reactor. La reacción termina con la evacuación del reactor.

Cuenta con dos transductores de presión, uno para la caja de vacío y otro para el reactor. Permiten monitorear la presión durante el experimento y asegurarse de que la evacuación del reactor es instantánea y completa. Los datos de presión del reactor y la caja de vacío se guardan en disco de computadora usando una tarjeta personal de adquisición Daq. Los controladores de temperatura son usados para establecer y mostrar la temperatura de varias partes del sistema: el reactor (superior e inferior), la caja de vacío, la chaqueta de enfriamiento y algunas líneas.

La caja de vacío está conectada con dos bucles de muestreo usando dos válvulas de seis puertos que se llenan con los productos de reacción. Esta trayectoria va de la caja de vacío hacia la bomba de vacío y a venteo. La posición INJECT del reactor, conecta los bucles con el gas acarreador y manda la muestra al cromatógrafo de gases y al espectrómetro de masas (GC/MS). La temperatura en la caja de vacío debe ser 195 °C a 250 °C para evitar la condensación de los productos. La temperatura de las líneas de transferencia de los productos, conectadas a la caja de vacío y al GC/MS, debe ser 230 °C. En la literatura [44] puede encontrarse una descripción más detallada sobre el CREC Riser Simulator.

La **Figuras 3.3** muestra una vista del reactor cuando está **a)** cerrado y **b)** abierto. En la **Figura 3.3b** se pueden observar las carcadas inferior y superior del reactor, el hueco en forma de media luna donde se coloca el contenedor, la caja de vacío en el fondo y el sistema de enfriamiento del reactor.



Figura 3.3. a) Reactor CREC Riser Simulator, vista frontal, b) Reactor CREC Riser Simulator, abierto.

3.2 Experimentos en el Reactor CREC Riser Simulator

En esta sección se describe el procedimiento para realizar los experimentos en el reactor, la secuencia con que fueron realizados y las condiciones de operación seleccionadas.

El procedimiento para la realización de experimentos en el RISER Simulator se reporta con detalle en el **Apéndice I**

3.2.1 Experimentos de gasificación de glucosa

Se utilizó la glucosa como compuesto modelo para la gasificación de biomasa, se llevaron a cabo experimentos térmicos, es decir, sin usar catalizador y experimentos catalíticos. El catalizador usado fue 20 % Ni/5 % $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. El tiempo de reacción fue de 20 s, se usó una relación S/B de 1.0 g/g y se utilizó helio como gas acarreador. En la **Tabla 3.1** se reportan las condiciones de operación usadas en cada experimento.

3.2.2 Experimentos de gasificación de 2-metoxi-4-metilfenol (lignina)

Se usó el 2-metoxi-4-metilfenol como representación de la lignina y compuesto modelo para la gasificación de biomasa. Los experimentos fueron catalíticos, usando el catalizador 20 % Ni/5 % $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La temperatura de reacción fue de 650 °C, tiempo de reacción de 20 s y usando helio como gas acarreador.

Tabla 3.1 Condiciones de operación para experimentos de gasificación de glucosa.

No de repeticiones	T (°C)	Tipo de rompimiento
4	600	Térmico
4	650	Térmico
4	650	Catalítico

Cuando se utiliza catalizador, es necesario un tratamiento de pre-reducción antes de hacer el experimento. Consiste en hacer pasar un flujo de H₂ por 15 min, a la temperatura de trabajo. Luego evacuar el H₂ y pasar el gas acarreador (He). Debe estar activada la opción a venteo (VENT).

Si se utiliza el mismo catalizador usado en un experimento, debe aplicarse un proceso de regeneración para eliminar el depósito de coque o alquitrán en el catalizador. Se hace pasar aire por 15 min (combustión), se evacúa y se hace pasar H₂ por 15 min más (reducción), se evacúa y se pasa el gas acarreador (purgar). Debe activarse VENT.

En la **Tabla 3.2** se reportan las condiciones de operación usadas en cada experimento de gasificación de 2-metoxi-4-metilfenol.

Tabla 3.2 Condiciones de operación para experimentos de gasificación de 2-metoxi-4-metilfenol (lignina).

No. de repeticiones	Relación S/B	Relación Cat/B
4	1.0	6.25
4	1.0	12.5
4	1.0	25
4	1.5	12.5
4	2.0	12.5
4	2.5	12.5

3.3 Análisis de muestras en el Cromatógrafo de gases

Para analizar las muestras provenientes de los experimentos se usó un sistema Shimadzu GC/MS con un detector de conductividad térmica y un espectrómetro de masas. Los productos de gasificación de biomasa contienen gases permanentes, hidrocarburos ligeros y pesados, así como compuestos oxigenados. En el presente estudio, sólo se consideran los gases de hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, etano y etileno, así como el agua presente en el análisis.

El detector de conductividad térmica Shimadzu 2010 GC/TCD tiene una columna empacada HayeSepD 100/120 Pours Polymer, 30 ft x 1/8" O.D. S.S usada para la separación de gases permanentes (H_2 , CO, CO_2 , CH_4), agua e hidrocarburos ligeros (hasta C_6). La señal de TCD se calibró usando gases estándar certificados. La **Figura 3.4** muestra un cromatograma típico de gases permanentes producidos durante la gasificación de glucosa.

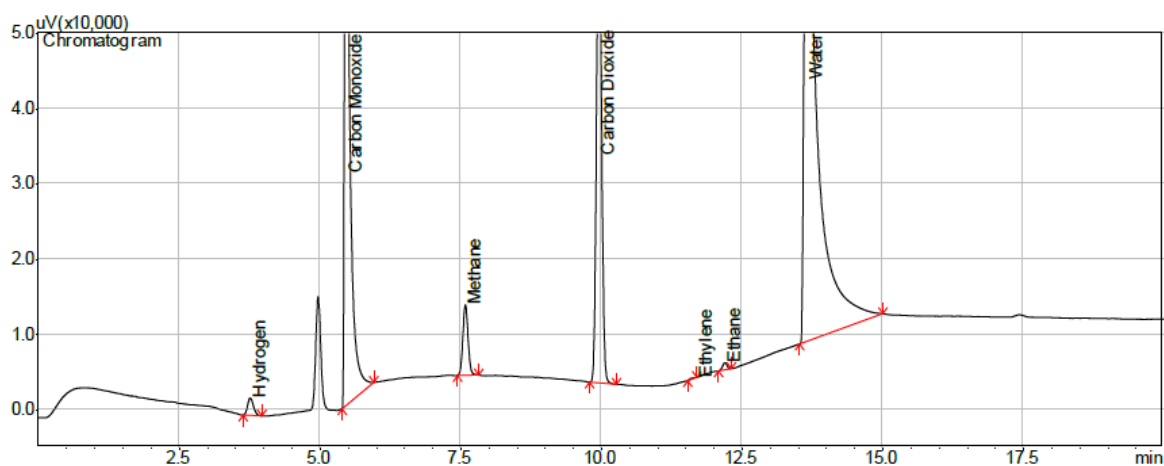


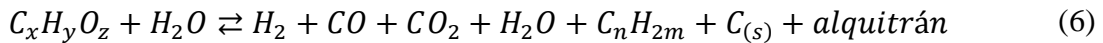
Figura 3.4 Cromatograma GC/TCD de gases permanentes obtenidos durante la gasificación de glucosa a 650 °C, relación S/B = 1.0, relación Cat/B = 12.5, 20 s de reacción y usando el catalizador 20 % Ni/ 5 % $La_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ [24].

CAPÍTULO 4. MODELO TERMODINÁMICO

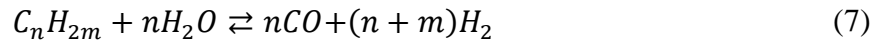
En esta sección se realizará la deducción del modelo termodinámico de la gasificación de 2-metoxi-4-metilfenol (lignina) para obtener las fracciones molares de cada compuesto de la mezcla gaseosa.

4.1 Descripción de la gasificación de la biomasa

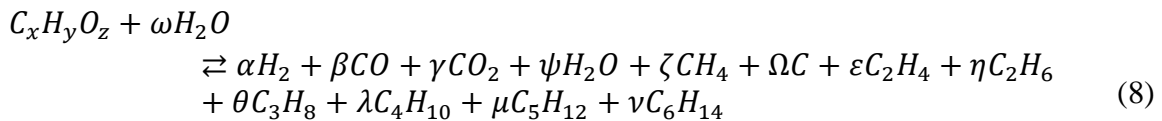
La gasificación de la biomasa es una compleja red de reacciones heterogéneas que pueden clasificarse como reacciones *primarias* y *secundarias*. Durante las reacciones *primarias* se rompen las moléculas de biomasa vaporizada, formando gases permanentes, hidrocarburos pesados y coque, representadas de manera global por la siguiente reacción química:



Las reacciones secundarias implican el rompimiento de los hidrocarburos pesados para formar gases que se queman:

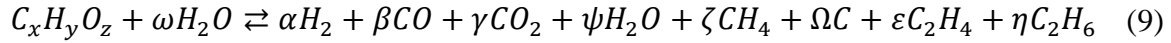


Además, los gases permanentes reaccionan para formar los productos de gasificación. Por lo tanto, la ecuación estequiométrica general que representa a la gasificación de la biomasa está dada por la ecuación (8)



Sin embargo en base a la información experimental obtenida los productos de gasificación considerados en este estudio para cálculos en el equilibrio son: H_2 , CO , CO_2 , H_2O , CH_4 , C , C_2H_4 , C_2H_6 . Lo anterior debido a que no se detectaron los compuestos C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} y C_6H_{14} .

Por lo tanto la ecuación estequiométrica se simplifica a:



En base a la reacción anterior, la fracción mol de cada especie puede expresarse como:

$$y_{H_2} = \frac{\alpha}{\alpha + \beta + \gamma + \psi + \zeta + \Omega + \varepsilon + \eta} \quad (10)$$

$$y_{CO} = \frac{\beta}{\alpha + \beta + \gamma + \psi + \zeta + \Omega + \varepsilon + \eta} \quad (11)$$

$$y_{CO_2} = \frac{\gamma}{\alpha + \beta + \gamma + \psi + \zeta + \Omega + \varepsilon + \eta} \quad (12)$$

$$y_{H_2O} = \frac{\psi}{\alpha + \beta + \gamma + \psi + \zeta + \Omega + \varepsilon + \eta} \quad (13)$$

$$y_{CH_4} = \frac{\zeta}{\alpha + \beta + \gamma + \psi + \zeta + \Omega + \varepsilon + \eta} \quad (14)$$

$$y_C = \frac{\Omega}{\alpha + \beta + \gamma + \psi + \zeta + \Omega + \varepsilon + \eta} \quad (15)$$

$$y_{C_2H_4} = \frac{\varepsilon}{\alpha + \beta + \gamma + \psi + \zeta + \Omega + \varepsilon + \eta} \quad (16)$$

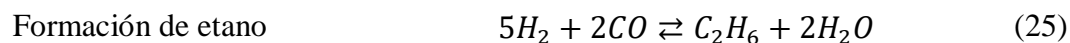
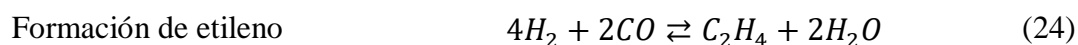
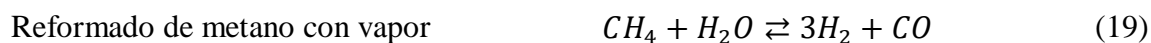
$$y_{C_2H_6} = \frac{\eta}{\alpha + \beta + \gamma + \psi + \zeta + \Omega + \varepsilon + \eta} \quad (17)$$

En la **Tabla 4.1** se presenta el sistema de reacciones considerado en la gasificación de biomasa para cada especie mencionada. Las reacciones ocurren después de la fase de volatilización de la biomasa.

Tabla 4.1 Reacciones consideradas en la gasificación de la biomasa.

Nombre de la reacción	Ecuación química	ΔH_{rxn}^0 (298 K) (kJ/mol)	ΔG_{rxn}^0 (298 K) (kJ/mol)	
Reacción de gas de síntesis	$CO + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO_2$	-41.2	-28.6	(18)
Reformado de metano con vapor	$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons 3H_2 + CO$	206	142	(19)
Reformado de metano en seco	$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2H_2 + 2CO$	247	171	(20)
Reacción heterogénea de gas de síntesis	$C + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO$	131	91.4	(21)
Equilibrio Boudouard	$C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$	173	120	(22)
Formación de metano	$C + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4$	-74.5	-50.5	(23)
Formación de etileno	$4H_2 + 2CO \rightleftharpoons C_2H_4 + 2H_2O$	-210	-114	(24)
Formación de etano	$5H_2 + 2CO \rightleftharpoons C_2H_6 + 2H_2O$	-346	-215	(25)

Se observa que las reacciones químicas anteriores son dependientes. Aplicando el método matricial se obtiene el siguiente sistema de reacciones linealmente independientes. El procedimiento algebraico se reporta en el **Apéndice II**.



Las reacciones independientes anteriores, serán usadas para los cálculos de la composición de la mezcla en el equilibrio químico.

De la definición de la constante de equilibrio

$$K_a = \left[\prod_i a_i^{v_i} \right] = \prod_i \left[\frac{y_i P \left(\frac{\bar{f}_i}{y_i P} \right)}{1 \text{ bar}} \right]^{v_i} \quad (26)$$

Donde 1 *bar* representa un estado de referencia. Para mezclas ideales, el coeficiente de fugacidad es la unidad, y entonces

$$\phi_i = \frac{\bar{f}_i}{y_i P} = 1 \quad (27)$$

Por lo tanto

$$K_a = \left[\prod_i a_i^{v_i} \right] = \prod_i P_i^{v_i} = \prod_i (y_i P)^{v_i} \quad (28)$$

Esta ecuación corresponde a mezclas gaseosas de baja densidad.

Las ecuaciones de fracción mol (10 a 17) se sustituyen en la ecuación (28) que relaciona la constante de equilibrio de cada reacción química con la presión total y la fracción mol de cada especie producida en la gasificación de biomasa.

Entonces, la constante de equilibrio para cada reacción independiente queda como:

- a) Reacción de gas de síntesis

$$K_{WGS} = \frac{y_{CO_2} P y_{H_2} P}{y_{CO} P y_{H_2O} P} = \frac{\left(\frac{\gamma}{\alpha + \beta + \gamma + \psi + \zeta + \Omega + \varepsilon + \eta}\right) P \left(\frac{\alpha}{\alpha + \beta + \gamma + \psi + \zeta + \Omega + \varepsilon + \eta}\right) P}{\left(\frac{\beta}{\alpha + \beta + \gamma + \psi + \zeta + \Omega + \varepsilon + \eta}\right) P \left(\frac{\psi}{\alpha + \beta + \gamma + \psi + \zeta + \Omega + \varepsilon + \eta}\right) P} = \frac{\alpha \gamma}{\beta \psi} \quad (29)$$

b) Reformado de metano con vapor

$$K_{CH_4} = \frac{y_{CO} y_{H_2}^3}{y_{CH_4} y_{H_2O}} P^2 = \frac{\alpha^3 \beta}{\zeta \psi (\alpha + \beta + \gamma + \psi + \zeta + \Omega + \varepsilon + \eta)^2} P^2 \quad (30)$$

c) Reacción heterogénea de gas de síntesis

$$K_C = \frac{y_{CO} y_{H_2}}{y_{H_2O}} P = \frac{\alpha \beta}{\psi (\alpha + \beta + \gamma + \psi + \zeta + \Omega + \varepsilon + \eta)} P \quad (31)$$

d) Formación de etileno

$$K_{C_2H_4} = \frac{y_{C_2H_4} y_{H_2O}^2}{y_{CO}^2 y_{H_2}^4} P^{-3} = \frac{\psi^2 \varepsilon (\alpha + \beta + \gamma + \psi + \zeta + \Omega + \varepsilon + \eta)^3}{\alpha^4 \beta^2} P^{-3} \quad (32)$$

e) Formación de etano

$$K_{C_2H_6} = \frac{y_{C_2H_6} y_{H_2O}^2}{y_{CO}^2 y_{H_2}^5} P^{-4} = \frac{\psi^2 \varepsilon (\alpha + \beta + \gamma + \psi + \zeta + \Omega + \varepsilon + \eta)^4}{\alpha^5 \beta^2} P^{-4} \quad (33)$$

Partiendo de la reacción global de gasificación, puede obtenerse el balance molar para el carbono, hidrógeno y oxígeno como sigue

$$\text{Carbono} \quad x = \beta + \gamma + \zeta + \Omega + 2\varepsilon + 2\eta \quad (34)$$

$$\text{Hidrógeno} \quad y + 2\omega = 2\alpha + 2\psi + 4\zeta + 4\varepsilon + 6\eta \quad (35)$$

$$\text{Oxígeno} \quad z + \omega = \beta + 2\gamma + \psi \quad (36)$$

Los balances de carbono, hidrógeno y oxígeno se reacomodan en función de ζ , α y ψ para reducir el número de variables de 8 a 5.

$$\zeta = x - \beta - \gamma - \Omega - 2\varepsilon - 2\eta \quad (37)$$

$$\psi = z + \omega - \beta - 2\gamma \quad (38)$$

$$\alpha = \frac{1}{2}y - 2x - z + 3\beta + 4\gamma + 2\Omega + 2\varepsilon + \eta \quad (39)$$

Ahora, sustituir ζ , α y ψ en las ecuaciones (29), (30), (31), (32) y (33)

a) Reacción de gas de síntesis

$$K_{WGS} = \frac{\alpha\gamma}{\beta\psi} = \frac{\left(\frac{1}{2}y - 2x - z + 3\beta + 4\gamma + 2\Omega + 2\varepsilon + \eta\right)\gamma}{\beta(z + \omega - \beta - 2\gamma)} \quad (40)$$

b) Reformado de metano con vapor

$$K_{CH_4} = \frac{\left(\frac{1}{2}y - 2x - z + 3\beta + 4\gamma + 2\Omega + 2\varepsilon + \eta\right)^3 \beta}{(x - \beta - \gamma - \Omega - 2\varepsilon - 2\eta)(z + \omega - \beta - 2\gamma)\left(\frac{1}{2}y - x + \omega + 2\beta + 2\gamma + 2\Omega + \varepsilon\right)} \quad (41)$$

c) Reacción heterogénea de gas de síntesis

$$K_C = \frac{\left(\frac{1}{2}y - 2x - z + 3\beta + 4\gamma + 2\Omega + 2\varepsilon + \eta\right)\beta}{(z + \omega - \beta - 2\gamma)\left(\frac{1}{2}y - x + \omega + 2\beta + 2\gamma + 2\Omega + \varepsilon\right)} P \quad (42)$$

d) Formación de etileno

$$K_{C_2H_4} = \frac{(z + \omega - \beta - 2\gamma)^2 \varepsilon \left(\frac{1}{2}y - x + \omega + 2\beta + 2\gamma + 2\Omega + \varepsilon\right)^3}{\left(\frac{1}{2}y - 2x - z + 3\beta + 4\gamma + 2\Omega + 2\varepsilon + \eta\right)^4 \beta^2} P^{-3} \quad (43)$$

e) Formación de etano

$$K_{C_2H_4} = \frac{(z + \omega - \beta - 2\gamma)^2 \varepsilon \left(\frac{1}{2}y - x + \omega + 2\beta + 2\gamma + 2\Omega + \varepsilon\right)^4}{\left(\frac{1}{2}y - 2x - z + 3\beta + 4\gamma + 2\Omega + 2\varepsilon + \eta\right)^5 \beta^2} P^{-4} \quad (44)$$

4.2 Cálculo de constante de equilibrio a diversas temperaturas

La constante de equilibrio K_{eq} puede calcularse a partir de las propiedades termodinámicas (Energía libre de Gibbs estándar y capacidad calorífica) en función de la temperatura.

$$\frac{\Delta G_{rxn}^0}{RT} = \ln \prod_i a_i^{v_i} = \ln K_a \quad (45)$$

$$K_a(T) = \exp\left(-\frac{\Delta G_{rxn}^0}{RT}\right) = \frac{a_R^\rho \dots}{a_A^\alpha a_B^\beta \dots} \quad (46)$$

Se tiene que

$$\Delta G_{rxn}^0(T = 25^\circ C) = \sum_i v_i \Delta G_{f,i}^0(T = 25^\circ C) \quad (47)$$

Para calcular el valor de K_a a una temperatura T, dada por la energía libre de Gibbs de formación a 25 °C, comenzamos con la observación de que

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\bar{G}_i}{T} \right) = \frac{T \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T} \right)_p - \bar{G}_i \left(\frac{\partial T}{\partial T} \right)_p}{T^2} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T} \right)_p - \frac{\bar{G}_i}{T^2} = \frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial T} (\bar{H}_i - T\bar{S}_i) - \frac{(\bar{H}_i - T\bar{S}_i)}{T^2}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\bar{G}_i}{T} \right) &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \bar{H}_i}{\partial T} \right)_p - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial T\bar{S}_i}{\partial T} \right)_p - \frac{\bar{H}_i}{T^2} + \frac{T\bar{S}_i}{T^2} = \\ &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \bar{H}_i}{\partial T} \right)_p - \frac{1}{T} \left[T \left(\frac{\partial \bar{S}_i}{\partial T} \right)_p + \bar{S}_i \left(\frac{\partial T}{\partial T} \right)_p \right] - \frac{\bar{H}_i}{T^2} + \frac{T\bar{S}_i}{T^2} = \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \bar{H}_i}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial \bar{S}_i}{\partial T} \right)_P - \frac{\bar{S}_i}{T} - \frac{\bar{H}_i}{T^2} + \frac{\bar{S}_i}{T}$$

Dado que $\left(\frac{\partial \bar{H}_i}{\partial T} \right)_P = \bar{C}_p$ y $\left(\frac{\partial \bar{S}_i}{\partial T} \right)_P = \frac{\bar{C}_p}{T}$ la ecuación anterior queda como

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\bar{G}_i}{T} \right) = \frac{\bar{C}_p}{T} - \frac{\bar{C}_p}{T} - \frac{\bar{H}_i}{T^2}$$

En resumen

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\bar{G}_i}{T} \right) = -\frac{\bar{H}_i}{T^2}$$

Usando el hecho de que

$$\ln K_a = -\frac{\sum_i \nu_i \Delta G_{f,i}^0}{RT}$$

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = -\frac{1}{R} \frac{d}{dT} \left[\frac{\sum_i \nu_i \Delta G_{f,i}^0}{T} \right] = -\frac{1}{R} \frac{d}{dT} \left[\frac{\Delta G_{rxn}}{T} \right]$$

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = -\frac{1}{R} \left[\frac{\Delta H_{rxn}}{T^2} \right] = \frac{\Delta H_{rxn}}{RT^2} \quad (48)$$

La ecuación (48) es llamada ecuación de van't Hoff.

Entonces, el calor estándar de reacción a 25 °C y 1 bar se calcula con la ecuación

$$\Delta H_{rxn}^0(T = 25 \text{ }^\circ\text{C}) = \sum_i \nu_i \Delta H_{f,i}^0(T = 25 \text{ }^\circ\text{C})$$

A una temperatura diferente de 25 °C

$$\underline{H}_i(T) = \underline{H}_i(T = 25 \text{ }^\circ\text{C}) + \int_{T=25 \text{ }^\circ\text{C}}^T C_{p_i}(T') dT'$$

$$\Delta H_{rxn}^0(T) = \sum_i \nu_i \underline{H}_i(T) = \Delta H_{rxn}^0(T = 25 \text{ }^\circ\text{C}) + \int_{T=25 \text{ }^\circ\text{C}}^T \Delta C_{p_i}(T') dT'$$

Integrar y sustituir en la ecuación de van't Hoff

$$\left(\frac{d \ln K_a}{dT}\right)_P = \frac{\Delta H_{rxn}^0}{RT^2}$$

Aplicar integrales en ambos lados de la ecuación

$$\int_{T_1}^T d \ln K_a = \int_{T_1}^T \frac{\Delta H_{rxn}^0}{RT^2} dT$$

$$(\ln K_a)_{T_1}^T = \int_{T_1}^T \frac{\Delta H_{rxn}^0}{RT^2} dT = \ln K_a(T) - \ln K_a(T_1)$$

$$\ln \frac{K_a(T)}{K_a(T_1)} = \int_{T_1}^T \frac{\Delta H_{rxn}^0}{RT^2} dT \quad (49)$$

Integrar segundo término de la ecuación (49) teniendo en cuenta que

$$\Delta H_{rxn}^0(T) = \Delta H_{rxn}^0(T_1) + \Delta a(T - T_1) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - T_1^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - T_1^3) + \frac{\Delta d}{4}(T^4 - T_1^4) - \Delta e(T^{-1} - T_1^{-1})$$

La solución es

$$\int_{T_1}^T \frac{\Delta H_{rxn}^0}{RT^2} dT = \frac{\Delta a}{R} \ln \frac{T}{T_1} + \frac{\Delta b}{2R}(T - T_1) + \frac{\Delta c}{6R}(T^2 - T_1^2) + \frac{\Delta d}{12R}(T^3 - T_1^3) + \frac{\Delta e}{2R}(T^{-2} - T_1^{-2}) + \frac{1}{R} \left[-\Delta H_{rxn}^0(T_1) + \Delta a T_1 + \frac{\Delta b}{2} T_1^2 + \frac{\Delta c}{3} T_1^3 + \frac{\Delta d}{4} T_1^4 - \frac{\Delta e}{T_1} \right] \times \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right]$$

Sustituyendo:

$$\ln \frac{K_a(T)}{K_a(T_1)} = \frac{\Delta a}{R} \ln \frac{T}{T_1} + \frac{\Delta b}{2R} (T - T_1) + \frac{\Delta c}{6R} (T^2 - T_1^2) + \frac{\Delta d}{12R} (T^3 - T_1^3) + \frac{\Delta e}{2R} (T^{-2} - T_1^{-2}) + \frac{1}{R} \left[-\Delta H_{rxn}^0(T_1) + \Delta a T_1 + \frac{\Delta b}{2} T_1^2 + \frac{\Delta c}{3} T_1^3 + \frac{\Delta d}{4} T_1^4 - \frac{\Delta e}{T_1} \right] \times \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right] \quad (50)$$

Recordar que

$$\Delta C_{p_{rxn}} = \sum v_i C_{p_i}$$

$$C_{p_i} = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3 + e_i T^{-2}$$

$$\Delta a = \sum v_i a_i$$

En la **Figura 4.1** se muestran los perfiles de $\Delta C_{p_{rxn}}$ para cada reacción independiente contra temperatura. En general, puede observarse que los C_p de las reacciones independientes varían poco con la temperatura.

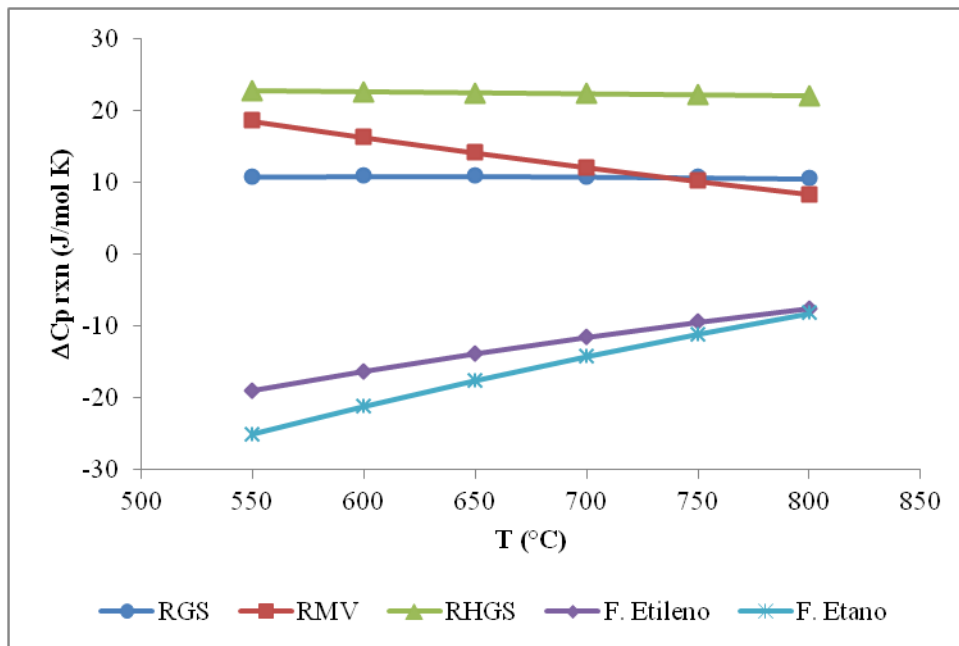


Figura 4.1 ΔC_p de las reacciones independientes contra temperatura.

En la **Tabla 4.2** y **Figura 4.2** se presentan los valores y perfiles de las entalpías de reacción (ΔH_{rxn}) a las temperaturas de comprobación del modelo.

Se puede apreciar que las entalpías de estas reacciones son prácticamente constantes y no cambian con la temperatura, debido a que el C_p también varía poco con la temperatura.

Tabla 4.2 ΔH_{rxn} (J/mol) de las reacciones independientes para cada temperatura de estudio.

Temperatura (°C)	550	600	650	700	750	800
Reacción de gas de síntesis	-3.69E+04	-3.63E+04	-3.58E+04	-3.53E+04	-3.47E+04	-3.42E+04
Reformado de metano con vapor	2.23E+05	2.23E+05	2.24E+05	2.25E+05	2.25E+05	2.26E+05
Reacción heterogénea de gas de síntesis	1.44E+05	1.45E+05	1.46E+05	1.47E+05	1.48E+05	1.49E+05
Formación de etileno	-2.30E+05	-2.31E+05	-2.32E+05	-2.32E+05	-2.33E+05	-2.33E+05
Formación de etano	-3.73E+05	-3.74E+05	-3.75E+05	-3.76E+05	-3.76E+05	-3.77E+05

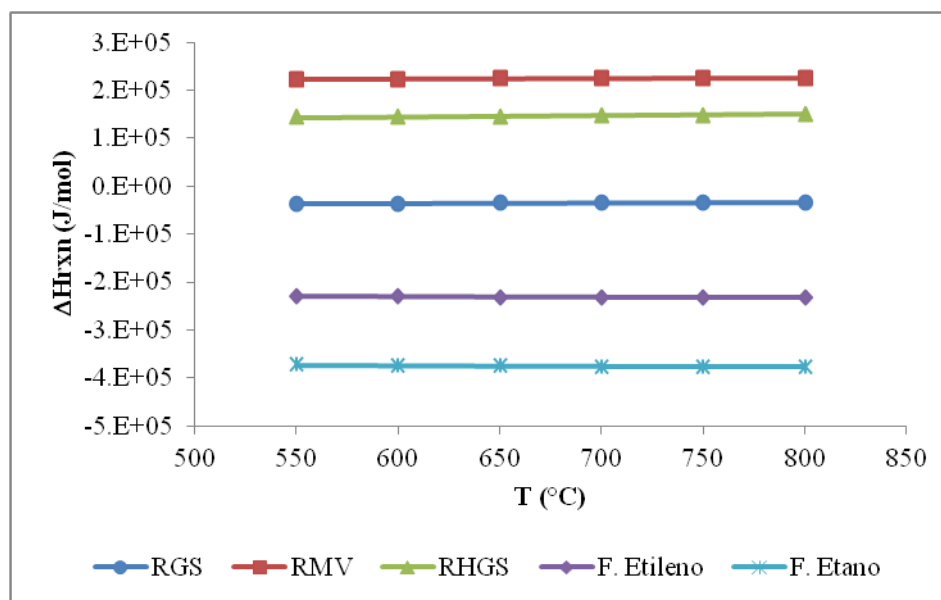


Figura 4.2 ΔH_{rxn} las reacciones independientes contra temperatura.

Usando la ecuación (50) se calcularon las constantes de equilibrio de todas las reacciones a las temperaturas de 550 °C, 600 °C, 650 °C, 700 °C, 750 °C y 800 °C. Los resultados se muestran en la **Tabla 4.3** y en la **Figura 4.3**.

Se puede apreciar que las reacciones químicas exotérmicas tienen una pendiente negativa ya que está involucrada una entalpía negativa y por lo mismo la constante de equilibrio desciende con la temperatura. En cambio, las reacciones químicas endotérmicas tienen una pendiente positiva ya que está involucrada una entalpía positiva y por lo tanto la constante de equilibrio aumenta con la temperatura.

Tabla 4.3 K_{eq} para las reacciones independientes y temperaturas.

Temperatura (°C)	550	600	650	700	750	800
Reacción de gas de síntesis	3.43	2.52	1.93	1.52	1.23	1.02
Reformado de metano con vapor	0.0760	0.491	2.61E	11.7	45.6	157
Reacción heterogénea de gas de síntesis	0.135	0.450	1.33	3.55	8.65	19.5
Formación de etileno	3.98E-05	5.78E-06	1.03E-06	2.18E-07	5.34E-08	1.49E-08
Formación de etano	4.91E-03	2.16E-04	1.32E-05	1.07E-06	1.11E-07	1.41E-08

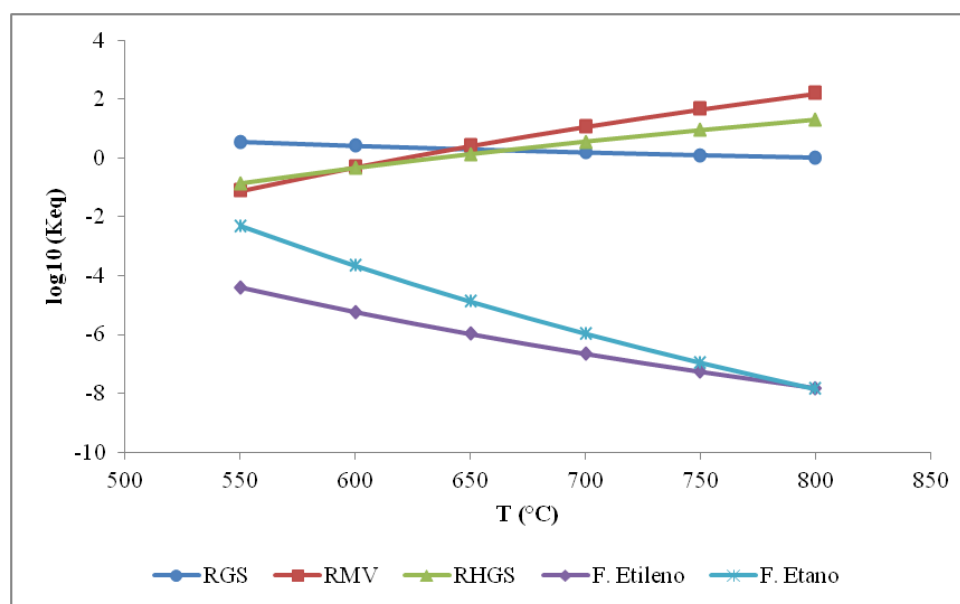


Figura 4.3 $\log(K_{eq})$ vs T para las reacciones independientes.

Sustituyendo los valores de las constantes en las ecuaciones (40), (41), (42), (43) y (44) resulta un sistema de cinco ecuaciones algebraicas no lineales con cinco incógnitas (β , γ , Ω , ε y η).

Reacción de gas de síntesis

$$\frac{(\frac{1}{2}y - 2x - z + 3\beta + 4\gamma + 2\Omega + 2\varepsilon + \eta)\gamma}{\beta(z + \omega - \beta - 2\gamma)} = 1.929 \quad (51)$$

a) Reformado de metano con vapor

$$\frac{(\frac{1}{2}y - 2x - z + 3\beta + 4\gamma + 2\Omega + 2\varepsilon + \eta)^3 \beta}{(x - \beta - \gamma - \Omega - 2\varepsilon - 2\eta)(z + \omega - \beta - 2\gamma)(\frac{1}{2}y - x + \omega + 2\beta + 2\gamma + 2\Omega + \varepsilon)^2 P^2} = 2.607 \quad (52)$$

b) Reacción heterogénea de gas de síntesis

$$\frac{(\frac{1}{2}y - 2x - z + 3\beta + 4\gamma + 2\Omega + 2\varepsilon + \eta)\beta}{(z + \omega - \beta - 2\gamma)(\frac{1}{2}y - x + \omega + 2\beta + 2\gamma + 2\Omega + \varepsilon)} P = 1.330 \quad (53)$$

c) Etileno

$$\frac{(z + \omega - \beta - 2\gamma)^2 \varepsilon (\frac{1}{2}y - x + \omega + 2\beta + 2\gamma + 2\Omega + \varepsilon)^3}{(\frac{1}{2}y - 2x - z + 3\beta + 4\gamma + 2\Omega + 2\varepsilon + \eta)^4 \beta^2} P^{-3} = 1.028 \times 10^{-6} \quad (54)$$

d) Etano

$$\frac{(z + \omega - \beta - 2\gamma)^2 \eta (\frac{1}{2}y - x + \omega + 2\beta + 2\gamma + 2\Omega + \varepsilon)^4}{(\frac{1}{2}y - 2x - z + 3\beta + 4\gamma + 2\Omega + 2\varepsilon + \eta)^5 \beta^2} P^{-4} = 1.322 \times 10^{-5} \quad (55)$$

Este sistema, se resolvió usando el software Polymath. Para iniciar el proceso es necesario proponer una solución inicial. En el **Apéndice III** se muestra un ejemplo incluyendo las restricciones que deben de cumplir las variables.

4.3 Predicciones del modelo termodinámico

En esta sección se presentan los resultados del modelo para diversas condiciones de operación. Se usaron los valores de temperatura de 550 °C, 600 °C, 650 °C, 700 °C, 750 °C, 800 °C y para la relación S/B de 0.4 g/g, 0.6 g/g, 0.8 g/g, 1 g/g, 1.5 g/g, 2 g/g, 2.5 g/g.

4.3.1 Estudio de la temperatura para diferentes relaciones de vapor/biomasa.

En esta sección se discutirá cómo cambia la producción de los diferentes compuestos obtenidos durante la gasificación de biomasa para diferentes valores de temperatura.

La **Figura 4.4** reporta los perfiles de fracción mol vs temperatura para una relación S/B = 0.4, calculados con el modelo termodinámico.

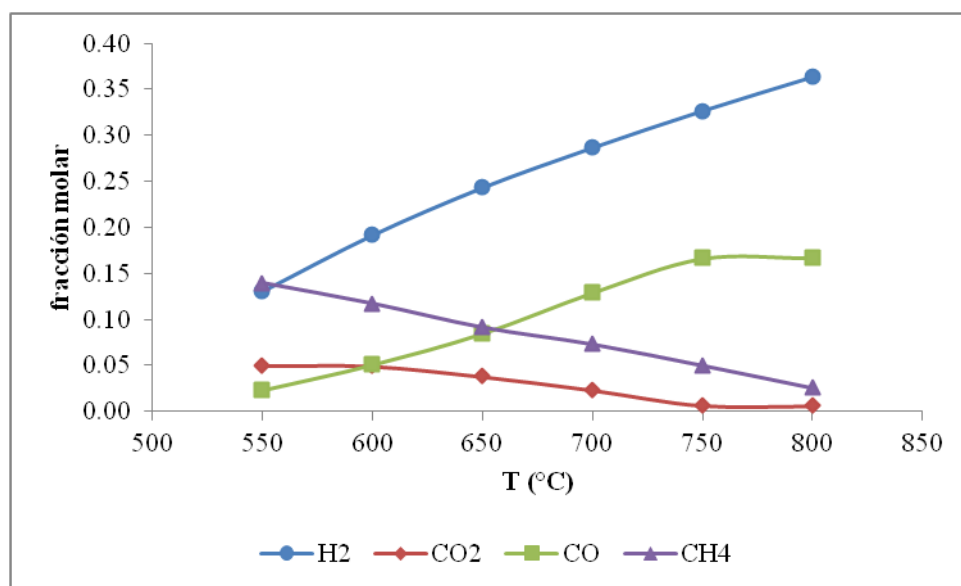


Figura 4.4 Perfiles de fracción mol de los diferentes compuestos vs temperatura, S/B = 0.4.

Se aprecia que, para H_2 los valores de la fracción mol son superiores a aquellos de los demás compuestos, y se incrementan con la temperatura. Para CO el perfil también se incrementa, mientras que, para CO_2 y CH_4 hay una tendencia al descenso.

La **Figura 4.5** reporta los perfiles de fracción mol vs temperatura para una relación S/B = 0.6, calculados con el modelo termodinámico.

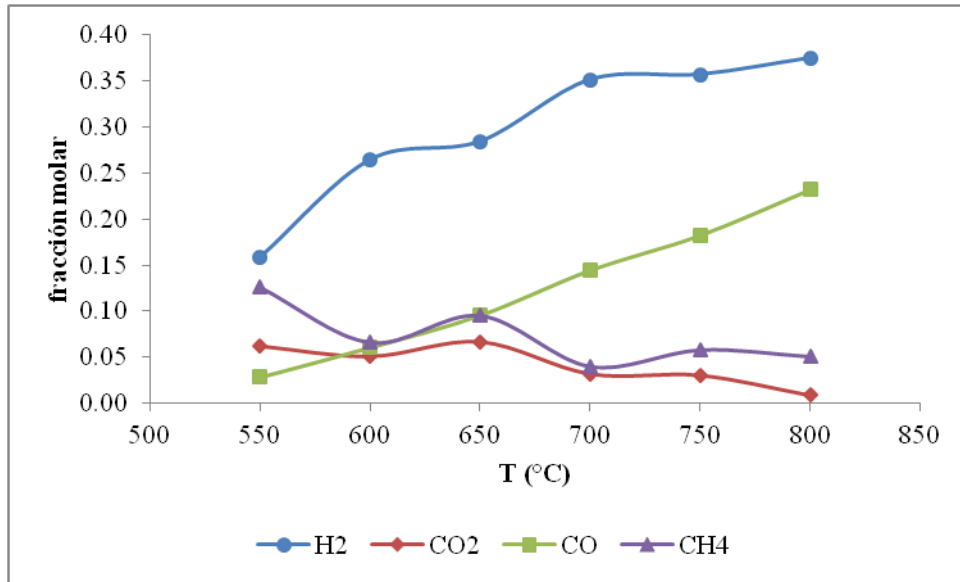


Figura 4.5 Perfiles de fracción mol de los diferentes compuestos vs temperatura, $S/B = 0.6$.

La **Figura 4.6** reporta los perfiles de fracción mol vs temperatura para una relación $S/B = 0.8$, calculados con el modelo termodinámico.

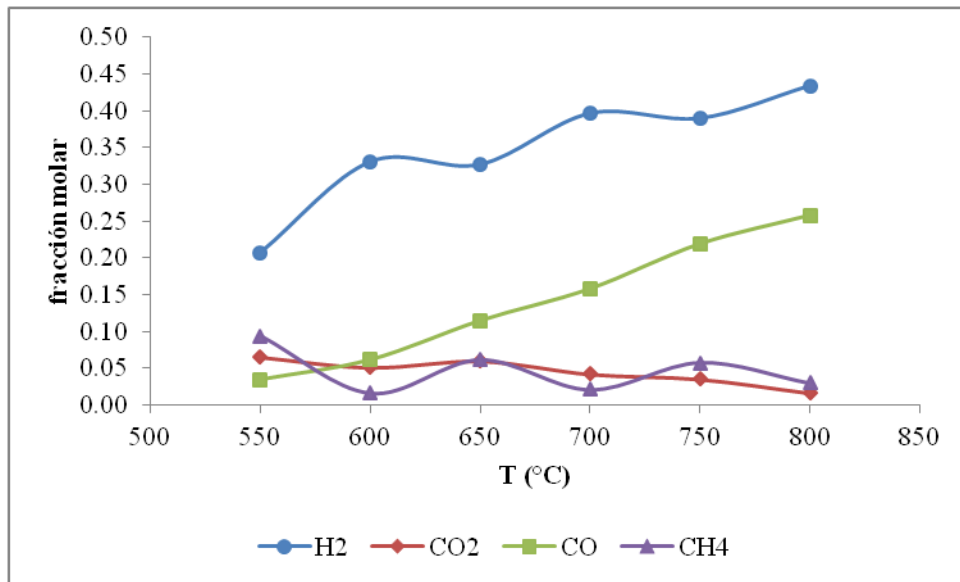


Figura 4.6 Perfiles de fracción mol de los diferentes compuestos vs temperatura, $S/B = 0.8$.

Se observa, en la **Figura 4.5**, que las tendencias de los perfiles de fracción mol para el H_2 , CO , CO_2 y CH_4 son semejantes a las figuras anteriores. El hidrógeno y el monóxido de carbono aumentan con la temperatura, teniendo valores superiores la fracción mol de hidrógeno. El dióxido de carbono y el metano disminuyen al incrementar la temperatura.

Los valores máximos de hidrógeno y CO se incrementaron ligeramente con este nuevo valor de S/B de 0.6.

De nuevo, en la **Figura 4.6**, se observa que las tendencias de los perfiles de fracción mol para cada compuesto son semejantes a lo observado en las figuras anteriores, es decir: la fracción mol del hidrógeno incrementa con la temperatura y tiene valores mayores con respecto a los otros compuestos. Sin embargo, para el metano el perfil de fracciones mol oscila pero la tendencia es prácticamente constante. Los valores máximos de hidrógeno y CO se incrementan con respecto al valor anterior de S/B.

En la **Figura 4.7** se reportan los perfiles de fracción mol de cada compuesto contra la temperatura para el valor de S/B = 1, calculados con el modelo termodinámico.

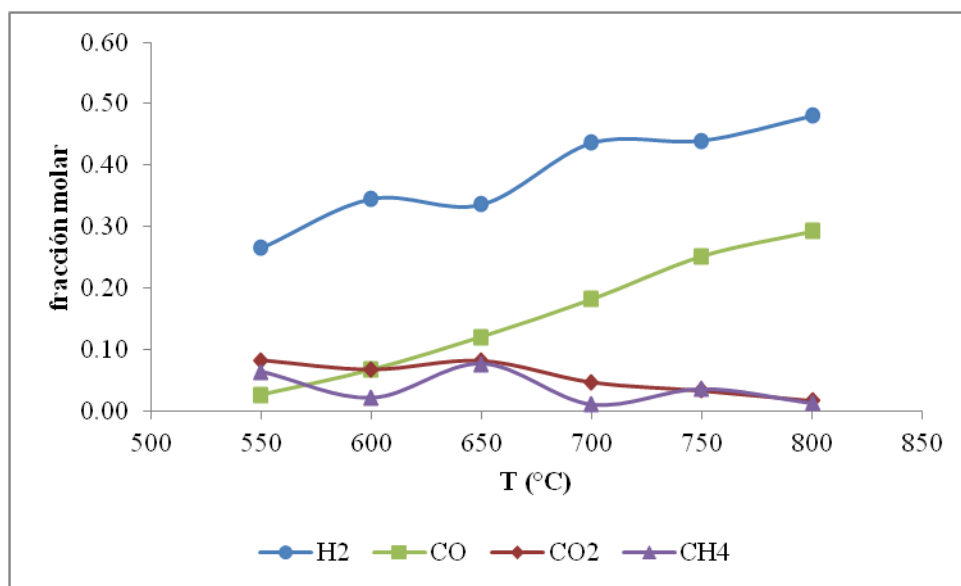


Figura 4.7 Perfiles de fracción mol de los diferentes compuestos vs temperatura, S/B = 1.

Se observa que para los compuestos hidrógeno y monóxido de carbono, la fracción mol se incrementa con la temperatura. Mientras que para el metano existe poca oscilación y se podría afirmar que la tendencia es constante; para el dióxido de carbono se advierte un descenso. De nuevo se detecta que los valores máximos de hidrógeno y CO se incrementan con el valor de S/B.

La **Figura 4.8** reporta los perfiles de fracción mol vs temperatura para una relación S/B = 1.5, calculados con el modelo termodinámico.

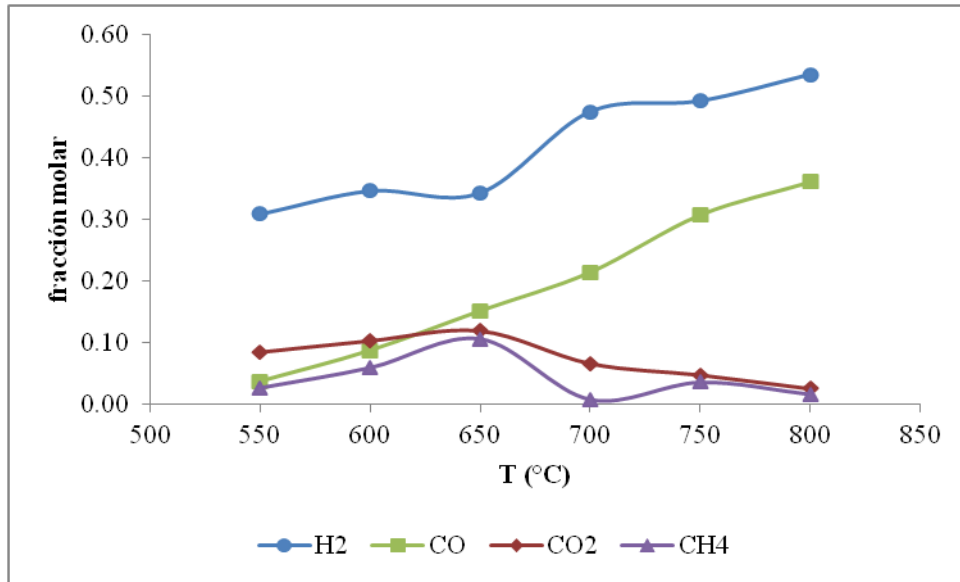


Figura 4.8 Perfiles de fracción mol de los diferentes compuestos vs temperatura, S/B = 1.5.

Se observa que al incrementar el valor de S/B la tendencia para todos los compuestos es la misma y la única diferencia es que se registra un incremento en los valores máximos de las fracciones mol de hidrógeno y CO.

La **Figura 4.9** reporta los perfiles de fracción mol vs temperatura para una relación S/B = 2, calculados con el modelo termodinámico.

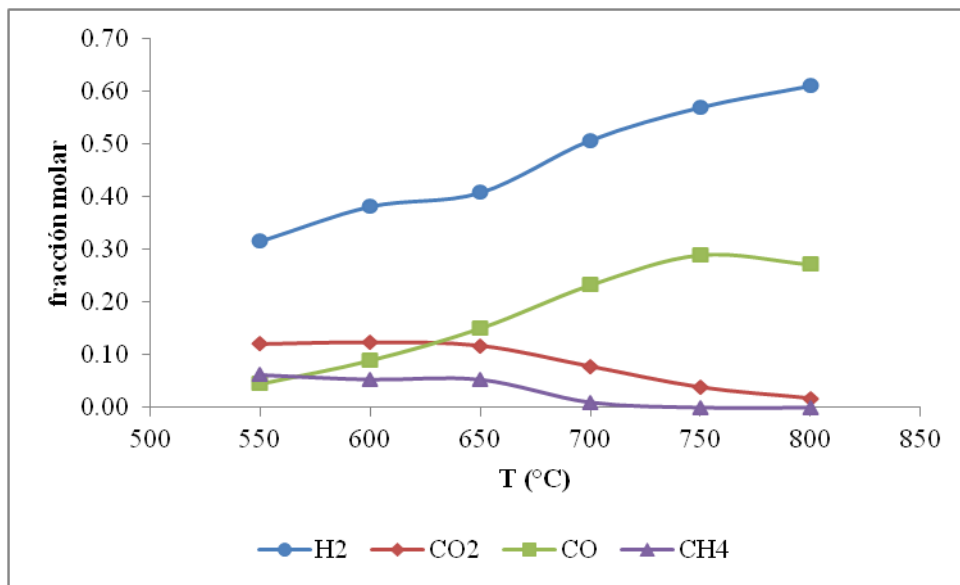


Figura 4.9 Perfiles de fracción mol de los diferentes compuestos vs temperatura, S/B = 2.

Se observa, en términos generales que al incrementar la relación S/B de 1.5 a 2, o sea al incrementar la proporción de agua, las tendencias de los perfiles de fracción mol para cada compuesto, tienen el mismo comportamiento cualitativo: el H_2 y el CO se incrementan, el CO_2 y el CH_4 disminuyen. Se reporta un incremento en la fracción mol de H_2 de 0.5 a 0.62.

La **Figura 4.10** reporta los perfiles de fracción mol vs temperatura para una relación S/B = 2.5, calculados con el modelo termodinámico.

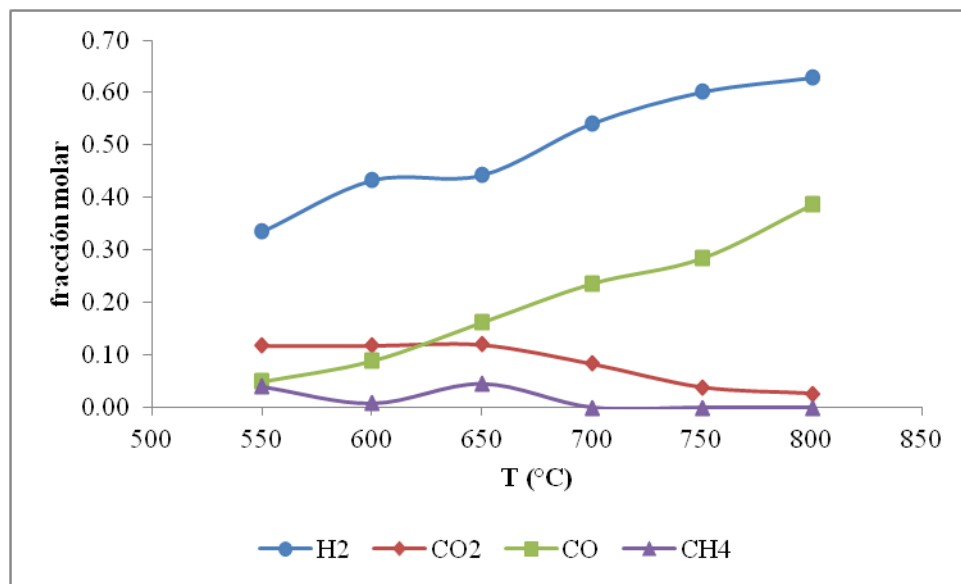


Figura 4.10 Perfiles de fracción mol de los diferentes compuestos vs temperatura, S/B = 2.5.

Se observa que el perfil de fracción mol del hidrógeno presenta valores mayores en comparación con la fracción mol de los otros compuestos, tal como ya ha estado ocurriendo con las otras relaciones S/B. Al incrementar S/B de 2 a 2.5, prácticamente no hay incremento en la fracción mol del hidrógeno.

En síntesis, el efecto de la relación S/B sobre los perfiles de fracción mol contra temperatura de cada componente se puede describir de la siguiente manera:

- Los perfiles de H_2 se incrementan con la temperatura y la relación S/B.
- Los perfiles de CO ascienden con la temperatura y la relación S/B, al igual que el caso anterior.
- Los perfiles de CO_2 descienden con la temperatura y se incrementan con la relación S/B

- Para el CH_4 para todas las temperaturas y valores de S/B se reporta una tendencia al descenso hasta alcanzar valores cercanos a cero.

4.3.2 Estudio de la relación vapor/biomasa para diferentes temperaturas

En esta sección se presentan resultados de la fracción mol de todos los compuestos detectados, contra S/B a diferentes temperaturas.

En la **Figura 4.11** se muestran los perfiles de fracción mol de cada compuesto vs la relación S/B, para la temperatura de 550 °C, calculados con el modelo termodinámico.

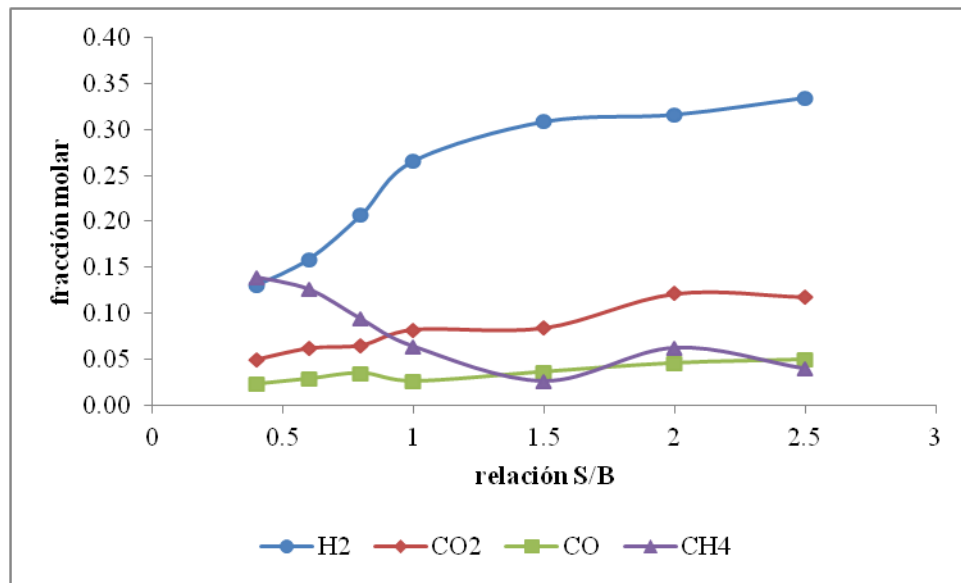


Figura 4.11 Perfiles de fracción mol de los diferentes compuestos vs relación S/B, T = 550 °C.

La **Figura 4.11** reporta para el perfil de hidrógeno un claro ascenso y lo mismo ocurre para el CO y el CO_2 aunque con pendiente menos pronunciada. Sin embargo, el metano presenta un mínimo en S/B de 1.5. Al incrementar la relación S/B, van incluidas más moléculas de agua, lo que favorece la reacción de gas de síntesis y esto explica la mayor producción de hidrógeno.

La **Figura 4.12** muestra los perfiles de fracción mol vs relación S/B para una temperatura de 600 °C, calculados con el modelo termodinámico.

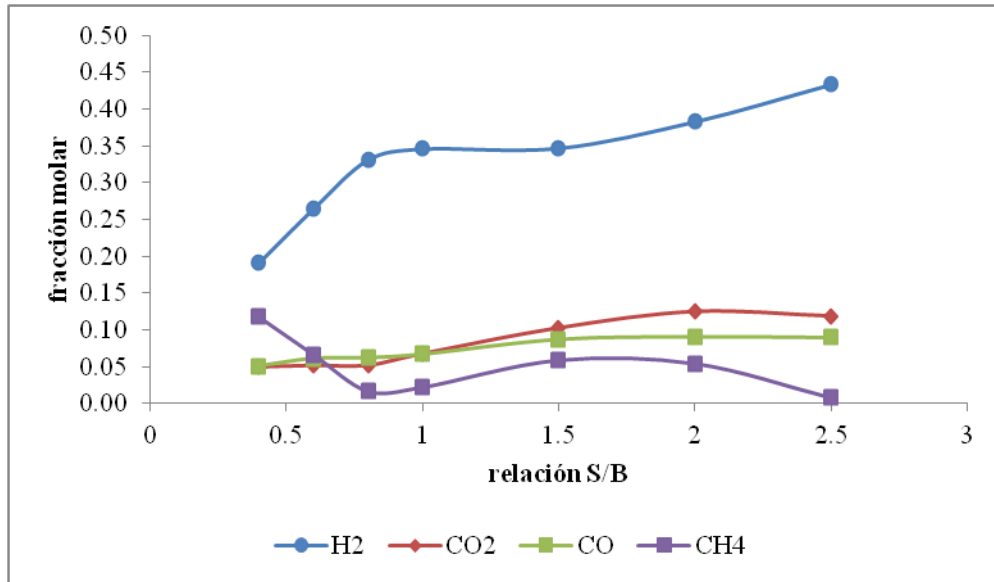


Figura 4.12 Perfiles de fracción mol de los diferentes compuestos vs relación S/B, T = 600 °C.

Se observa que el hidrógeno, el CO y el CO₂ aumentan con la relación S/B y el CH₄ presenta un máximo en 1.5. Este comportamiento es muy semejante al manifestado a la temperatura de 550 °C. Sin embargo, la fracción mol de hidrógeno se incrementó con la temperatura; el CO y el CO₂ también, aunque en menor proporción.

La **Figura 4.13** reporta los perfiles de fracción mol vs relación S/B para una temperatura de 650 °C, calculados con el modelo termodinámico.

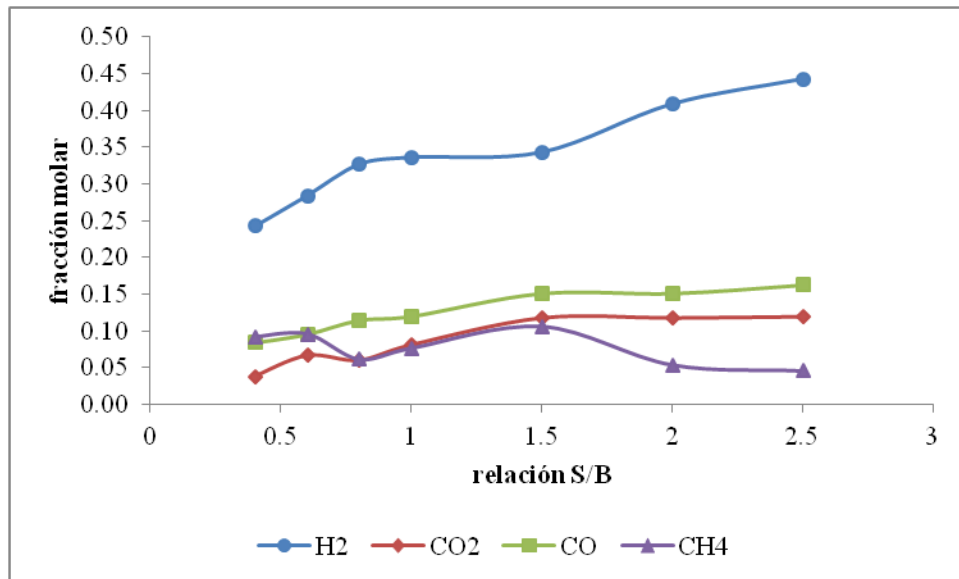


Figura 4.13 Perfiles de fracción mol de los diferentes compuestos vs relación S/B, T = 650 °C.

La **Figura 4.14** reporta los perfiles de fracción mol vs relación S/B para una temperatura de 700 °C, calculados con el modelo termodinámico.

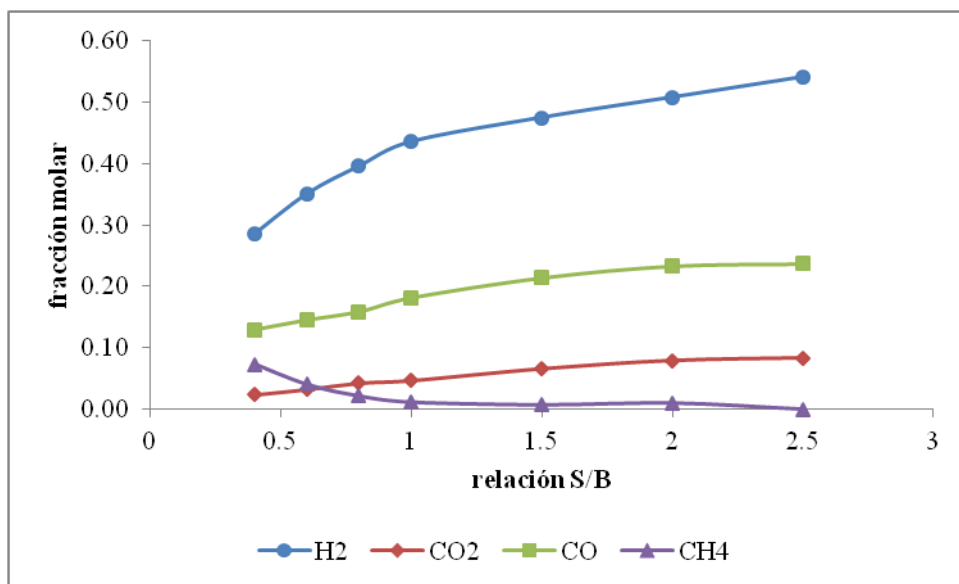


Figura 4.14 Perfiles de fracción mol de los diferentes compuestos vs relación S/B, T = 700 °C.

Al igual que con las temperaturas anteriores de 550 °C y 600 °C, en la **Figura 4.13**, se observa que el hidrógeno, el CO y el CO₂ tienden a aumentar con la relación S/B, mientras que, el CH₄ disminuye. Sin embargo, la fracción mol de hidrógeno se incrementó con la temperatura; el CO y el CO₂ también, en menor proporción.

La **Figura 4.14** muestra el mismo comportamiento para los perfiles de H₂ y CO con respecto a los resultados a temperatura de 650 °C, mientras que los perfiles de CO₂ y CH₄ pueden considerarse casi constantes. También con el incremento de temperatura de 650 a 700 °C se obtiene un pequeño incremento en las fracciones mol de CO, CO₂ y principalmente de H₂.

La **Figura 4.15** reporta los perfiles de fracción mol vs relación S/B para una temperatura de 750 °C, calculados con el modelo termodinámico.

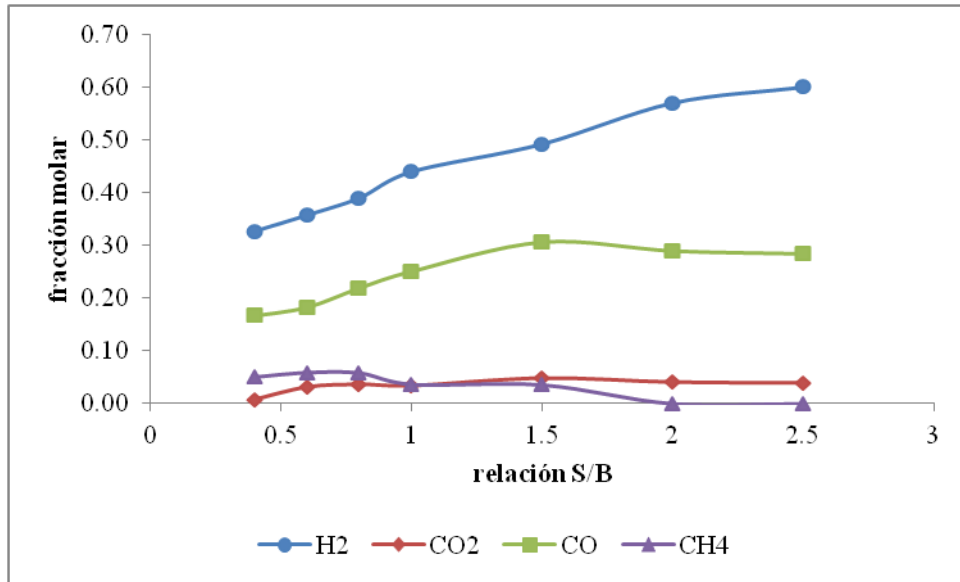


Figura 4.15 Perfiles de fracción mol de los diferentes compuestos vs relación S/B, T = 750 °C.

Al igual que en los casos anteriores, la figura -- muestra el mismo comportamiento para el perfil de H_2 con respecto a los resultados a menores temperaturas, mientras que los perfiles de CO_2 y CH_4 pueden considerarse casi constantes. El CO presenta un máximo en $S/B=1.5$. También con el incremento de temperatura de 700 °C a 750 °C se obtiene un pequeño incremento en las fracciones mol de CO , CO_2 y principalmente del H_2 .

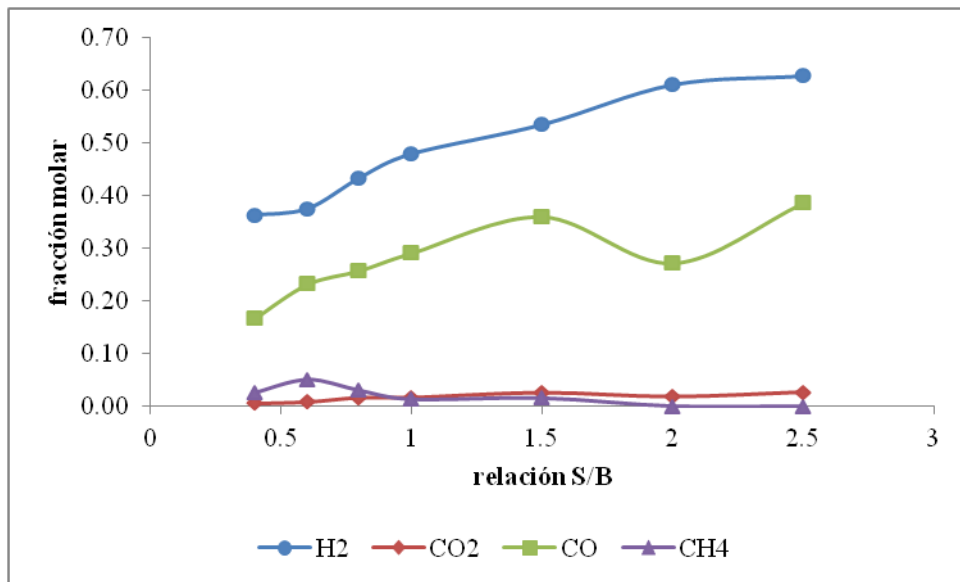


Figura 4.16 Perfiles de fracción mol de los diferentes compuestos vs relación S/B, T = 800 °C.

La **Figura 4.16** reporta los perfiles de fracción mol vs relación S/B para una temperatura de 800 °C, calculados con el modelo termodinámico.

Para la mayor temperatura de 800 °C, se tuvieron algunos problemas con la solución del modelo sobre todo para las relaciones S/B de 2 y 2.5. A pesar de lo anterior, el hidrógeno sigue conservando la misma tendencia que para las temperaturas anteriores.

En resumen, se observa que la fracción mol de hidrógeno y monóxido de carbono se incrementan con la relación S/B, mientras que el CO₂ y el CH₄ en términos generales se mantienen constantes. La mayor cantidad de hidrógeno que se obtiene al aumentar la relación S/B, se debe a la mayor cantidad de agua. Así mismo, las fracciones mol de los compuestos H₂ y CO se incrementan con la temperatura, mientras que el CO₂ y CH₄ disminuyen.

Finalmente se trabajó a una presión de una atmósfera, en lugar de 3.4 atm, para probar que el modelo puede predecir la tendencia de la presión.

En la **Figura 4.17** se presenta la fracción mol de hidrógeno contra S/B, para 650 °C, 1 atm y 3.4 atm.

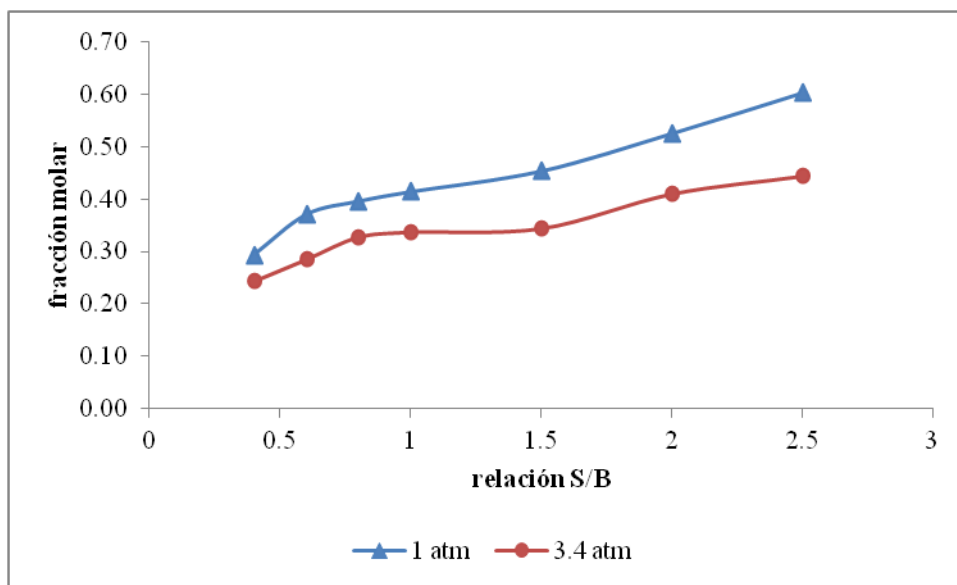


Figura 4.17 Perfiles de fracción molar de H₂ contra relación S/B, para diferentes valores de presión. T = 650 °C y S/B = 1.0 g/g.

Se observa que al incrementar la presión, la fracción mol del hidrógeno disminuye tal como lo predice la termodinámica. Lo anterior indica que, salvo pequeños detalles, el modelo predice adecuadamente las tendencias del comportamiento del sistema reaccionante.

En la **Figura 4.18** se presenta el diagrama tridimensional de la fracción mol de hidrógeno contra temperatura y relación S/B, calculado con el modelo termodinámico. Se observa que al hacer un corte a un valor de $S/B = 1$, resulta un plano bidimensional de la fracción mol de hidrógeno contra temperatura (*y vs T*), tal como se reporta en la **Figura 4.19a**. Al hacer un corte para un valor de $T = 650\text{ °C}$, resulta un plano bidimensional igual a la **Figura 4.19b**, donde se reporta la fracción mol de hidrógeno contra la relación S/B.

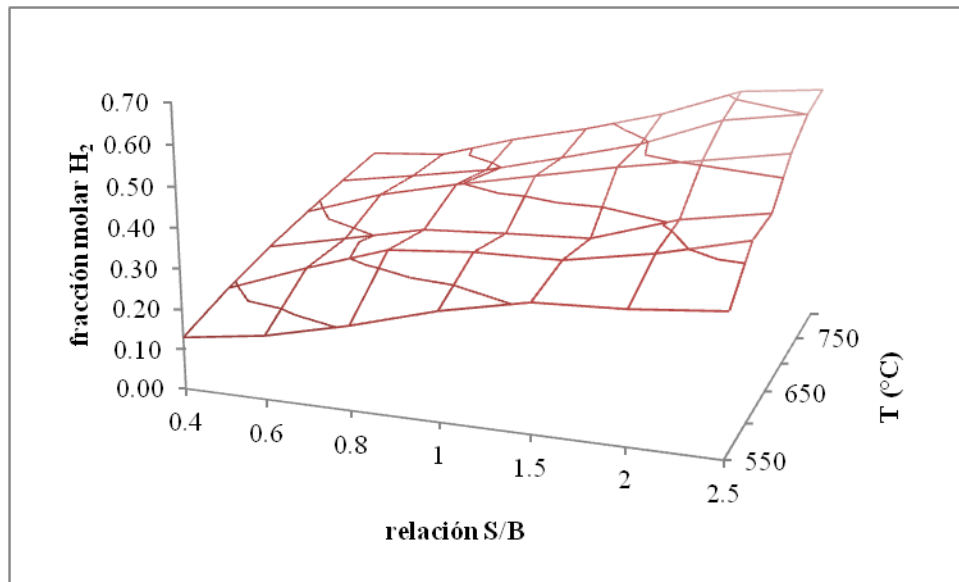


Figura 4.18 Fracción mol de hidrógeno a $P=3.4\text{ atm}$ y varios valores de relación S/B y temperatura.

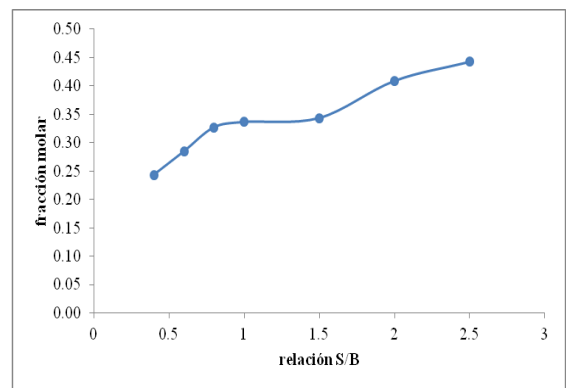
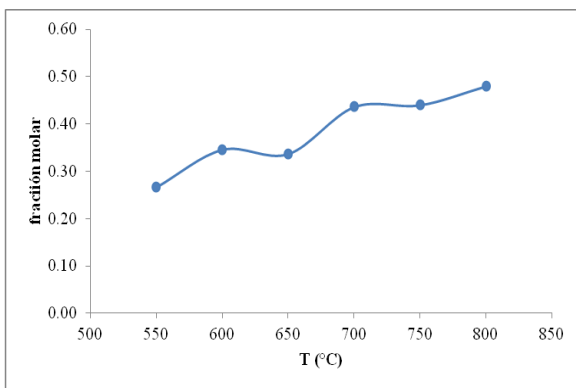


Figura 4.19. a) Perfil de fracción mol de H_2 vs temperatura, $S/B = 1$, b) Perfil de fracción mol H_2 vs relación S/B, $T = 650\text{ °C}$.

La **Figura 4.18** reporta de manera panorámica el comportamiento de la fracción mol de hidrógeno con las variables temperatura y relación S/B. Queda de manifiesto que el rango adecuado de valores de S/B es de 1 a 2 y para la temperatura de 650 °C a 750 °C. Fuera de estos rangos, las fracciones mol son menores, o bien, para temperaturas superiores a 750 °C, las condiciones de operación son muy severas.

Recordar que, de acuerdo a la ley de Vant' Hoff para las reacciones endotérmicas un incremento en la temperatura, aumenta la velocidad de reacción y la conversión de equilibrio. En cambio para las reacciones exotérmicas, un incremento en la temperatura disminuye la velocidad de reacción y la conversión de equilibrio, tal como se manifiesta en la ecuación (48)

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = -\frac{1}{R} \left[\frac{\Delta H_{rxn}}{T^2} \right] = \frac{\Delta H_{rxn}}{RT^2} \quad (48)$$

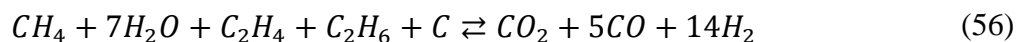
El hidrógeno es producido a través de diversas reacciones exotérmicas y endotérmicas independientes, tal como se muestra en la **Tabla 4.4**

Tabla 4.4 Reacciones químicas independientes que se llevan a cabo durante la gasificación de biomasa.

Nombre de la reacción	Ecuación química	ΔH_{rxn}^0 (923 K) (kJ/mol)	
Reacción de gas de síntesis	$CO + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO_2$	-35.8	(18)
Reformado de metano con vapor	$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons 3H_2 + CO$	224	(19)
Reacción heterogénea de gas de síntesis	$C + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO$	146	(21)
Formación de etileno	$4H_2 + 2CO \rightleftharpoons C_2H_4 + 2H_2O$	-232	(24)
Formación de etano	$5H_2 + 2CO \rightleftharpoons C_2H_6 + 2H_2O$	-375	(25)

El objetivo es plantear las reacciones de tal manera que el hidrógeno aparezca siempre como producto, por lo que se invierten las reacciones (24) y (25), y consecuentemente se

invierten los signos de sus valores de entalpía. Realizando la suma algebraica se obtiene la siguiente ecuación global:



Aplicando la Ley de Hess para esta reacción global, se obtiene

$$\begin{aligned} \Delta H_{global} &= \Delta H_{rxn2} + \Delta H_{rxn3} + \Delta H_{rxn5} + \Delta H_{rxn8} + \Delta H_{rxn9} = \\ &-35.8 + 224 + 146 + 232 + 375 = 941.2 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Lo anterior indica que la reacción global de producción de hidrógeno es endotérmica debido al valor positivo del cambio de entalpía. Para producir 14 moles de H_2 a través de estas reacciones, se requieren 941.2 kJ/mol. Entonces para producir 1 mol de H_2 , se requieren 67.2 kJ/mol.

A lo largo de todo este estudio del comportamiento del modelo ante las variaciones de la temperatura y de la relación S/B, se ha determinado que la fracción mol del hidrógeno (H_2) se incrementa con la temperatura, debido a que la reacción global es endotérmica. El monóxido de carbono (CO) es producido a través de reacciones endotérmicas y entonces su fracción mol también se incrementa con la temperatura. La fracción del dióxido de carbono (CO_2) disminuye al incrementar la temperatura debido a que se produce a través de una reacción exotérmica. El metano (CH_4) globalmente se produce a través de reacciones exotérmicas, entonces su fracción mol disminuye al incrementar la temperatura.

CAPÍTULO 5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En esta sección se reportan y discuten los resultados obtenidos de los experimentos térmicos y catalíticos con glucosa y catalíticos con 2-metoxi-4metilfenol (lignina).

5.1 Gasificación de glucosa

Para todos los experimentos, se utilizó una razón vapor/biomasa (S/B, por sus siglas en inglés) de 1.0 g/g y el tiempo de reacción fue de 20 s. Se realizaron dos experimentos térmicos a 600 °C y 650 °C y un experimento catalítico usando el catalizador 20 % Ni/5 % La₂O₃/γ-Al₂O₃ a 650 °C.

La **Figura 5.1** muestra un perfil típico de presión para la gasificación de glucosa a 600 °C y 650 °C a través de experimentos térmicos. También se realizó un experimento usando el catalizador 20% Ni/5% La₂O₃/γ-Al₂O₃ a 650 °C.

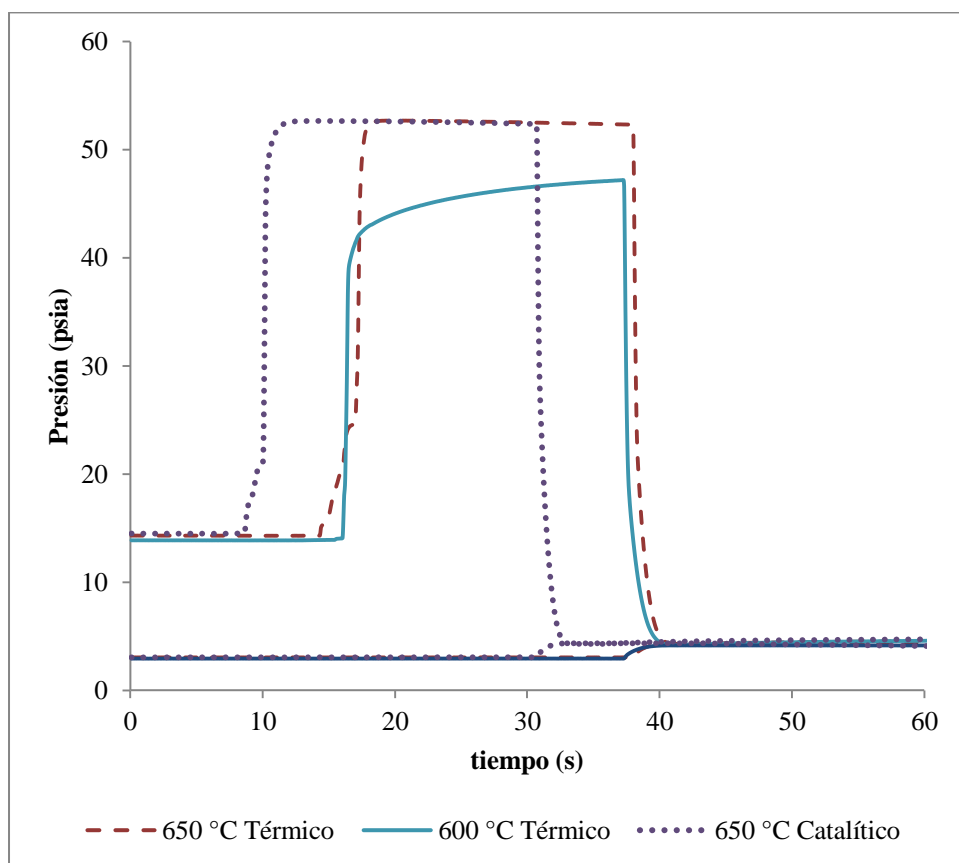


Figura 5.1 Perfiles de presión típicos para la gasificación de glucosa, S/B = 1.0 g/g y 20 s de reacción, para experimentos térmicos a 600 °C y 650 °C y experimento catalítico a 650 °C.

En la **Figura 5.1** se observa que la presión inicial es de 14.6 psia para el reactor y de 3.0 psia para la caja de vacío. El incremento de presión es debido a que inmediatamente que se inyecta la biomasa mezclada con el agua, ocurre la etapa de volatilización, lo cual produce vapores. La reacción química se efectúa durante 20 segundos representados en la parte superior del diagrama y luego se abre la válvula que comunica a la caja de vacío con el contenedor, y se evacúan los gases a la caja de vacío, se reduce la presión en el contenedor hasta igualar con la presión de la caja de vacío, lo que indica el final de la gasificación. Durante el tiempo de reacción se aprecia un ligero aumento en la presión que se atribuye a la formación y consumo de productos de gasificación, a través de reacciones en serie y paralelo.

En las **Figuras 5.2, 5.3, 5.4, 5.5 y 5.6** se presentan los resultados para las composiciones de los compuestos H_2 , CO , CO_2 , CH_4 y la relación H_2/CO para experimentos térmicos y catalíticos, usando un tiempo de reacción de 20 s, relación S/B = 1.0 g/g y para el caso del experimento térmico, una relación Cat/B = 25 g/g.

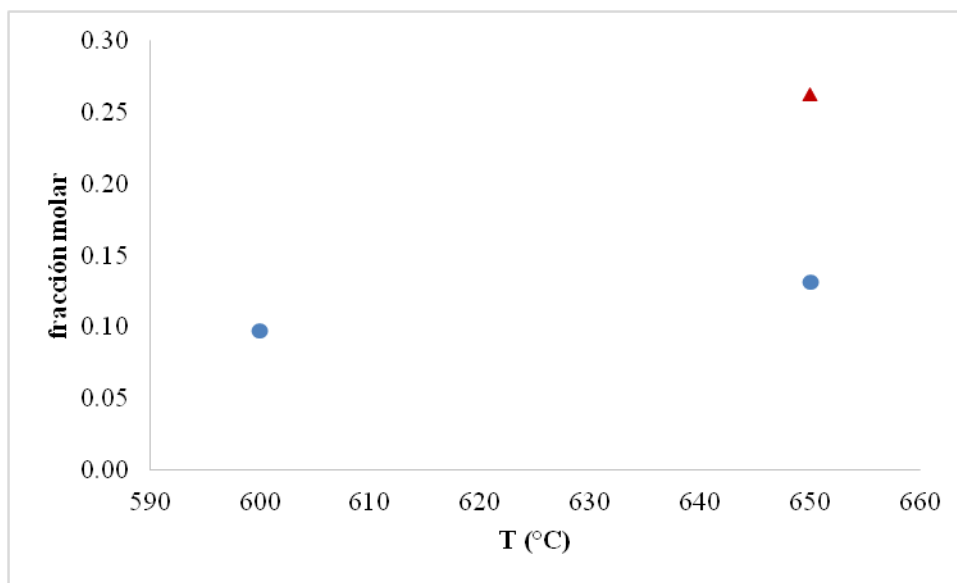


Figura 5.2 Fracción mol del H_2 obtenido de experimentos (●) térmicos y (▲) catalítico (20 % Ni/5 % $La_2O_3/\gamma-Al_2O_3$).

Se observa un efecto pequeño de la temperatura en la fracción mol en los experimentos térmicos (0.1) y una diferencia importante entre el experimento térmico a 650 °C y el

catalítico a 650 °C (de 0.1 a 0.27). La fracción molar del hidrógeno es mayor en el experimento catalítico.

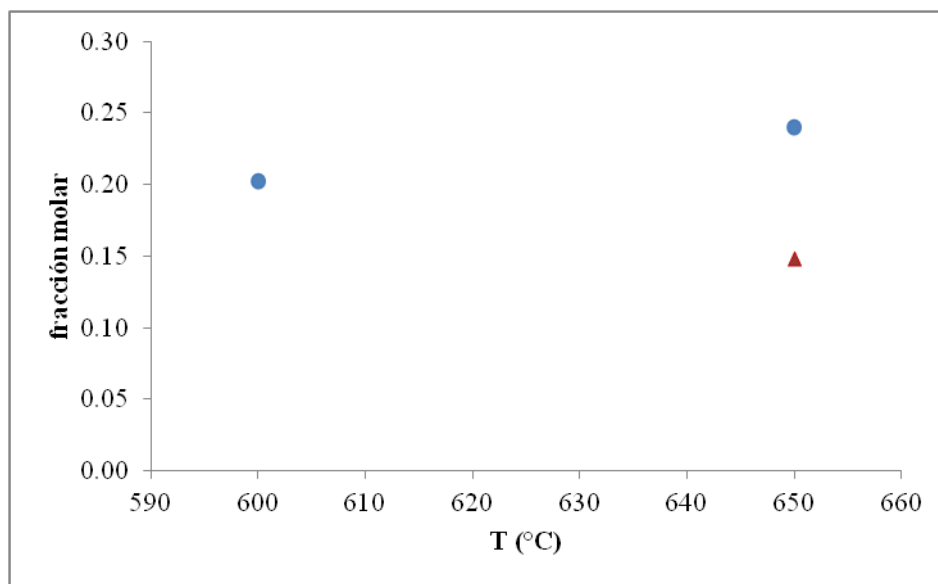


Figura 5.3 Fracción mol del CO obtenido de experimentos (●) térmicos y (▲) catalítico (20 % Ni/5 % La₂O₃/γ-Al₂O₃).

Para los experimentos térmicos la temperatura tuvo un efecto moderado debido a que al incrementar la temperatura de 600 °C a 650 °C, la fracción mol del CO aumentó ligeramente (de 0.21 a 0.25). Sin embargo, el catalizador también afectó a la fracción mol pues el experimento catalítico reportó un valor más pequeño (0.15). Lo anterior es importante debido a que el objetivo es producir principalmente hidrógeno y evitar en la medida de lo posible al CO que eventualmente puede ser un veneno para el catalizador.

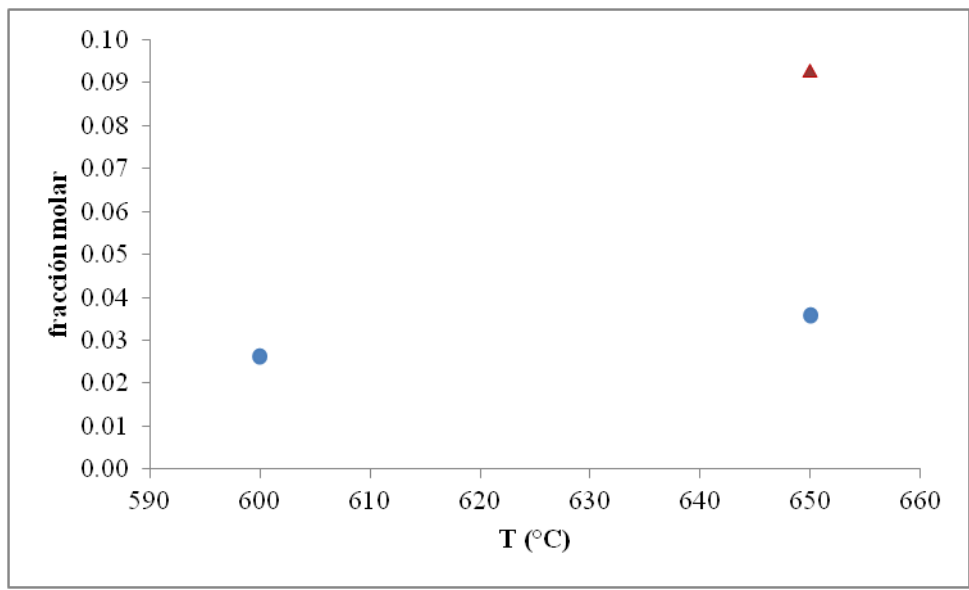


Figura 5.4 Fracción mol del CO_2 obtenido de experimentos (●) térmicos y (▲) catalítico (20 % Ni/5 % $La_2O_3/\gamma-Al_2O_3$).

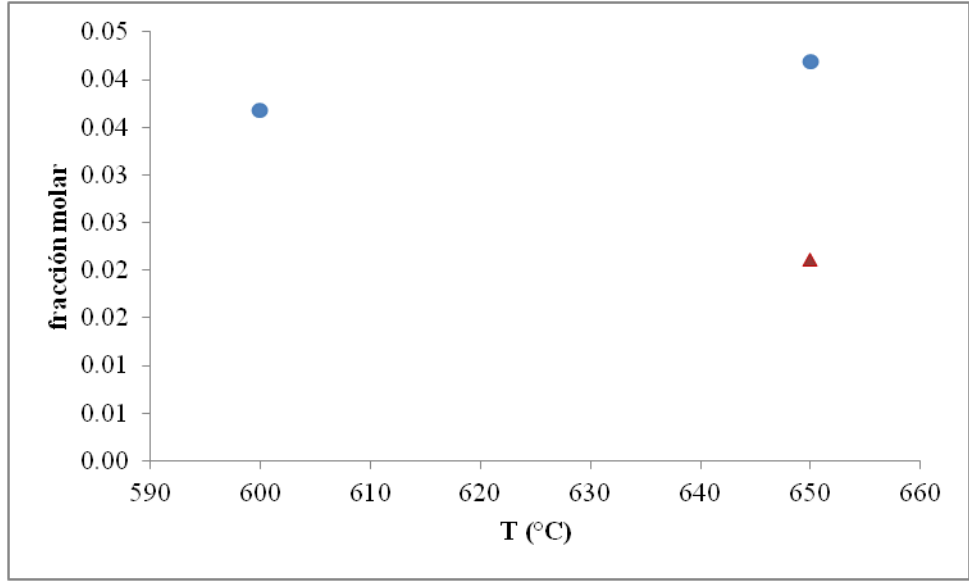


Figura 5.5 Fracción mol del CH_4 obtenido de experimentos (●) térmicos y (▲) catalítico (20 % Ni/5 % $La_2O_3/\gamma-Al_2O_3$).

En la **Figura 5.4**, para los experimentos térmicos la fracción molar del CO_2 aumenta muy poco con la temperatura (de 0.028 a 0.039) tal como ha ocurrido para el hidrógeno y el CO , lo que parece indicar que para realizar experimentos térmicos una temperatura adecuada serían 600 °C. Sin embargo, el catalizador tuvo un efecto importante ya que al realizar un experimento catalítico la producción de CO_2 se incrementó sustancialmente hasta 0.092.

En la **Figura 5.5**, durante los experimentos térmicos la temperatura de nuevo tuvo muy poca influencia ya que al incrementarse de 600 °C a 650 °C la fracción mol del metano se incrementó poco (de 0.037 a 0.042). De nuevo el catalizador tuvo una influencia importante ya que al realizar un experimento catalítico la producción de metano se redujo considerablemente hasta 0.02, seguramente porque el catalizador permitió que a través del metano se produjera hidrógeno.

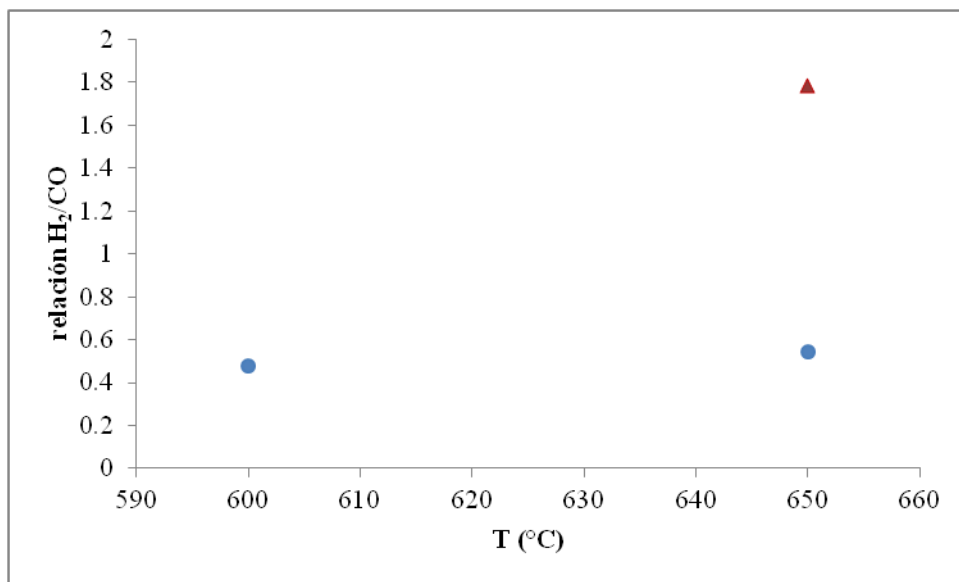


Figura 5.6 Relación H₂/CO obtenida de experimentos (●) térmicos y (▲) catalítico (20 % Ni/5 % La₂O₃/γ-Al₂O₃).

Se observa un comportamiento de la relación H₂/CO muy semejante al del hidrógeno ya que la temperatura tiene un efecto muy pequeño en esta relación para los experimentos térmicos (de 0.5 a 0.62), pero en el experimento catalítico sí ocurre un importante incremento (hasta 1.8), lo cual reafirma el papel tan importante que juega el catalizador en la producción de hidrógeno. A mayor valor de la relación H₂/CO se tiene mayor cantidad de hidrógeno.

En síntesis, la temperatura tiene un pequeño efecto en la producción de cualquiera de estos compuestos en los experimentos térmicos y el catalizador sí tiene una influencia muy significativa.

A continuación se presentan los balances total y de carbono aplicados a los resultados de cada experimento. Para realizar el balance de masa se considera en todos los casos como volumen de control el contenedor y la caja de vacío.

Balance total de masa

$$BM = \frac{m_{inyectada} - m_{productos} - m_{coque}}{m_{inyectada}} \times 100 \quad (57)$$

El balance total de masa significa la fracción de masa que entró al reactor y no reaccionó para formar productos y coque.

Balance de masa del carbono:

$$BM_C = \frac{m_C \text{ inyectada} - m_C \text{ productos} - m_{coque}}{m_C \text{ inyectada}} \times 100 \quad (58)$$

El balance de masa del carbono significa la fracción de masa de carbono que entró al reactor y no reaccionó para formar productos y coque. Esta definición es semejante a aquella del balance total de masa. Para calcular el porcentaje de masa que sí reaccionó se usa la fórmula

$$BM_{reaccionó} = 100 - BM \quad (59)$$

En la **Figura 5.7** se presentan las fracciones de la masa inicial que sí reaccionó para los experimentos catalíticos y térmicos, contra temperatura.

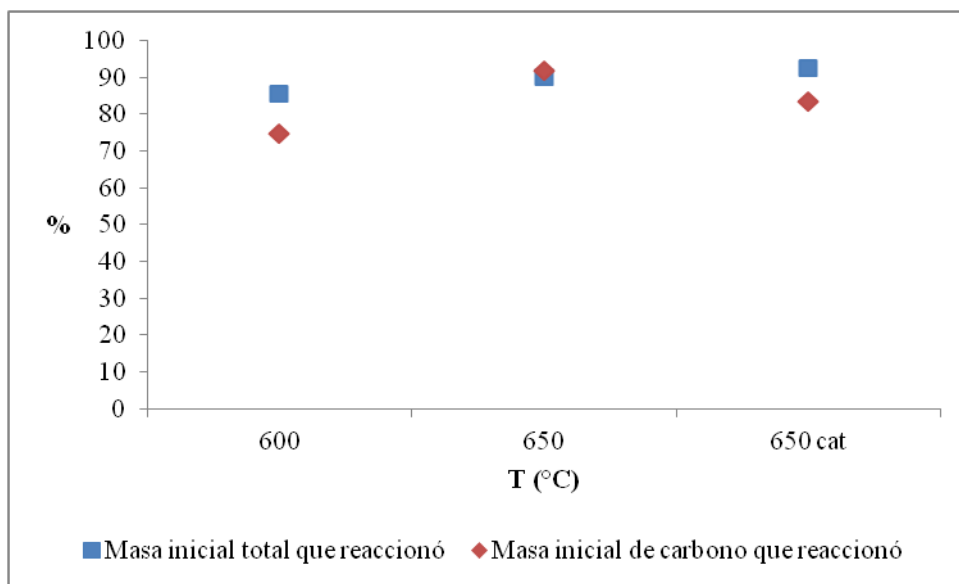


Figura 5.7 Porcentaje de masa inicial y de carbono que sí reaccionó, para la gasificación de glucosa para experimentos térmicos y usando el catalizador 20 % Ni/5 % La₂O₃/γ-Al₂O₃ en una relación Cat/B de 25 g/g, 20 s de reacción y a diferentes temperaturas.

Se observa que el porcentaje de masa total que reaccionó, para los experimentos térmicos se incrementa con la temperatura. Para el experimento catalítico se obtiene un valor muy parecido a aquel obtenido con el experimento térmico.

Para todos los casos, la cantidad que falta para completar el cien por ciento del material que sí reaccionó, puede deberse a la formación de compuestos de alquitrán y coque no contemplados en los balances. Ciertamente las fracciones de masa total y carbono que reaccionan deben ser iguales pero las discrepancias observadas se deben indudablemente al coque que no fue medido

5.2 Gasificación de 2-metoxi-4metilfenol (lignina)

Para este compuesto únicamente se efectuaron experimentos con catalizador. La temperatura de reacción, en todos los casos, fue de 650 °C, el tiempo de reacción fue de 20 segundos y se utilizó el catalizador 20 % Ni/5 % La₂O₃/γ-Al₂O₃. Se varió la relación S/B.

La **Figura 5.8** muestra el perfil de presión típico para la gasificación catalítica de 2-metoxi-4-metilfenol (similar al de la glucosa) en el caso de la figura para una relación S/B de 2.0 g/g.

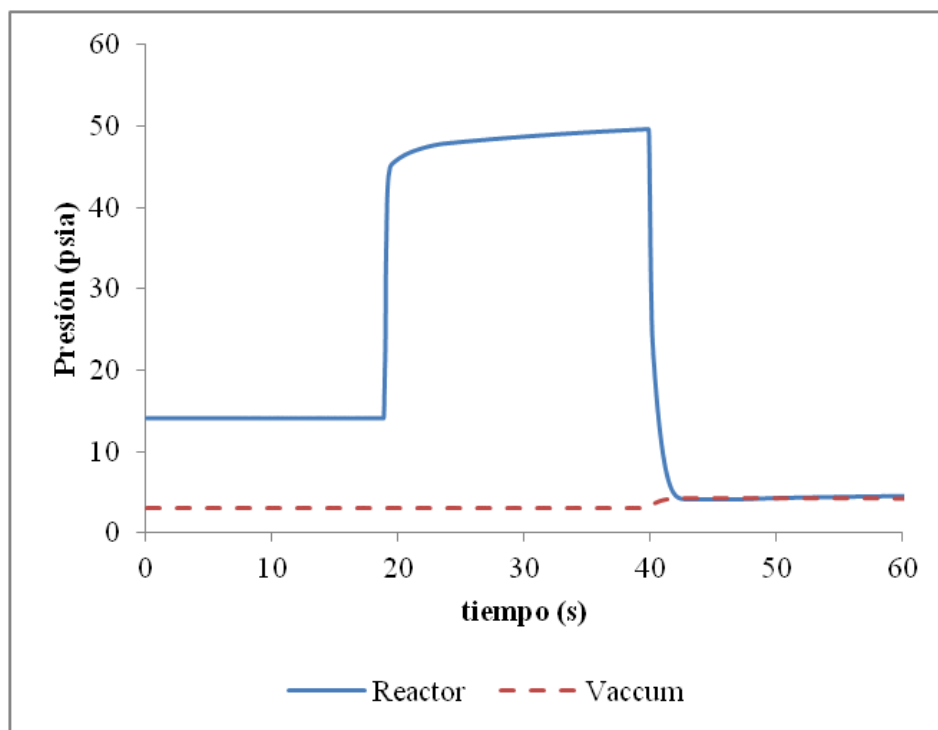


Figura 5.8 Perfil de presión para la gasificación catalítica de 2-metoxi-4-metilfenol, para una relación S/B de 2.0 g/g, $T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 20 s de reacción.

En la **Figura 5.8**, la presión inicial en el reactor es de 14.6 psia y para la caja de vacío es de 3.0 psia. Se procede a inyectar la muestra que contiene agua y biomasa y el incremento de presión que se observa es debido a que se volatiliza la mezcla, lo cual produce vapores. La reacción química se efectúa durante 20 segundos representados en la parte superior del diagrama y luego se abre la válvula que comunica a la caja de vacío con el contenedor, y se evacúan los gases a la caja de vacío, se reduce la presión en el contenedor hasta igualar con la presión de la caja de vacío, lo que indica el final de la gasificación. Durante el tiempo de reacción se aprecia un ligero aumento en la presión que se atribuye a la formación y consumo de productos de gasificación, a través de reacciones en serie y paralelo.

Las **Figuras 5.9, 5.10, 5.11 y 5.12** muestran los perfiles de producción de gases permanentes y gas de síntesis mediante la gasificación de 2-metoxi-4-metilfenol, usando una relación de catalizador/biomasa (Cat/B) de 12.5 g/g. También se presentan en estas figuras las comparaciones de los datos experimentales con las predicciones del modelo termodinámico.

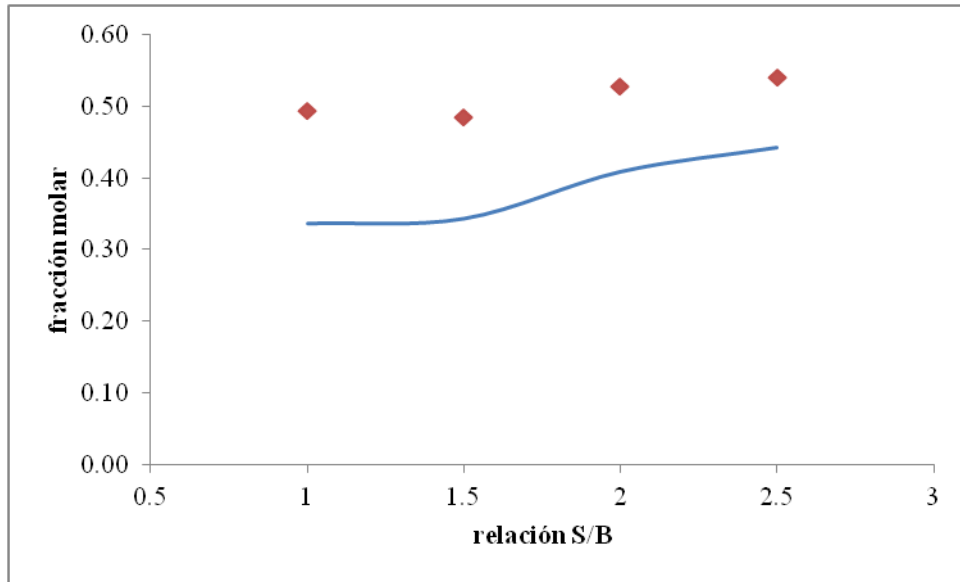


Figura 5.9 Producción de H₂ por gasificación de lignina usando el catalizador 20 % Ni/5 % La₂O₃/γ-Al₂O₃, variando la relación S/B, con relación de Cat/B = 12.5 g/g y tiempo de reacción de 20 s. La línea sólida representa la composición en el equilibrio.

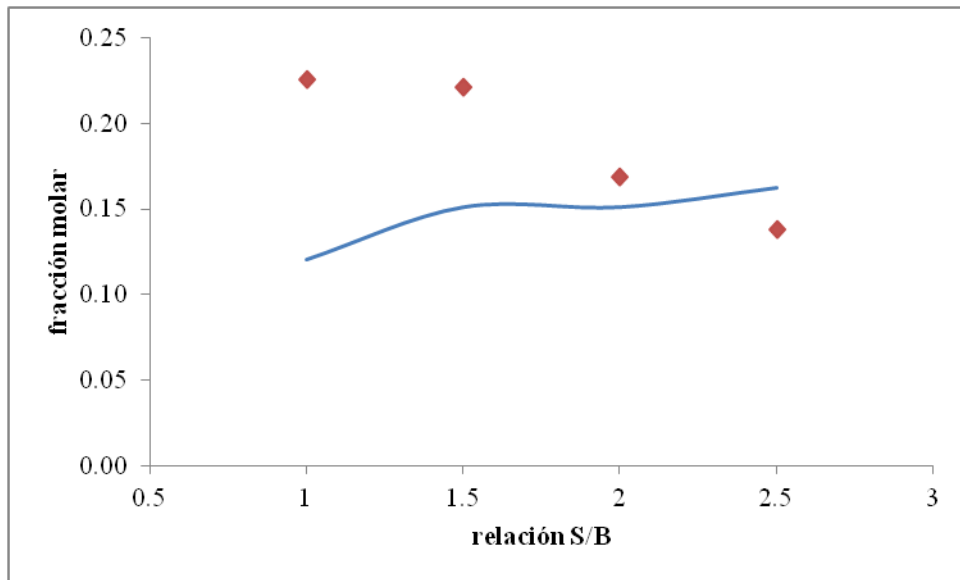


Figura 5.10 Producción de CO por gasificación de lignina usando el catalizador 20 % Ni/5 % La₂O₃/γ-Al₂O₃, variando la relación S/B, con relación de Cat/B = 12.5 g/g y tiempo de reacción de 20 s. La línea sólida representa la composición en el equilibrio calculada por el modelo.

Para el caso del H₂ (**Figura 5.9**) el modelo sub predice los datos experimentales, debido a que los valores experimentales obtenidos son mayores para todos los casos que los calculados con el modelo termodinámico. Esto refleja que el modelo aún tiene deficiencias.

Para el CO (**Figura 5.10**) en términos generales, el modelo sub predice los datos experimentales en todo el rango de valores estudiados de la relación S/B, con excepción del valor 2.5, que es el extremo superior. El CO es un intermediario que posteriormente producirá CO₂. Se observa, que al incrementar la relación S/B, la fracción mol experimental de CO, decrece. En este caso, se advierte un mayor efecto de la relación S/B sobre la fracción mol de CO, con respecto al hidrógeno. La pendiente del perfil de CO es más pronunciada que aquella del H₂.

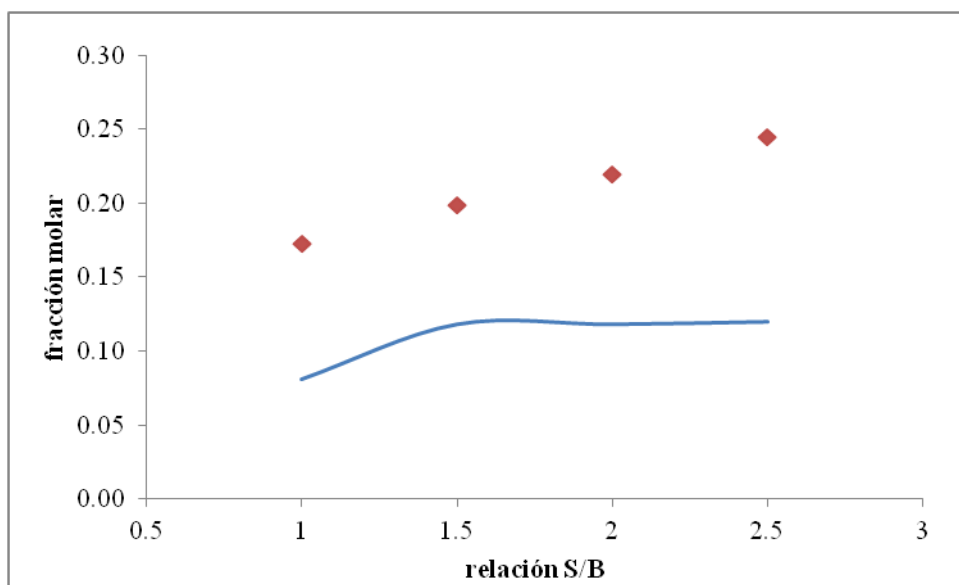


Figura 5.11 Producción de CO₂ por gasificación de lignina, usando catalizador 20 % Ni/5 % La₂O₃/γ-Al₂O₃, variando la relación S/B, con relación de Cat/B = 12.5 g/g y tiempo de reacción de 20 s. La línea sólida representa la composición en el equilibrio.

Se advierte de nuevo, al igual que para el caso del hidrógeno, la fracción mol de dióxido de carbono se incrementa con la relación S/B y el modelo sub predice a los datos experimentales.

La **Figura 5.12** reporta que la fracción mol de metano disminuye con la relación S/B. Sin embargo, el modelo, no logra predecir adecuadamente los datos experimentales para este compuesto, ya que en un caso sub predice, tiene un máximo y luego disminuye.

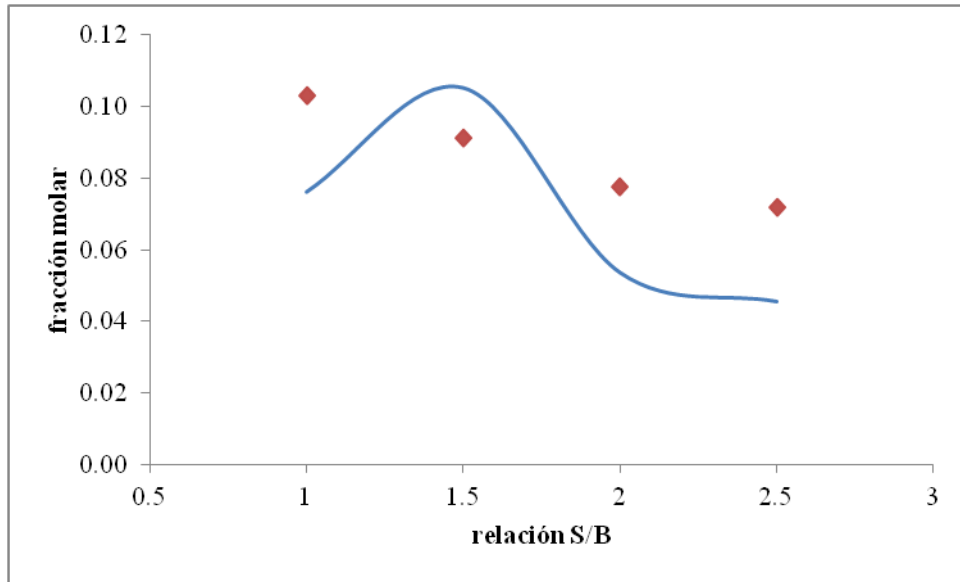


Figura 5.12 Producción de CH_4 por gasificación de lignina, usando el catalizador 20 % Ni/5 % $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, variando la relación S/B, con relación de Cat/B = 12.5 g/g y tiempo de reacción de 20 s. La línea sólida representa la composición en el equilibrio.

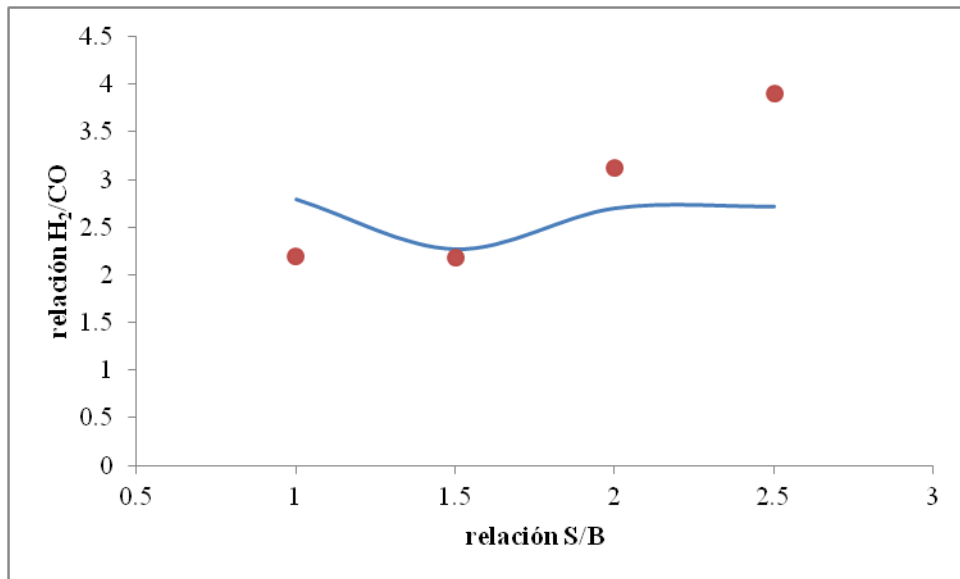


Figura 5.13 Perfil de la relación H_2/CO producida a partir de la gasificación de lignina, usando catalizador 20 % Ni/ 5 % $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, variando la relación S/B, con relación de Cat/B = 12.5 g/g y tiempo de reacción de 20 s. La línea sólida representa la composición en el equilibrio.

La relación H_2/CO es un indicador de la producción de H_2 , pues a medida que ésta se incrementa representa una mayor producción de hidrógeno. En la **Figura 5.13** observa de manera general que la relación H_2/CO aumenta con la relación S/B. Para valores de

relación S/B de 1.0 hasta 2.5, la relación H₂/CO incrementa desde valores de 2.0 hasta 4.0, lo que indica un efecto considerable de la relación S/B sobre la producción de hidrógeno.

La **Figura 5.13** indica que los datos experimentales en términos generales, se incrementan con la relación S/B y el modelo sub predice a estos datos en la mayor parte del rango de valores de S/B.

En síntesis, los resultados del modelo termodinámico logran predecir las tendencias de las fracciones molares de la mayoría de los compuestos, pero aún es necesario investigar más las variables que lo afectan, tales como el tipo de reacciones que intervienen, la presión a la que realmente se efectúan las reacciones, cantidad de catalizador, etcétera. Por otra parte, a los datos experimentales los afecta considerablemente el tipo de catalizador, las condiciones de operación, etc.

Las siguientes figuras reportan una comparación de los datos teóricos y experimentales de fracción mol contra tipo de compuesto, para los diferentes valores de la relación S/B, a la temperatura de 650 °C.

La **Figura 5.14** reporta la comparación de datos teórico y experimental de fracción molar de cada compuesto para una relación de S/B = 1, y T = 650 °C.

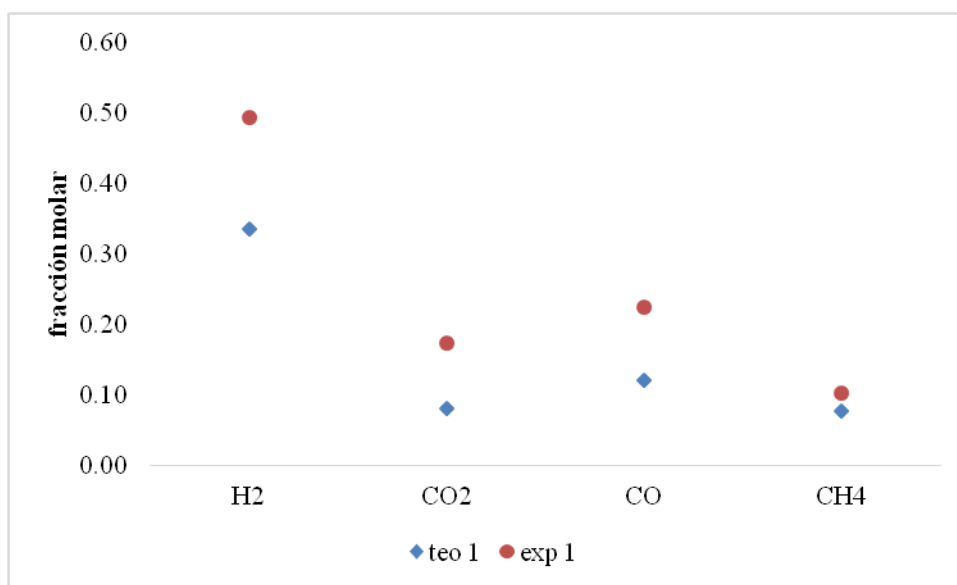


Figura 5.14 Fracción molar contra tipo de compuesto, teórica y experimental a T = 650 y S/B = 1.

Se observa que para los compuestos H₂, CO, CO₂ y CH₄, el modelo sub predice los datos experimentales, tal como ya fue reportado en las **Figuras 5.9 a 5.12**

La **Figura 5.15** reporta la comparación de datos teórico y experimental de fracción mol de cada compuesto para una relación de S/B = 1.5, y T = 650 °C.

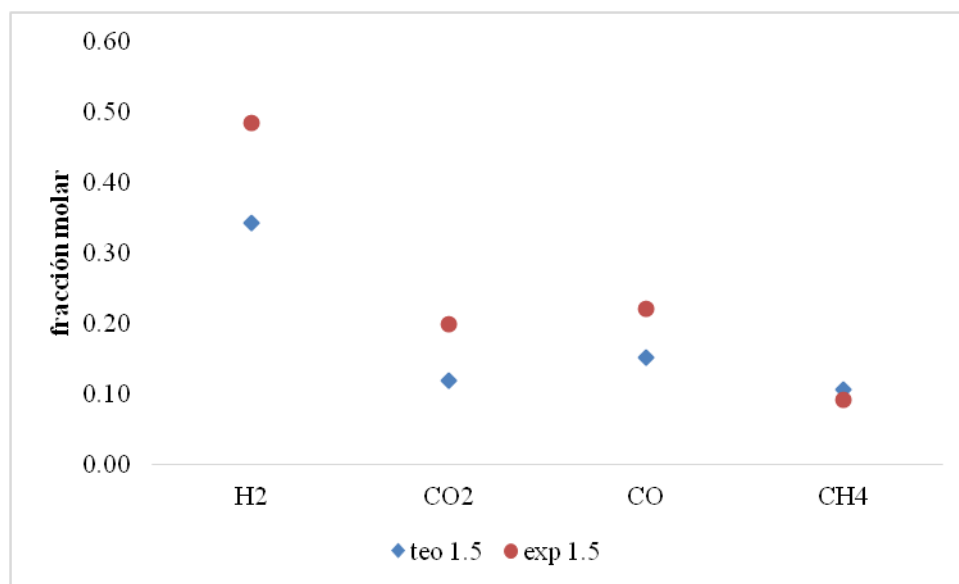


Figura 5.15 Fracción molar contra tipo de compuesto, teórica y experimental a T = 650 y S/B = 1.5.

Se observa que para los compuestos H₂, CO₂ y CO, el modelo sub predice los datos experimentales, mientras que para el CH₄, el modelo coincide con el valor experimental.

La **Figura 5.16** reporta la comparación de datos teóricos y experimentales de fracción mol de cada compuesto para una relación de S/B = 2, y T = 650 °C. Se observa que para todos los compuestos, el modelo sub predice los datos experimentales. Sin embargo para el CO y el CH₄, el modelo coincide con el valor experimental.

La **Figura 5.17** reporta la comparación de datos teórico y experimental de fracción mol de cada compuesto para una relación de S/B = 2.5, y T = 650 °C. Se observa que con excepción del CO, el modelo sub predice a los datos experimentales.

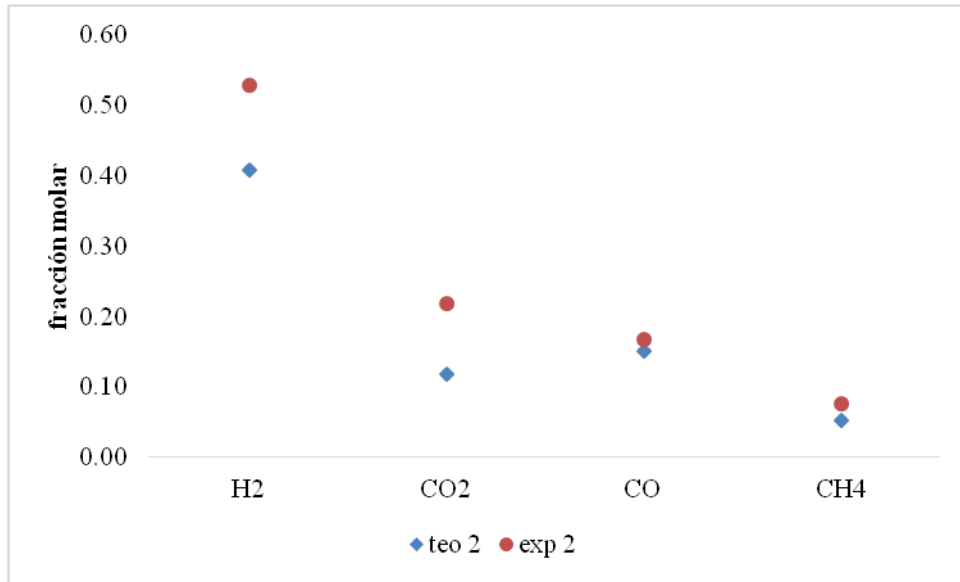


Figura 5.16 Fracción molar contra tipo de compuesto, teórica y experimental a $T = 650$ y $S/B = 2$.

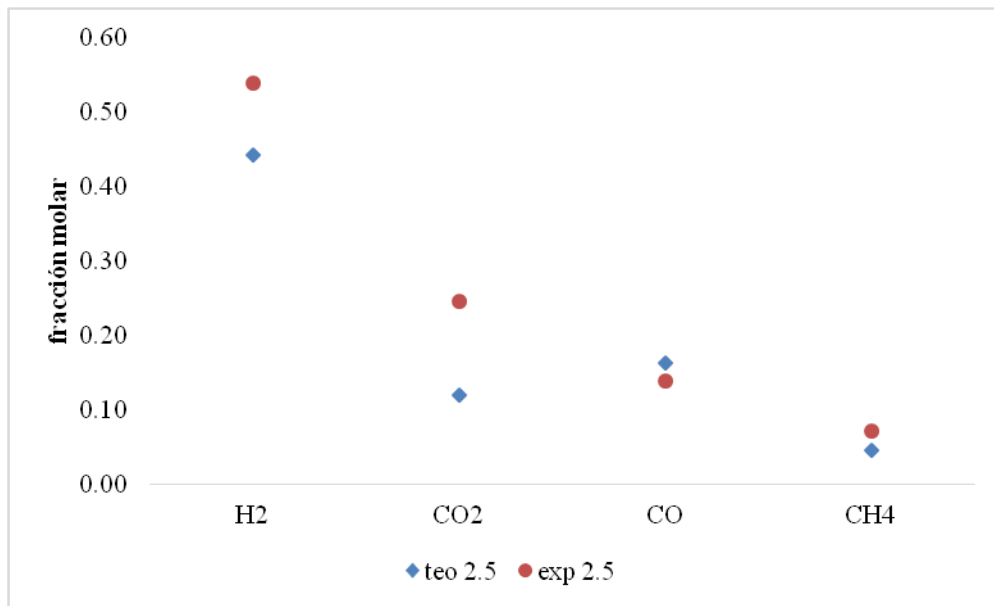


Figura 5.17 Fracción molar contra tipo de compuesto, teórica y experimental a $T = 650$ y $S/B = 2.5$.

De esta forma se aprecia que la producción de compuestos fue afectada por la relación S/B . Para el caso del hidrógeno, el modelo sub predice a los datos experimentales. Los valores experimentales de la fracción mol aumentan con la relación S/B . Para el caso del CO , el modelo sub predice a los datos experimentales. Al aumentar la relación S/B , disminuye la fracción mol experimental.

Para el CO₂, para todos los valores de S/B, el modelo sub predice a los datos experimentales y la fracción mol de CO₂ aumenta con la relación S/B. Para el CH₄, con excepción de S/B = 2.5, el modelo sub predice a los datos experimentales y de nuevo, al incrementar la relación S/B, disminuye la fracción mol del metano.

En base a las observaciones anteriores, se puede concluir que para los compuestos hidrógeno y dióxido de carbono, su fracción mol aumenta con la relación S/B, mientras que para los compuestos monóxido de carbono y metano disminuye.

Debido a que el modelo sub predice a los datos experimentales, es necesario incluir más términos y posiblemente reacciones químicas para describir mejor al sistema reaccionante.

Balances de masa para lignina

De manera semejante al caso de la glucosa, se realizaron los balances de masa total para la lignina y de carbono, usando las mismas ecuaciones y teniendo en cuenta que éstas representan la cantidad de masa inicial que no reaccionó.

Para el caso del carbono:

$$BM C = \frac{m_C \text{ inyectada} - m_C \text{ productos} - m_{\text{coque}}}{m_C \text{ inyectada}} \times 100 \quad (60)$$

Para el balance total

$$BM = \frac{m_{\text{inyectada}} - m_{\text{productos}} - m_{\text{coque}}}{m_{\text{inyectada}}} \times 100 \quad (61)$$

La **Figura 5.18** presenta los balances de carbono y masa total para la gasificación de lignina.

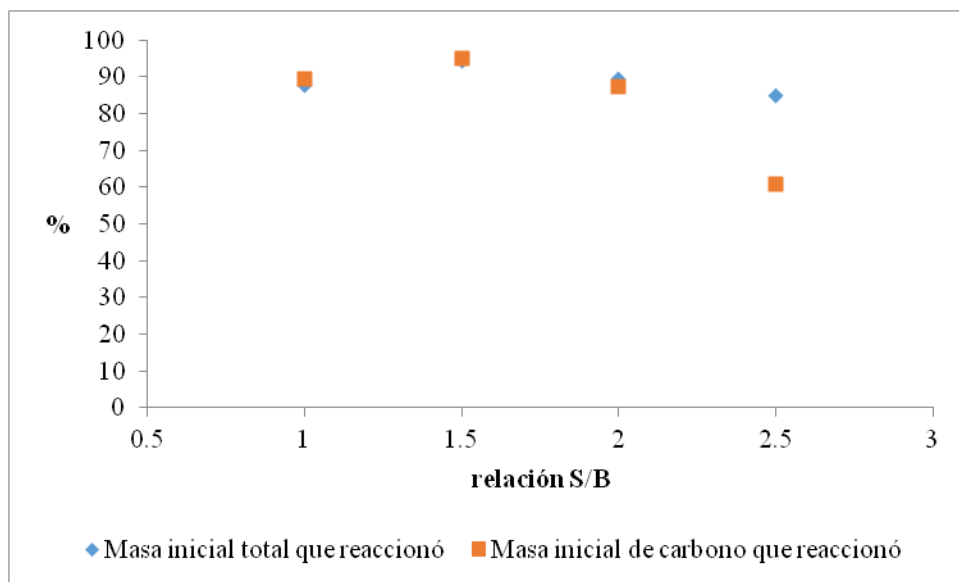


Figura 5.18 Fracción de masa total y de carbono para la gasificación de lignina usando el catalizador 20 % Ni/5 % $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 650 °C, 20 s de reacción, relación Cat/B = 12.5 g/g y variando la relación S/B.

Cada punto en la gráfica representa el porcentaje de masa inicial que reaccionó. Se observa que, con excepción de la relación de S/B de 2.5, los balances de carbono y total prácticamente coinciden. Para el caso S/B = 2.5, el valor es mayor para el caso total que para el carbono.

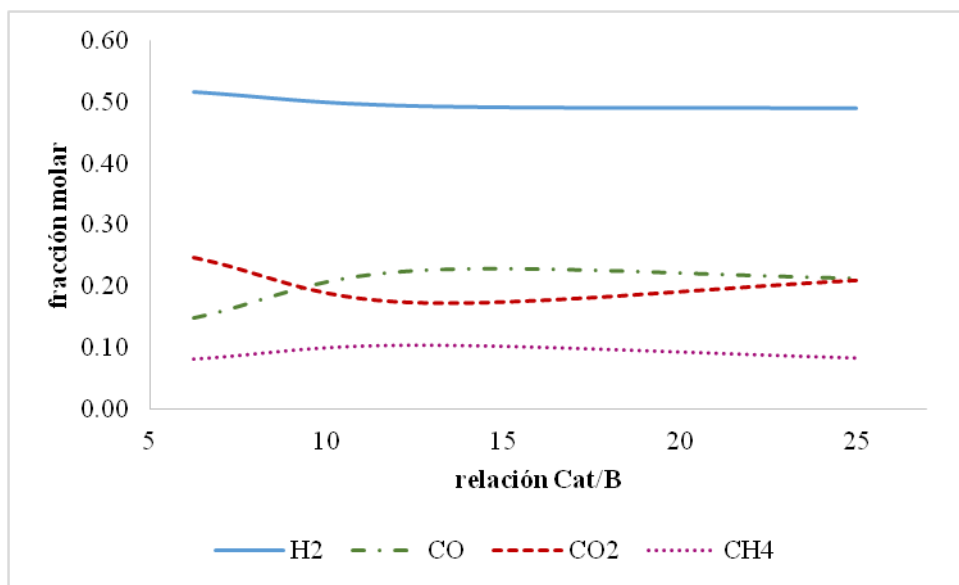


Figura 5.19 Composición del gas producido en la gasificación de 2-metoxi-4-metilfenol variando la relación Cat/B (20 % Ni/5 % $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), y usando una relación S/B de 1.0 g/g, T = 650°C y tiempo de reacción de 20 s.

La **Figura 5.19** muestra los perfiles de la fracción mol de gases permanentes producidos durante la gasificación de 2-metoxi-4-metilfenol usando el catalizador 20 % Ni/5 % La₂O₃/γ-Al₂O₃ para una relación S/B de 1.0 g/g y variando la relación Cat/B de 6.25 g/g, 12.5 g/g y 25 g/g. Se observa que principalmente para los gases CH₄ y H₂, el incremento en la cantidad de catalizador, no afectó sus producciones, aunque el H₂ registra mayores valores que el CH₄.

A pesar de que diferentes cargas de catalizador permiten obtener prácticamente la misma cantidad de hidrógeno, se decidió usar una cantidad mayor a la mínima estudiada para evitar posibles problemas o deficiencias por usar cantidades pequeñas de catalizador. Para el caso del CO y el CO₂, sí se observa alguna modificación al aumentar la cantidad de catalizador de 0.125 g a 0.25 g. A pesar de esto, se puede afirmar que la cantidad de catalizador no tuvo un efecto importante a estas condiciones.

En la **Figura 5.20** se presentan los resultados de la fracción de masa inicial que sí reaccionó y masa de carbono durante las reacciones de gasificación de 2-metoxi-4-metilfenol en función de la relación Cat/B.

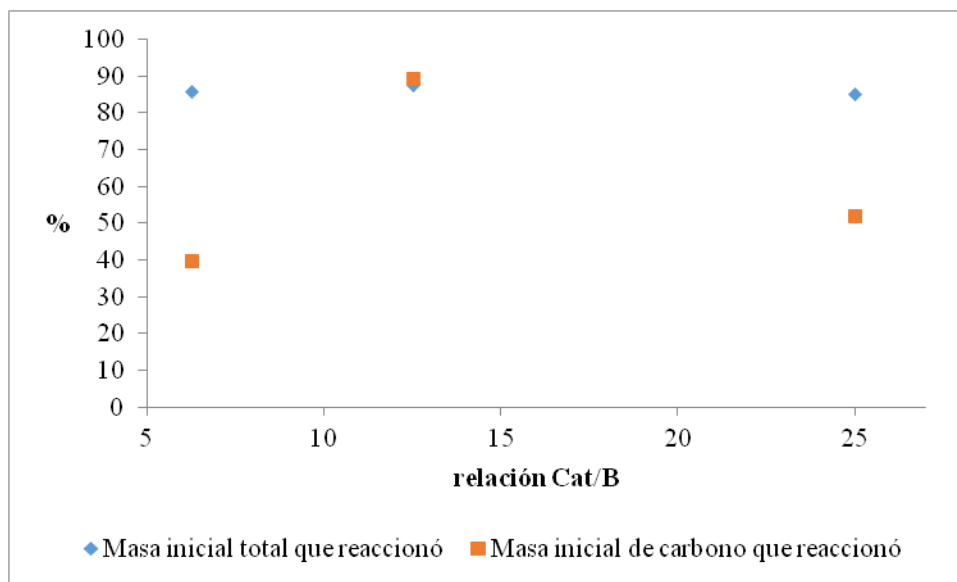


Figura 5.20 Fracción de masa inicial que reaccionó para la gasificación de 2-metoxi-4-metilfenol usando el catalizador 20 % Ni/5 % La₂O₃/γ-Al₂O₃, con relación S/B = 1.0 g/g, T = 650 °C, tiempo de reacción de 20 s y variando la relación Cat/B.

La fracción de masa inicial total que sí reaccionó incluye a los productos que contienen carbono y a los que no lo contienen, tales como hidrógeno, agua, etc. Sin embargo en la fracción de masa inicial de carbono, únicamente se incluyeron los compuestos que contienen carbono, tales como metano, etano, etc. Lo que no se detectó se debe a la posible formación de compuestos de alquitrán, coque u otros compuestos orgánicos no identificados.

5.3 Conclusiones del Capítulo

Los resultados presentados en este capítulo indican que:

Para la glucosa a 600 °C y 650 °C, experimentos térmicos y catalíticos (20 % Ni/5 % La₂O₃/γ-Al₂O₃)

1. La temperatura tiene un efecto pequeño en la fracción mol de hidrógeno, en los experimentos térmicos y una diferencia importante entre el experimento térmico a 650 °C y el catalítico a 650 °C. La relación H₂/CO tiene un comportamiento semejante.
2. La temperatura tiene un pequeño efecto en la producción de los compuestos CO, CO₂ y metano en los experimentos térmicos y el catalizador sí tiene una influencia muy significativa.
3. Los porcentajes de masa total y de carbono que sí reaccionaron, fueron superiores al 90 %, tanto para experimentos térmicos como catalíticos con lignina o glucosa. Posiblemente el porcentaje faltante se debe a compuestos de alquitrán y coque que no fueron detectados.
4. El comportamiento de los perfiles de presión en el reactor y en la caja de vacío son semejantes tanto para los casos térmico y catalítico. En todos los casos, la reacción química se verifica a la presión medida máxima.

Para lignina a 650 °C y catalizador 20 % Ni/5 % La₂O₃/γ-Al₂O₃

1. Al incrementar la relación vapor/biomasa (S/B), se favorece la reacción de gas de síntesis $CO + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO_2$, y de esta forma se incrementan las fracciones mol de hidrógeno y CO₂ y disminuye la del CO. También se efectúa la reacción de

reformado de metano con vapor $CH_4 + H_2O \rightleftharpoons 3H_2 + CO$ y por lo mismo, la fracción mol experimental de metano disminuye al aumentar la relación S/B.

2. Los resultados del modelo termodinámico logran predecir las tendencias de las fracciones molares de la mayoría de los compuestos, pero aún es necesario analizar más las variables que lo afectan, tales como el tipo de reacciones que se efectúan (incluyendo alquitranes), la presión, temperatura y tiempo óptimos para la producción de hidrógeno, cantidad de catalizador, desviaciones de la idealidad del sistema reaccionante, etcétera.
3. Las discrepancias entre la cantidad de biomasa alimentada que reaccionó y los productos detectados se pueden atribuir principalmente a problemas experimentales o de detección de compuestos, tales como alquitranes y coque.

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES GENERALES

Del modelo termodinámico

De acuerdo a los cálculos realizados con el modelo termodinámico, estudiando la temperatura con los valores de 550 °C, 600 °C, 650 °C, 700 °C, 750 °C y 800 °C, la relación vapor/biomasa (S/B) de 0.4 g/g, 0.6 g/g, 0.8 g/g, 1 g/g, 1.5 g/g, 2 g/g y 2.5 g/g. Se puede deducir lo siguiente:

1. Las fracciones molares del hidrógeno y el CO se incrementan con la temperatura, para todas las relaciones vapor/biomasa estudiadas, mientras que las fracciones molares del CO₂ y CH₄ disminuyen y todo esto es congruente con las predicciones de la termodinámica.
2. De acuerdo a la ley de Hess, las reacciones globales de producción de hidrógeno y de CO tienen entalpías positivas por lo mismo son endotérmicas. De acuerdo con la ecuación de van't Hoff las velocidades de estas reacciones químicas se favorecen con la temperatura. Lo anterior es corroborado con los datos experimentales.
3. Las fracciones molares del hidrógeno y el CO₂ se incrementan con la relación vapor/biomasa (S/B), para todas las temperaturas estudiadas, mientras que las fracciones molares del CO y CH₄ disminuyen. y todo esto se atribuye a la verificación de las reacciones de gas de síntesis y reformado de metano con vapor, donde se consumen agua, CO y metano y a su vez, se producen hidrógeno y CO₂, respectivamente.
4. Al incrementar la presión, la fracción mol del hidrógeno disminuye tal como lo predice la termodinámica. Lo anterior indica que, salvo pequeños detalles, el modelo predice adecuadamente las tendencias del comportamiento del sistema reaccionante.

Comparación entre datos experimentales y predicciones del modelo termodinámico

1. Para la gasificación de glucosa, la temperatura tiene un pequeño efecto en la producción de cualquiera de los compuestos H₂, CO, CO₂ y CH₄ en los experimentos térmicos. Sin embargo, al emplear un catalizador se registra una

diferencia muy significativa. Particularmente para el hidrógeno hubo un incremento en su fracción mol.

2. Los porcentajes de masa total y de carbono que sí reaccionaron, fueron superiores al 90 %, tanto para experimentos térmicos como catalíticos con lignina o glucosa. Para la lignina se obtuvieron mejores resultados con respecto a la glucosa. Posiblemente el porcentaje faltante se debe a compuestos de alquitrán y coque que no fueron detectados.
3. El comportamiento de los perfiles de presión en el reactor y en la caja de vacío son semejantes tanto para los casos térmicos como catalíticos. En todos los casos, la reacción química se verifica a la presión medida máxima que generalmente fue 3.4 atm.
4. Para lignina a 650 °C y catalizador 20 % Ni/5 % $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$:
 - a. Al incrementar la relación vapor/biomasa (S/B), se favorece la reacción de gas de síntesis ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}_2$), y de esta forma se incrementan las fracciones mol de hidrógeno y CO_2 y disminuye la del CO. También se efectúa la reacción de reformado de metano con vapor ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{H}_2 + \text{CO}$) y por lo mismo, la fracción mol experimental de metano disminuye al aumentar la relación S/B.
 - b. El incremento en la cantidad de catalizador de 0.125 g a 0.5 g, para los gases CH_4 y H_2 , no afectó sus producciones, aunque el H_2 registra mayores valores que el CH_4 . Para el caso del CO y el CO_2 , sí se observa alguna modificación. A pesar de esto, se puede afirmar que la cantidad de catalizador no tuvo un efecto importante y lo conveniente es usar la cantidad más pequeña posible, en este caso 0.125 g o ligeramente mayor.
 - c. Los resultados del modelo termodinámico logran predecir las tendencias de las fracciones molares de la mayoría de los compuestos y siempre son inferiores a los datos experimentales. Por lo anterior, aún es necesario analizar más las variables que lo afectan, tales como el tipo de reacciones que se efectúan (incluyendo alquitranes), los valores óptimos de presión, temperatura y tiempo para la producción de hidrógeno, cantidad de catalizador, desviaciones de la idealidad del sistema reaccionante, etcétera.

Se considera que esta tesis ha contribuido al conocimiento científico y tecnológico para la producción de hidrógeno debido a que, se ha usado un reactor llamado CREC Riser Simulator que permite obtener información adecuada para validar modelos cinéticos y termodinámicos. Concretamente, se ha continuado con el trabajo de investigación que se realiza en la UAZ en colaboración con el Centro de Investigación CREC de Canadá, en la medida que se mejoró el modelo termodinámico y sus resultados se compararon con información experimental obtenida con un nuevo catalizador, en un rango amplio de valores de la relación vapor/biomasa. Todo esto es una contribución significativa a la explicación científica del proceso de gasificación de lignina y glucosa.

El objetivo final de esta línea de investigación es disponer de una técnica para obtener energía de material de residuo que podría ser basura orgánica. Con esto se pueden resolver dos problemas simultáneamente: la limpieza del medio ambiente y la producción de energía.

TRABAJO A FUTURO

1. Como resultado de este trabajo se puede apreciar un comportamiento complicado del sistema reaccionante que permite la producción de los diversos compuestos, por lo que es necesario proponer un esquema de reacciones más preciso con respecto al planteado en esta tesis.
2. Es necesario estudiar el efecto del tiempo de reacción ya que, si la configuración del reactor y las condiciones de trabajo lo permiten, puede ser posible alcanzar el equilibrio y conseguir una mejor predicción del modelo.
3. Se propone estudiar otro tipo de catalizadores que incluyan promotores tales como lantano, cerio, etc., con diferentes cargas.
4. Realizar un estudio termodinámico de este proceso de reacción usando ecuaciones de estado diferentes a la de gas ideal y coeficientes de fugacidad diferentes a la unidad, ya que, la mezcla gaseosa podría tener un comportamiento distinto al ideal pues el reactor se encuentra cercano a las 5 atmósferas
5. Continuar con el análisis para entender las diferencias observadas entre las predicciones del modelo y los datos experimentales. Es necesario cuantificar el coque y los alquitranes, incrementar el tiempo de reacción a 30 s, usar otro tipo de gases como atmósfera en el reactor tales como CO_2 , Ar, N_2 , entre otros.
6. Es necesario realizar experimentos a otras temperaturas para obtener energías de activación y constantes de reacción que permitan proponer un modelo cinético del sistema reaccionante.
7. Proponer mecanismos de reacción, determinar pasos controlantes, etc.

REFERENCIAS

- [1] S. K. Sansaniwal, K. Pal, M. A. Rosen, and S. K. Tyagi, “Recent advances in the development of biomass gasification technology: A comprehensive review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 72, pp. 363–384, Mayo 2017.
- [2] F. Bilgili, E. Koçak, Ü. Bulut, and S. Kuşkaya, “Can biomass energy be an efficient policy tool for sustainable development?” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 71, pp. 830–845, Mayo 2017.
- [3] S. N. Reddy, S. Nanda, A. K. Dalai, and J. A. Kozinski, “Supercritical water gasification of biomass for hydrogen production,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 39, no. 13, pp. 6912–6926, Abril 2014.
- [4] I. Dincer, “Green methods for hydrogen production,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 37, no. 2, pp. 1954–1971, Enero 2012.
- [5] G. G. Jankes, M. R. Trninic, M. S. Stamenic, T. S. Sinovic, N. D. Tanasic, J. M. Labus, “Biomass Gasification with CHP Production. A review of the State-of-the-Art Technology and Near Future Perspectives” *Thermal Science*, Vol 16, Suppl. 1, pp- S115-S130, 2012.
- [6] M. J. Valencia-Botero and C. A. Cardona-Alzate, “Análisis del ciclo de vida para la producción de hidrógeno como combustible del futuro. (Spanish),” *Life Cycle Anal. Hydrog. Prod. Future Fuel Engl.*, vol. 25, no. 2, pp. 165–179, Mayo 2013.
- [7] S. Yilmaz, H. Selim, “A review on the methods for biomass to energy conversion systems design”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol 25, pp. 420-430, 2013.
- [8] “Hydrogen - the fuel of the future,” *Chem. Bus.*, vol. 27, no. 9, pp. 32–34, Septiembre 2013.
- [9] “Hydrogen generation using sunlight,” *Chem. Bus.*, vol. 27, no. 9, pp. 7–7, Septiembre 2013.
- [10] L. Singh, Z. A. Wahid, “Methods for Enhancing Bio-Hydrogen Production From Biological Process: A Review”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol 21, pp. 70-80, 2015.
- [11] S. Sharma, S. K. Ghoshal, “Hydrogen the Future Transportation Fuel: From Production to Applications”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol 43, pp. 1151-1158, 2015.
- [12] Energy Efficiency and Renewable Energy, U. S. Department of Energy, “hydrogenandfuelcells.energy.gov”

- [13] E. Centinkaya, I. Dincer, G. F. Naterer, “Life Cycle Assessment of Various Hydrogen Production Methods” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol 37, pp. 2071-2080, 2012.
- [14] P. Parthasarathy and K. S. Narayanan, “Hydrogen production from steam gasification of biomass: Influence of process parameters on hydrogen yield – A review,” *Renew. Energy*, vol. 66, pp. 570–579, Junio 2014.
- [15] A. Ozbilen, I. Dincer, M. A. Rosen, “Comparative Environmental Impact and Efficiency Assessments of Selected Hydrogen Production Methods” *Environmental Impact Assessment Review*, vol 40, pp- 1-9, 2013.
- [16] M. Dudyński, J. C. van Dyk, K. Kwiatkowski, and M. Sosnowska, “Biomass gasification: Influence of torrefaction on syngas production and tar formation,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 131, pp. 203–212, Marzo 2015.
- [17] L. Cutz, P. Haro, D. Santana, F. Johnsson, “Assessment of biomass energy sources and technologies: The case of Central America”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol 58, pp. 1411-1431, 2016.
- [18] T. A. Nickerson, B. J. Hathaway, T. M. Smith, J. H. Davidson, “Economic Assessment of Solar and Conventional Biomass Gasification Technologies: Financial and Policy Implications Under Feedstock and Product Gas Price Uncertainty”, *Biomass and Bioenergy*, vol 74, pp. 47-57, 2015.
- [19] C. Fushimi, S. Katayama, A. Tsutsumi, “Elucidation of Interaction Among Cellulose, Lignin and Xylan During Tar and Gas Evolution in Steam Gasification”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol 86, pp- 82-89, 2009.
- [20] T. Cheng, J. Wu, J. Zhang, J. Wu, Li. Sun, “Gasification Kinetic Analysis of the three pseudocomponents of biomass-cellulose, semicellulose and lignin”, *Bioresour. Technol.*, vol 153, pp- 223-229, 2014.
- [21] L. Prasad, P. M. V. Subbarao, J. P. Subrahmanyam, “Experimental Investigation on Gasification Characteristic of High Lignin Biomass”, *Renewable Energy*, vol 80, pp- 415-423, 2015.
- [22] T. Furusawa, “Hydrogen production from the gasification of lignin with nickel catalysts in supercritical water,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 32, no. 6, pp. 699–704, Mayo 2007.
- [23] F. M. Guangul, S. A. Sulaiman, V. R. Raghvan, “Gasification and Effect of Gasifying Temperature on Syngas Quality and Tar Generation: A Short Review”, *The 4th*

International Meeting of Advances in Thermofluids, AIP Conf. Proc. 1440, pp. 491-498, 2012.

[24] J. I. Mazumder, “Steam Gasification of Biomass Surrogates: Catalyst Development and Kinetic Modelling” (*Tesis doctoral*), University of Western Ontario, Ontario, Canadá, 2014.

[25] Y. Shen, K. Yoshikawa, “Recent Progresses in Catalytic Tar Elimination During Biomass Gasification or Pyrolysis- A Review” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol 21, pp. 371-392, 2013.

[26] D. Li, M. Tamura, Y. Nakagawa, and K. Tomishige, “Metal catalysts for steam reforming of tar derived from the gasification of lignocellulosic biomass,” *Bioresour. Technol.*, vol. 178, pp. 53–64, Febrero 2015.

[27] T. Song, J. Wu, L. Shen, and J. Xiao, “Experimental investigation on hydrogen production from biomass gasification in interconnected fluidized beds,” *Biomass Bioenergy*, vol. 36, pp. 258–267, Enero 2012.

[28] Fremaux, S.-M. Beheshti, H. Ghassemi, and R. Shahsavan-Markadeh, “An experimental study on hydrogen-rich gas production via steam gasification of biomass in a research-scale fluidized bed,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 91, pp. 427–432, Febrero 2015.

[29] A. Abuadala, I- Dincer, G. F. Naterer, “Exergy Analysis of Hydrogen Production From Biomass Gasification”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol 35, pp. 4981-4990, 2010.

[30] N. H. Florin and A. T. Harris, “Hydrogen production from biomass coupled with carbon dioxide capture: The implications of thermodynamic equilibrium,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 32, no. 17, pp. 4119–4134, Diciembre 2007.

[31] J. Udomsirichakorn, P. Basu, P. Abdul Salam, and B. Acharya, “CaO-based chemical looping gasification of biomass for hydrogen-enriched gas production with in situ CO₂ capture and tar reduction,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 127, pp. 7–12, Noviembre 2014.

[32] B. Hejazi, J.R. Grace, X. Bi and A. Mahecha-Botero, “Steam gasification of biomass coupled with lime-based CO₂ capture in a dual fluidized bed reactor: A modeling study” *Fuel* vol 117, pp. 1256-1266, Junio 2014.

[33] P. Chaiwatanodom, S. Vivanpatarakij, S. Assabumrungrat, “Thermodynamic Analysis of Biomass Gasification with CO₂ Recycle for Synthesis Gas Production”, *Applied Energy*, vol 114, pp. 10-17, 2014.

- [34] U. Arena, F. Di Gregorio, M. Santonastasi, “A tecno-economic comparison between two designs configuration for small scale, biomass-to-energy gasification based system”, *Chemical Engineering Journal*, vol 162, pp. 580-590, Agosto 2010.
- [35] B. Liao, L. Guo, Y. Lu, and X. Zhang, “Solar receiver/reactor for hydrogen production with biomass gasification in supercritical water,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 38, no. 29, pp. 13038–13044, Septiembre 2013.
- [36] S. Li, Y. Lu, L. Guo, and X. Zhang, “Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water with bimetallic Ni–M/ γ Al₂O₃ catalysts (M = Cu, Co and Sn),” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 36, no. 22, pp. 14391–14400, Noviembre 2011.
- [37] Q. Xie *et al.*, “Fast microwave-assisted catalytic gasification of biomass for syngas production and tar removal,” *Bioresour. Technol.*, vol. 156, pp. 291–296, Marzo 2014.
- [38] G. Diaz, N. Sharma, E. Leal-Quiros, and A. Munoz-Hernandez, “Enhanced hydrogen production using steam plasma processing of biomass: Experimental apparatus and procedure,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 40, no. 5, pp. 2091–2098, Febrero 2015.
- [39] S. Su, Y. Chi, R. Chang, R. Hu, N. Li, “Analysis of the catalytic steam gasification mechanism of biomass”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol 40, pp. 935-940, 2014.
- [40] E. Salaices, B. Serrano and H. de Lasa, “Biomass Catalytic Steam Gasification Thermodynamics Analysis and Reaction Experiments in a CREC Riser Simulator” *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 49, pp. 6834-6844, 2010.
- [41] E. Salaices, B. Serrano and H. de Lasa, “Steam Gasification of a Cellulose Surrogate over a Fluidizable Ni/ α -Alumina Catalyst: A Kinetic Model”, *AIChE Journal*, vol 0, pp. 1-12, 2011.
- [42] J. Mazumder and H. de Lasa, “Fluidizable Ni/La₂O₃- γ Al₂O₃ catalyst for steam gasification of a cellulosic biomass surrogate,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 160–161, pp. 67–79, Noviembre 2014.
- [43] J. Mazumder and H. I. de Lasa, “Ni catalysts for steam gasification of biomass: Effect of La₂O₃ loading,” *Catal. Today*, vol. 237, pp. 100–110, Noviembre 2014.
- [44] H.I. de Lasa, Riser simulator, in: US Patent 5102628, 1992.

APÉNDICE I

El procedimiento para la realización de experimentos en el Reactor RISER Simulator es como sigue:

- Se programa la temperatura de la caja de vacío a 195 °C
- Cargar contenedor del reactor con el catalizador (si es necesario) y cerrar el reactor.
- Se verifica que el gas acarreador sea el correcto. Se revisa que no existan fugas en las líneas de transporte de gases.
- Se programa a la temperatura de trabajo, las partes inferior y superior del reactor.
- Una vez que se alcanzan las temperaturas programadas, se realiza una prueba de fugas en el reactor:
 - El reactor debe estar en posición OPEN, LOAD y VENT.
 - Se activa el botón ARGON y se aumenta la presión del sistema hasta 24 psi aproximadamente.
 - Luego, desactivar VENT, desactivar ARGON y cerrar reactor con CLOSED. La presión del reactor, debe mantenerse o bien caer 0.001 psi en dos segundos.
 - Activar OPEN para abrir reactor y activar VENT para evacuar el gas.
- Si la prueba de fugas es aceptable, se establecen las presiones en la caja de vacío y en el reactor.
 - Activar ARGON y esperar a que la presión del sistema llegue a 18 psi. Deben estar activados OPEN, LOAD y VENT.
 - Desactivar ARGON, esperar que la presión del reactor baje a 14.65 psi (1 atm)
 - Cerrar reactor activando CLOSED y desactivar VENT
 - Bajar la presión en la caja de vacío, se activa VACUUM, se abren las dos válvulas manuales de la línea de gases y se enciende la bomba de vacío. Esperar que la presión llegue a 3 psi.
 - Apagar bomba, cerrar válvulas y desactivar VACUUM.
- Si la muestra a gasificar es líquida, cargar la jeringa y colocarla en el dispositivo de inyección.

- Verificar que el programa Personal DaqView esté configurado para guardar los datos de presión del experimento:
 - Entrar en el icono de *Channel Configuration* y revisar que los canales reactor y vacuum estén en posición ON, al poner *play* las medidas de presión deben ser las mismas que marcan los controladores de presión del reactor, poner *stop*.
 - Entrar al icono de *Configure Data Destination* elegir la carpeta donde se guardarán los datos y escribir el nombre del experimento.
- Cuando todo está listo, se activa el rotor e inmediatamente se activa el icono de *Arm Tigger for Disk Recording* (que comienza a guardar datos de presión), se espera a que el rotor alcance las revoluciones por minuto programadas.
- Se realiza la inyección y se espera a que el tiempo de reacción programado termine, en ese momento el reactor RISER automáticamente activa OPEN (se debe estar pendiente de la presión máxima que se muestra para el reactor) y las presiones de la caja de vacío y del reactor se igualan, indicando que los gases (productos y reactivos) han pasado a la caja de vacío.
- Se activa CLOSED para cerrar el reactor y se registran las presiones del reactor y la caja de vacío a las que se igualan.
- Se pone STOP para apagar el rotor
- Se presiona *play* en el programa Personal DaqView (para terminar de grabar los datos de presión)
- Se activa MIX (en la caja de vacío) las veces necesarias
- Se toma una muestra del puerto de la caja de vacío con la jeringa adecuada para gc y se procede con el análisis en el cromatógrafo de gases.
- Se activa OPEN.
- Se activa ARGON.
- Se activa VENT, para evacuar y limpiar el reactor.
- Si ha sido el último experimento, se baja la temperatura del reactor.

APÉNDICE II

En esta sección se muestra el método matricial usado para encontrar las reacciones independientes.

Teniendo las ocho reacciones consideradas en la gasificación de biomasa

Nombre de la reacción	Ecuación química	
Reacción de gas de síntesis	$CO + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO_2$	(a)
Reformado de metano con vapor	$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons 3H_2 + CO$	(b)
Reformado de metano en seco	$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2H_2 + 2CO$	(c)
Reacción heterogénea de gas de síntesis	$C + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO$	(d)
Equilibrio Boudouard	$C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$	(e)
Formación de metano	$C + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4$	(f)
Etileno	$4H_2 + 2CO \rightleftharpoons C_2H_4 + 2H_2O$	(g)
Etano	$5H_2 + 2CO \rightleftharpoons C_2H_6 + 2H_2O$	(h)

Se hace un reacomodo matricial de la forma

	CO	H ₂ O	H ₂	CO ₂	CH ₄	C	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆
a	-1	-1	1	1	0	0	0	0
b	1	-1	3	0	0	-1	0	0
c	2	0	2	-1	0	-1	0	0
d	1	-1	1	0	-1	0	0	0
e	2	0	0	-1	-1	0	0	0
f	0	0	-2	0	-1	1	0	0
g	-2	2	-4	0	0	0	1	0
h	-2	2	-5	0	0	0	0	1

$$\begin{bmatrix} -1 & -1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 3 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 2 & -1 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 0 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ -2 & 2 & -4 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ -2 & 2 & -5 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Primero, se multiplica la primera fila por (-1)

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 3 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 2 & -1 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 0 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ -2 & 2 & -4 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ -2 & 2 & -5 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Tomar la primera fila como pivote: multiplicar la fila 1 por (-1) y sumar a la fila 2; multiplicar la fila 1 por (-2) y sumar a la fila 3; multiplicar la fila 1 por (-1) y sumar a la fila 4; multiplicar la fila 1 por (-2) y sumar a la fila 5; la fila 6 queda igual; multiplicar la fila 1 por (2) y sumar a la fila 7; multiplicar la fila 1 por (2) y sumar a la fila (8).

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 4 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 4 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 2 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 2 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 4 & -6 & -2 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 4 & -7 & -2 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Dividir la fila 2 entre (-2).

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 4 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 2 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 2 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 4 & -6 & -2 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 4 & -7 & -2 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Tomar como pivote la segunda fila: multiplicar la primera fila por (2) y sumar a la fila 3; multiplicar la fila 2 por (2) y sumar a la fila 4; multiplicar la fila 2 por (2) y sumar a la fila 5; la fila 6 queda igual; multiplicar la fila 2 por (-4) y sumar a la fila 7; multiplicar la fila 2 por (-4) y sumar a la fila 8.

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & -2 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & -2 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Intercambiar columnas 3 y 4

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -\frac{1}{2} & -2 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -2 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -2 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -2 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & -2 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -2 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Dividir la fila 4 entre (-2)

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -\frac{1}{2} & -2 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -2 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -2 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & -2 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -2 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Tomar la fila 4 como pivote: multiplicar la fila 4 por (2) y sumar a la fila 5; multiplicar la fila 4 por (2) y sumar a la fila 6; multiplicar la fila 4 por (-2) y sumar a la fila 7; multiplicar la fila 4 por (-1) y sumar a la fila 8.

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -\frac{1}{2} & -2 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{3}{2} & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Intercambiar filas 7 y 5

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -\frac{1}{2} & -2 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{3}{2} & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Multiplicar fila 5 por (-1)

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -\frac{1}{2} & -2 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{3}{2} & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Intercambiar filas 8 y 6

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -\frac{1}{2} & -2 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{3}{2} & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Tomar fila 5 como pivote: multiplicar fila 5 por (1/2) y sumar a la fila 6

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -\frac{1}{2} & -2 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & -\frac{1}{2} & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Multiplicar fila 6 por (-1)

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -\frac{1}{2} & -2 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & \frac{1}{2} & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

El resultado es una diagonal con cinco números no nulos, lo que representa el número de ecuaciones independientes, tomando en cuenta el orden original de las filas y relacionándolas con las reacciones químicas correspondientes, se tiene que

$$\begin{bmatrix} a & 1 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ b & 0 & 1 & -\frac{1}{2} & -2 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ c & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 & 0 & 1 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ g & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & -1 & 0 \\ h & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & \frac{1}{2} & -1 \\ e & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ f & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Por lo tanto las cinco reacciones químicas independientes son las ecuaciones *a*, *b*, *d*, *g* y *h*, que son las filas que tienen números no nulos en la diagonal principal de la matriz.

Nombre de la reacción	Ecuación química
Reacción de gas de síntesis	$CO + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO_2$ (a)
Reformado de metano con vapor	$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons 3H_2 + CO$ (b)
Reacción heterogénea de gas de síntesis	$C + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO$ (d)
Etileno	$4H_2 + 2CO \rightleftharpoons C_2H_4 + 2H_2O$ (g)
Etano	$5H_2 + 2CO \rightleftharpoons C_2H_6 + 2H_2O$ (h)

APÉNDICE III

Para resolver el sistema de ecuaciones no lineales, se propusieron valores iniciales de $\beta, \gamma, \Omega, \varepsilon$ y η de acuerdo a:

El valor mínimo permitido para β , para un valor de γ , es cuando el límite de $K_{WGS} \rightarrow 0$, es decir

$$\lim_{\rightarrow 0} K_{WGS} = \frac{\alpha\gamma}{\beta\psi} = \frac{\left(\frac{1}{2}y - 2x - z + 3\beta + 4\gamma + 2\Omega + 2\varepsilon + \eta\right)\gamma}{\beta(z + \omega - \beta - 2\gamma)}$$

$$\alpha > 0$$

$$\left(\frac{1}{2}y - 2x - z + 3\beta_{min} + 4\gamma + 2\Omega + 2\varepsilon + \eta\right) > 0$$

Despejando β_{min}

$$\beta_{min} > \frac{1}{3} \left[2x + z - \frac{1}{2}y - 4\gamma - 2\Omega - 2\varepsilon - \eta \right]$$

Del mismo modo, el valor máximo permitido para β , para un valor de γ , es cuando el límite de $K_{WGS} \rightarrow \infty$, es decir

$$\lim_{\rightarrow \infty} K_{WGS} = \frac{\alpha\gamma}{\beta\psi} = \frac{\left(\frac{1}{2}y - 2x - z + 3\beta + 4\gamma + 2\Omega + 2\varepsilon + \eta\right)\gamma}{\beta(z + \omega - \beta - 2\gamma)}$$

$$\psi > 0$$

$$(z + \omega - \beta_{max} - 2\gamma) > 0$$

Despejando β_{max}

$$(z + \omega - 2\gamma) > \beta_{max}$$

Para asegurar que para un valor de γ dado, $\beta_{max} > \beta_{min}$, debe satisfacerse la igualdad

$$\beta_{max} > \beta_{min}$$

$$(z + \omega - 2\gamma_{max}) > \frac{1}{3} \left[2x + z - \frac{1}{2}y - 4\gamma_{max} - 2\Omega - 2\varepsilon - \eta \right]$$

Despejando γ_{max}

$$\gamma_{max} > -\frac{3}{2} \left[\frac{2}{3}x - \frac{2}{3}z - \frac{1}{6}y - \omega - \frac{2}{3}\Omega - \frac{2}{3}\varepsilon - \frac{1}{3}\eta \right]$$

Luego, las cinco ecuaciones se escribieron de la forma

$$f(\beta) = \alpha\gamma - K_{WGS}\beta\psi$$

A continuación, se muestra el programa usado en Polymath para la resolución del sistema de cinco ecuaciones con cinco incógnitas.

f(beta) = -(Kwgs * (beta * tri)) + (alfa * gama)	vib = x - beta - gama - omega - 2 * epsilon - 2 * eta
beta(0) = 4e-4	tri = z + w - beta - 2 * gama
f(gama) = -(Kch4 * (vib * tri * (denom ^ 2))) + ((alfa ^ 3) * (beta) * (P ^ 2))	denom = 0.5 * y - x + w + 2 * beta + 2 * gama + 2 * omega + epsilon
gama(0) = 2e-4	w = 4.72E-04
f(omega) = -(Khwgs * (tri * denom)) + (alfa * beta * P)	x = 1.04E-03
omega(0) = 6e-4	y = 1.31E-03
f(epsilon) = -(Kc2h4 * ((alfa ^ 4) * (beta ^ 2))) + ((epsilon * (tri ^ 2) * (denom ^ 3)) * (P ^ (-3)))	z = 2.61E-04
epsilon(0) = 2e-7	P = 3.4
f(eta) = -(Kc2h6 * ((alfa ^ 5) * (beta ^ 2))) + ((eta * (tri ^ 2) * (denom ^ 4)) * (P ^ (-4)))	Kwgs = 1.928
eta(0) = 2e-6	Kch4 = 2.606
	Khwgs = 1.330
	Kc2h4 = 1.02839E-06
	Kc2h6 = 1.32245E-05
alfa = 0.5 * y - 2 * x - z + 3 * beta + 4 * gama + 2 * omega + 2 * epsilon + eta	

Este sistema de ecuaciones se resolvió para cada temperatura y cada relación de S/B.