



Universidad Autónoma de Zacatecas
"Francisco García Salinas"
Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica
Maestría en Ciencias de la Ingeniería



"Producción de hidrógeno a través de la gasificación de glucosa usando catalizadores de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con Ni, Ce y La e interpretación de resultados usando un modelo No-estequiométrico".

Tesis

Para obtener el grado de:

Maestro en Ciencias de la Ingeniería

Presenta:

I.Q Ivan Cruz Reyes

Asesor:

Dr. en C. Benito Serrano Rosales.

Diciembre 2018

Dedicatoria.

Quiero dedicar esta tesis a mis padres, porque ellos han dado razón a mi vida, con sus consejos, su apoyo incondicional y su paciencia, todo lo que soy es gracias a ellos.

Agradecimientos.

Agradezco a Dios por haberme permitido llegar hasta este punto y haberme dado salud para lograr mis objetivos.

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

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.

A mi asesor de tesis el Dr. Benito Serrano Rosales, quien confió en mi apoyándome y compartiendo su conocimiento para poder participar en este proyecto de investigación.

Un agradecimiento especial para quienes forman parte del Jurado: Dr. Leo Alvarado Perea, Dr. Gustavo Ríos Moreno, Dr. Jesús Manuel Rivas Martínez y al M. en C. Alfonso Talavera López.

A mis amigos y compañeros de trabajo del laboratorio de electroquímica a los cuales agradezco su apoyo y su amistad.

Al equipo de trabajo del Laboratorio de Ingeniería de las Reacciones Químicas, Gibran, Adriana y Alan por su apoyo, enseñanzas y asesoramiento.

A mis papás quienes siempre me han ofrecido su apoyo, enseñanzas y ánimo, para poder salir adelante.

Resumen

La situación energética y medio ambiental hace que la generación de energía mediante sistemas basados en energías renovables tome cada vez mayor relevancia. Dentro de las distintas energías alternas la biomasa es una gran opción, ya que es considerada un recurso renovable debido a su bajo contenido de azufre y emisiones de CO_2 . De los diferentes procesos que son utilizados para la conversión de biomasa, su gasificación para producir hidrógeno se realiza con un balance cero de carbono. El hidrógeno es un vector energético cuya combustión es limpia, además de que tiene un elevado poder calorífico debido a que su densidad energética es la más grande de todos los combustibles.

Por esto se deben sintetizar catalizadores que maximicen la cantidad de hidrógeno producido, los catalizadores basados en níquel son más activos por lo que resultan efectivos en la producción de hidrógeno, mientras que incrementan la relación H_2/CO_2 lo que mejora la calidad del gas de síntesis.

En este trabajo se sintetizaron catalizadores de níquel soportado sobre gama alúmina ($5\%Ni/\gamma-Al_2O_3$), níquel y promotores de cerio y lantano soportados sobre gama alúmina ($5\%Ni-X\%La/\gamma Al_2O_3$ y $5\%Ni-X\%Ce/\gamma Al_2O_3$, donde $X=0.5, 1$ y 2%), los cuales se caracterizaron con las técnicas de difracción de rayos X, absorción atómica, determinación de área superficial por BET, distribución de tamaño de partícula y microscopia de barrido electrónico.

Estos materiales se probaron en el reactor CREC-Riser Simulator. Se estudio el efecto de las variables tiempo de reacción de 5,10,20,30 y 40s, relación vapor biomasa de 0.5 1 y 1.5, carga del promotor cerio o lantano para ambos con los valores 0.5, 1 y 2% en peso, manteniendo constante la carga del níquel de 5% y el pH de síntesis de los catalizadores con promotor de 1 y 4. Los resultados indican una disminución del área superficial de los catalizadores impregnados con metales ($114-130 m^2/g$) con respecto al área del soporte gama alúmina ($197 m^2/g$), con respecto a los experimentos térmicos o no catalíticos, el uso del catalizador con níquel ($5\%Ni/\gamma-Al_2O_3$) permitió obtener incrementos de 30% y 36%, en las fracciones mol de H_2 y CO_2 respectivamente. Con respecto a los resultados con níquel, la adición del promotor de lantano permitió obtener, en el mejor de los casos ($5\%Ni-2La/\gamma-Al_2O_3-pH1$) un incremento del 9% en la fracción mol de H_2 , lo que indica el efecto positivo de la presencia del lantano.

Por otra parte, cuando se hicieron varias inyecciones sin que se regeneraran los catalizadores de cerio y lantano se obtuvieron resultados semejantes, lo que indica que estos promotores no tienen mucha influencia en la estabilidad del catalizador, ya que no se desactivaron. El uso de este tipo de catalizadores sin regenerar puede significar una gran promesa tecnológica ya que evitan los gastos de oxidación y de reducción.

El efecto de las variables tiempo de reacción y relación vapor biomasa (S/B), en la relación de H_2/CH_4 indica que la mayor producción de H_2 se obtiene con 30 segundos de reacción y S/B=1.

Para interpretar los resultados se usó un modelo no-estequiométrico. Se ejecutó con el software Aspen Plus el cual consistió en un reactor de rendimiento (RYIELD) unido en serie a un reactor de equilibrio (RGIBBS). La comparación de los resultados del modelo con los datos experimentales indico que el modelo describe correctamente las tendencias de los perfiles de fracción mol de los diversos compuestos con la temperatura, para las relaciones S/B=1 y 1.5.

La propuesta de modelos termodinámicos permite interpretar los resultados experimentales y generar las bases de diseño de un reactor para gasificación de biomasa.

Índice

Resumen	iv
Capítulo I. Introducción	1
Hidrógeno.....	1
Biomasa.....	2
Pirólisis.....	3
Gasificación de biomasa.....	3
<i>Condiciones de operación de los gasificadores</i>	4
<i>Tipos de gasificadores</i>	6
<i>Gasificadores de lecho fijo</i>	7
<i>Gasificadores de lecho fluidizado</i>	8
<i>Catalizadores para la gasificación de biomasa</i>	9
Termodinámica de la gasificación de biomasa.....	10
<i>Modelos para la gasificación de biomasa</i>	11
<i>Características de los modelos de equilibrio</i>	11
Hipótesis de la tesis.....	13
Objetivos de la tesis.....	13
<i>Objetivo general</i>	13
<i>Objetivos específicos</i>	13
Capítulo II. Revisión de Literatura	14
Catalizadores basados en dolomita.....	14
Catalizadores basados en metales alcalinos.....	15
Catalizadores a base de níquel.....	15
Catalizadores de níquel promovidos con metales nobles.....	16
Modelos de equilibrio termodinámico.....	17
Investigaciones realizadas en el CREC-UWO.....	18
Capítulo III. Metodología Experimental	21
Preparación de los catalizadores.....	21
<i>Reducción de los catalizadores</i>	22
Caracterización de los catalizadores.....	22
<i>Tamaño de partícula</i>	23
<i>Determinación del área superficial (BET)</i>	23
<i>Microscopia de barrido electrónico (SEM)</i>	23
<i>Difracción de rayos X</i>	23
<i>Absorción atómica</i>	24
Experimentos en el Reactor CREC Riser Simulator.....	24
<i>Reactor CREC Riser Simulator</i>	24
<i>Experimentos de gasificación de glucosa</i>	26
Análisis de muestras en el cromatógrafo de gases.....	29

Capítulo IV. Modelo Termodinámico	32
Ecuación de estado	32
Simulación de la biomasa	33
Minimización de la energía libre de Gibbs.....	34
Consideraciones termodinámicas del modelo	35
Capítulo V. Discusión de Resultados	36
Caracterización de los catalizadores.....	36
<i>Distribución del Tamaño de Partícula (PSD)</i>	36
<i>Determinación del área superficial (BET)</i>	36
<i>Microscopia de Barrido Electrónico (SEM)</i>	37
<i>Difracción de Rayos X (XRD)</i>	37
<i>Absorción Atómica</i>	38
Composición de los productos de la gasificación.....	39
<i>Catalizadores con Ni-La</i>	39
<i>Catalizadores con Ni-Ce</i>	42
Estudio de estabilidad de los catalizadores	44
<i>Catalizadores de níquel</i>	45
<i>Catalizadores de níquel 2% La</i>	46
<i>Catalizadores de níquel 2%Ce</i>	48
Efecto del tiempo de reacción y la relación vapor/biomasa	49
Modelo de equilibrio termodinámico	50
<i>Efecto de la temperatura</i>	52
Capítulo VI. Conclusiones	54
Trabajo a futuro	56
Referencias	57
Apéndice I	64
Apéndice II-A	65
Apéndice II-B	76
Apéndice III	83

Índice de figuras

Figura 1. Gasificador de corriente ascendente.	7
Figura 2. Gasificador de corriente descendente.	8
Figura 3. Gasificador de lecho fluidizado circulante.	9
Figura 4. Patrones de flujo para el reactor CREC-RISER Simulator.	9
Figura 5. Esquema del equipo de reducción.....	22
Figura 6. Rampa de calentamiento utilizada para la reducción de los catalizadores.....	22
Figura 7. Clasificación de las partículas Geldart.	23
Figura 8. Vista seccional del reactor con detalles de ensamblado del contenedor del catalizador y el rotor.	25
Figura 9. Diagrama esquemático del Reactor CREC Riser Simulator.	25
Figura 10. Reactor CREC Riser Simulator: a) vista frontal, b) Reactor abierto.....	26
Figura 11. Estructura de un polímero de glucosa.	27
Figura 12. Perfiles de presión típicos para la gasificación de glucosa S/B=1 y 20s de reacción para experimentos sin catalizador a 600 °C.....	29
Figura 13. Cromatograma de una muestra obtenida de gasificación con el catalizador de 5%Ni-2%La pH1.	30
Figura 14. Curva de calibración obtenida para el H ₂	30
Figura 15. Diagrama de flujo del modelo desarrollado en Aspen Plus.	33
Figura 16. Distribución de tamaño de partícula.	36
Figura 17. Micrografías SEM para el catalizador de 5%Ni-2%La/ γ -Al ₂ O ₃ a) 200 μ m, b) 10 μ m, c) 50 μ m y d) 5 μ m (pH = 1).	37
Figura 18. Difractogramas de rayos X para 3 catalizadores: ▲ Ni, ● γ -Al ₂ O ₃ y ■ NiAl ₂ O ₄	38
Figura 19. Composición de los productos empleando catalizadores de níquel al 5% en peso pH4 y pH1.....	39
Figura 20. Fracciones mol de los productos con los diferentes catalizadores con5% níquel y diferentes cargas de lantano y valores de pH.....	40
Figura 21. Perfil de fracción mol de hidrógeno a partir de catalizadores con níquel y lantano y cerio usando diferentes cargas y pH.	40

Figura 22. Fracción mol de hidrógeno obtenida con catalizadores 5%Ni con La, Ce a diferentes valores de pH.	41
Figura 23. Fracciones mol de los compuestos H ₂ , CO, CO ₂ y CH ₄ obtenidas con los catalizadores que contienen Ce.	42
Figura 24. Fracción mol de CO obtenida con catalizadores 5%Ni con La, Ce a diferentes valores de pH.	43
Figura 25. Fracción mol de CO ₂ obtenida con catalizadores 5%Ni con La, Ce a diferentes valores de pH.	43
Figura 26. Fracción mol de CH ₄ obtenida con catalizadores 5%Ni con La, Ce a diferentes valores de pH.	44
Figura 27. Comparación de estabilidad de los catalizadores para los diferentes compuestos obtenidos durante la gasificación: a) Sin regeneración y b) Sólo oxidado. ...	45
Figura 28. Comparación de estabilidad de los catalizadores para los diferentes compuestos obtenidos durante la gasificación: a) Sin regeneración y b) Sólo oxidado. ...	46
Figura 29. Perfiles de fracción mol de todos los compuestos para diferentes inyecciones. a) catalizador de 5%Ni y b) catalizador 5%Ni-2%La.	47
Figura 30. Comparación de estabilidad de los catalizadores para los diferentes compuestos obtenidos durante la gasificación: a) Sin regeneración y b) Solo oxidado. ...	48
Figura 31. Perfiles de relación H ₂ /CH ₄ en función del tiempo de reacción a diferentes relaciones S/B a 600 °C.	49
Figura 32. Fracciones molares experimentales y teóricas.	50
Figura 33. Fracción mol para los compuestos a S/B=1.5	51
Figura 34. Fracciones mol de la simulación para diferentes valores vapor/biomasa.	51
Figura 35. Perfiles de temperatura para los compuestos obtenidos de la gasificación de biomasa con una S/B=1.	52
Figura 36. Perfiles de fracción mol-temperatura para los compuestos usando S/B=1.5 ..	53

Índice de Tablas

Tabla 1. Diferentes reacciones que ocurren durante la gasificación de biomasa.....	4
Tabla 2. Influencia de los parámetros de operación.	4
Tabla 3. Producción de hidrógeno con catalizadores a base de dolomitas.....	15
Tabla 4. Efecto de la temperatura y agente gasificante de diversos grupos de investigación.....	16
Tabla 5. Efecto del promotor y el método de síntesis.....	17
Tabla 6. Experimentos realizados y condiciones de operación utilizadas.	28
Tabla 7. Área superficial para los catalizadores sintetizados.....	37
Tabla 8. Porcentaje de Ni, La y Ce para 3 catalizadores.....	38

Nomenclatura

S/B	Relación vapor-biomasa.
V_m	Volumen molar.
n_i	Numero de moles del componente i .
G	Energía libre de Gibbs.
a_{ji}	Números de átomo del elemento (atómico) j en un mol de moléculas i .
M	Número de elementos presentes en la mezcla reaccionante.
b_j	Número total de átomo-gramos de elemento j en la mezcla reaccionante.
π_j	Multiplicadores de lagrange
RYIELD	Reactor de rendimiento.
RGIBBS	Reactor de Gibbs.
RSTOIC	Reactor estequiométrico.

Acrónimos

BET	Brunauer, Emmett y Teller.
SEM	Microscopia de barrido electrónico.
FID	Detector de ionización de flama.
TCD	Detector de conductividad térmica.
GC	Cromatógrafo de gases

Capítulo I. Introducción

La energía es el motor del crecimiento, un requerimiento esencial para el desarrollo económico y social, siendo crucial para asegurar un adecuado nivel de vida. En la actualidad la población a nivel mundial requiere cada vez un mayor consumo de energía para las diferentes actividades que se realizan. La mayor parte de esta energía consumida proviene del petróleo, de la cual el 90% se utiliza como combustibles para los medios de transporte o las centrales de energía eléctrica, y la otra parte proviene del carbón y el gas natural. El agotamiento gradual de dichos combustibles ha llevado a considerar, la investigación y el desarrollo de nuevas fuentes alternas de energía como lo son: la eólica, solar, geotérmica, hidráulica, nuclear y biomasa.

Este tipo de fuentes energéticas, aunque tienen mucho potencial, presentan desventajas significativas y en algunos casos las tecnologías respectivas no están adecuadamente desarrolladas: por ejemplo para la energía eólica son necesarias altas velocidades de viento para aprovecharla; 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 representan 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. [1]

Todo esto ha llevado a considerar a tres candidatos: bioetanol, biodiesel e hidrógeno. Se ha encontrado que el biodiesel y el bioetanol tienen un gran potencial como combustibles [2], además de que este tipo de biocombustibles pueden ser producidos a través de fuentes renovables de energía. [3]

Por otro lado, se ha encontrado que el hidrógeno es un combustible alternativo que reporta resultados y aplicaciones favorables y que cuenta con alto poder calorífico, su ciclo de combustión es limpio ya que tiene como único producto vapor de agua [4], además es un elemento abundante en la naturaleza.

Hidrógeno

El hidrógeno se considera un vector energético con elevado poder calorífico ya que tiene un rendimiento energético de 122 kJ/kg , el cual es aproximadamente 2.75 veces más grande que aquel de los otros hidrocarburos usados como combustibles. [5]

El hidrógeno se produce a través de varios métodos, tales como: reformado de gas natural, electroquímica (disociación de agua en oxígeno e hidrógeno usando una corriente eléctrica), procesos biológicos (algas que disocian el agua en presencia de luz solar), fotocatalisis (usando catalizadores para la disociación del agua) y gasificación de la biomasa. [6]

La producción de hidrógeno mediante el reformado de hidrocarburos implica depender de los hidrocarburos fósiles y esto es lo que se pretende evitar con el uso de energías alternas. Por otra parte, el método electroquímico implica un elevado costo de energía eléctrica. Para disminuir la formación de productos contaminantes, se considera la

producción de hidrógeno a partir de fuentes sostenibles de energía, las cuales son llamadas métodos verdes de producción de hidrógeno. Entre las distintas fuentes renovables de energía para la obtención de hidrógeno, solo la biomasa puede generarlo de forma directa. [10]

La amplia disponibilidad de biomasa ha sido reconocida, ya que tiene el potencial de suministrar cantidades mayores de energía útil con menos impactos ambientales que los combustibles fósiles. [7]

Biomasa.

La conversión biológica de biomasa lignocelulósica de bajo valor aún enfrenta desafíos relacionados con aspectos económicos y de eficiencia. La biomasa es un hidrocarburo que está conformado principalmente por: carbón, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y minerales. Se puede clasificar en cuatro categorías: [8]

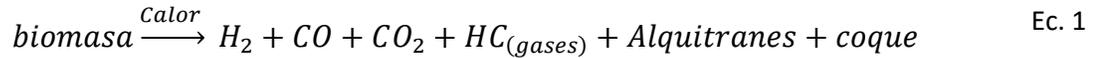
- I. *Cultivos energéticos.* Son aquellos cuyo propósito es producir plantaciones energéticas, las cuales comprenden: cultivos herbáceos, industriales y agrícolas. Ejemplos típicos son el eucalipto, los sauces, los álamos, la caña de azúcar, las alcachofas, los frijoles de soya y el algodón.
- II. *Residuos agrícolas.* Grandes cantidades de residuos de plantas agrícolas se producen anualmente alrededor del mundo y estas son ampliamente subutilizadas. El residuo agrícola más común es la cascara de arroz, la cual representa el 25% de la masa del arroz. Otros residuos vegetales incluyen la fibra de caña de azúcar (bagazo), cascaras de coco, de maní y de paja. También dentro de los residuos agrícolas se encuentra el estiércol como residuo animal, debido a que produce gas de síntesis con bajo valor calorífico, el estiércol no es técnicamente factible, ya que el combustible del gasificador tiene que ser considerado. Un ejemplo, es el estiércol de vaca, que puede ser utilizado como un combustible suplementario mezclado con una biomasa leñosa, como el aserrín.
- III. *Residuos forestales.* Estos desechos incluyen los residuos de madera y tala de árboles y arbustos. Los combustibles de madera (leña y carbón vegetal) provienen de bosques naturales o plantaciones forestales, donde el combustible de madera es la principal fuente de energía a pequeña escala en las zonas rurales, sin embargo, es necesaria la reforestación debido a las demandas crecientes de energía conforme aumenta la población mundial.
- IV. *Residuos industriales y municipales.* Estos residuos abarcan los residuos sólidos municipales, lodos y residuos de la industria.

Existen dos formas para la producción de hidrógeno a partir de la biomasa: Mediante procesos termoquímicos (pirolisis o gasificación) o procesos bioquímicos, [9] donde pese a que los procesos termoquímicos son menos selectivos y generan mayores subproductos, su eficiencia total (energía-hidrógeno) es más alta (aproximadamente un 52%) y su costo de producción más bajo comparado con los procesos bioquímicos. [10]

Pirólisis

La pirólisis convierte la biomasa en sólido, líquido, y gas por medio de calentamiento en ausencia de oxígeno. Se lleva a cabo entre 400-600 °C y se puede efectuar a presión atmosférica, aunque se prefieren presiones más altas. ^[11]

La descomposición de la biomasa por medio de la pirólisis se resume en la reacción química general (Ec.1):

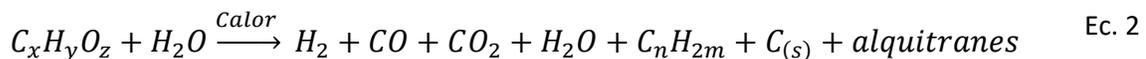


La pirólisis convierte una fracción significativa de biomasa en líquido. Para favorecer la producción de gases, especialmente de hidrógeno, es necesario alcanzar una alta temperatura, alta velocidad de calentamiento y un tiempo grande de residencia de la fase volátil. Además, tiene como desventajas: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

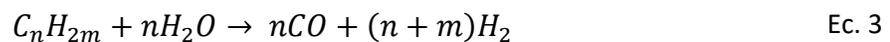
Gasificación de biomasa

De los diferentes procesos utilizados para la producción de calor y electricidad, la gasificación de biomasa tiene un gran potencial para producir gas de síntesis (H₂, CO) con alto valor calorífico y alto contenido de hidrógeno. ^[12] La gasificación es la conversión termoquímica de la biomasa sólida en una mezcla en fase gaseosa de monóxido de carbono (CO), hidrógeno (H₂), dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), vapores orgánicos, alquitrán, vapor de agua, residuos sólidos y otras especies de trazas. ^[13] El proceso de gasificación consta de tres etapas: Secado, pirólisis (Devolatilización), gasificación. La gasificación de la biomasa es una compleja red de reacciones heterogéneas (Primarias y secundarias). ^[14]

La ecuación 2 muestra la reacción general para la gasificación de la biomasa:



Otras reacciones secundarias rompen los hidrocarburos pesados en gases, como se muestra en la Ecuación 3, los cuales pueden ser usados como combustibles o pueden ser reducidos.



Durante la gasificación, los gases permanentes reaccionan para dar más productos gaseosos, las reacciones se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Diferentes reacciones que ocurren durante la gasificación de biomasa.

Reacción Química	Ec.	Tipo de Reacción	ΔH_{rx}^0 (kJ/mol)
$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2 CO + 2H_2$	4	Reformado de metano en seco.	247
$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$	5	Reformado por vapor de metano.	206
$CO + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO_2$	6	Reacción de vapor de agua.	-42.2
$C + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO$	7	Reacción heterogénea de gas de síntesis.	131
$C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$	8	Reacción de Boudouard	173
$C + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4$	9	Gasificación hidrogenada	-74.5

Condiciones de operación de los gasificadores

Las condiciones de operación desempeñan un papel importante en la gasificación de biomasa en todos los aspectos, incluyendo la conversión de carbono, la composición de gas del producto y la reducción de alquitranes. Los parámetros más importantes incluyen la temperatura de gasificación, la relación de vapor/biomasa y tiempo de reacción. La selección de estos parámetros depende del tipo de gasificador. La influencia de las condiciones de operación se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Influencia de los parámetros de operación.

Parámetros de Operación	Ventajas	Desventajas
Incremento de la temperatura	<ul style="list-style-type: none"> • Reduce el contenido de trazas y alquitranes. • Produce una mayor conversión y reduce el metano en el gas de síntesis. • Produce un incremento en el poder calorífico del gas de síntesis. 	<ul style="list-style-type: none"> • Produce una menor eficiencia energética. • Aumenta las cenizas.
Incremento en la presión	<ul style="list-style-type: none"> • Produce bajo contenido de carbón y alquitrán. 	<ul style="list-style-type: none"> • Crea una mayor incertidumbre dado el diseño limitado y la experiencia operacional. • Se requieren gasificadores más costosos.
Incremento en la relación S/B	<ul style="list-style-type: none"> • Produce menor contenidos de trazas y alquitranes. 	<ul style="list-style-type: none"> • Disminuye el poder calorífico del gas de síntesis.

La tabla anterior indica que el parámetro de operación más importante es la temperatura debido a que afecta a la conversión de la reacción química, en mayor proporción que las otras variables.

I. Temperatura de gasificación

Para lograr una alta conversión de carbono de la biomasa y un bajo contenido de alquitrán, se recomienda una temperatura de operación alta (por encima de 800 °C) en el gasificador. Con el aumento de la temperatura, el contenido de gas combustible, el rendimiento de gas, el hidrógeno y el valor de calentamiento aumentaron significativamente, mientras que el contenido de alquitrán disminuyó bruscamente.

Fagbemi ^[15] mostró el aumento en la producción de alquitranes cuando la temperatura subió hasta 600 °C y luego se disminuyó. A temperaturas más altas, las reacciones primarias fueron menos significativas y las reacciones secundarias prevalecieron. Esto llevó a la descomposición considerable del alquitrán. La temperatura no sólo afecta a la cantidad de alquitrán formado, sino también a la composición del alquitrán influyendo en las reacciones químicas involucradas en la red de reacciones de gasificación.

Yu y col. reportaron que la producción de alquitrán se redujo en más del 40% cuando la temperatura se elevó de 700-900 °C. ^[16] Con un aumento de la temperatura, la cantidad de componentes que contienen oxígeno total disminuyó drásticamente. La cantidad de aromáticos sustituidos en el primer anillo y segundo anillo también disminuyó, pero la formación de compuestos aromáticos sustituidos en el 3 y 4 anillo aumentó rápidamente. Se reportó un aumento de casi 40% en el contenido de naftaleno en 900 °C.

Lo anterior demostró que las temperaturas más altas son favorables para la gasificación de la biomasa y a su vez, la reducción de la aglomeración de la ceniza requiere temperaturas más bajas. Esto puede limitar en la práctica, temperaturas de gasificación de hasta 750 °C . Por lo tanto, Mahishi y Groswani ^[17] informaron que el hidrógeno en el equilibrio químico inicialmente aumentó con la temperatura, alcanzó un máximo y luego disminuyó gradualmente a temperaturas más altas.

II. Relación vapor/biomasa

La relación vapor / biomasa (S/B) o relación de equivalencia (ER) influye fuertemente en el tipo de productos de gasificación. En el caso de la gasificación por aire, una alta relación de S/B da como resultado una concentración más baja de H₂ y CO, así como un mayor contenido de CO₂ en el gas del producto. ^[18]

Por lo tanto, una alta S/B reduce el valor calorífico del gas de síntesis. El aumento de la S/B también tiene un efecto benéfico sobre la reducción de la formación de alquitrán dada la mayor disponibilidad de oxígeno para reaccionar con los componentes volátiles. Este fenómeno es más significativo a temperaturas más altas. Se espera que un aumento en la relación vapor / biomasa produzca fracciones de hidrógeno más grandes y fracciones de CO más bajas como resultado de la reacción de desplazamiento vapor de agua. Además, el exceso de vapor a menudo conduce al craqueo de hidrocarburos de cadenas más grandes y reacciones de reformación. ^[19]

Sin embargo, existe un límite superior de la relación vapor / biomasa el cual se establece por estequiometría de gasificación. Exceder este límite produce un exceso de vapor en el gas producto. La energía asociada con el exceso de vapor y las pérdidas de entalpía resultantes de la producción innecesaria de este vapor deben considerarse en los balances energéticos del sistema. Tales problemas demuestran la importancia de seleccionar una relación óptima vapor / biomasa en la gasificación de vapor de biomasa para lograr una alta eficiencia del proceso.

III. Presión de Operación

Se ha observado que en la gasificación de biomasa presurizada. Cuando se aumenta la presión, se reducen la cantidad de hidrocarburos ligeros y alquitranes, pero, aunque la cantidad total de alquitranes disminuye con mayores presiones, la fracción de hidrocarburos aromáticos policíclicos aumenta. [20]

IV. Tiempo de residencia

El tiempo de residencia tiene una influencia significativa en la cantidad y composición de los alquitranes producidos. De acuerdo con Kinoshita, la fracción de compuestos que contienen oxígeno tiende a disminuir aumentando el tiempo de residencia. Además, los rendimientos de uno y dos compuestos del anillo aromático (excepto benceno y naftaleno) disminuyen con el tiempo de residencia mientras que el de tres y cuatro aumenta. [21]

V. Agente gasificante

El uso de los diferentes agentes gasificantes (aire, vapor, CO₂, gas inerte o una mezcla), tiene gran importancia ya que la selectividad de las reacciones que ocurren durante la gasificación de la biomasa varía con cada uno de ellos.

VI. Catalizador

La principal función del catalizador es promover las reacciones de gasificación y ayudar a la minimización de coque. El catalizador no afecta la producción del gas, pero controla su composición.

VII. Tamaño de partícula

El tamaño de partícula tiene un papel importante, ya que cuando es pequeño, el área superficial por unidad de masa es mayor, lo que favorece la transferencia de calor y masa entre las partículas lo que ocasiona que la eficiencia mejore significativamente.

Tipos de gasificadores

Los gasificadores se pueden dividir en dos tipos principalmente: De lecho fijo y de lecho fluidizado, con variaciones dentro de cada tipo. Existe un tercer tipo de gasificador (de lecho suspendido), el cual se ha desarrollado para la gasificación de partículas de carbón finamente divididas (< 0.1 – 0.4mm). Este tipo de gasificador no se recomienda para materiales de tipo fibroso como la madera, que hace que el proceso sea inadecuado para la mayoría de los materiales empleados en la gasificación de biomasa. [22]

Gasificadores de lecho fijo

Los gasificadores de lecho fijo son los reactores más antiguos e históricamente más comunes usados para producir gas de síntesis debido a su simplicidad en la construcción y operación. Sin embargo, en las dos últimas décadas, los gasificadores de gran escala y de lecho fijo han perdido una parte de su atractivo en el mercado industrial.

Los gasificadores de lecho fijo a pequeña escala, proporcionan una eficiencia térmica relativamente alta y requieren un pretratamiento mínimo de materias primas, por lo que han mantenido un interés comercial, especialmente en el área de generación de energía local. Dependiendo de la dirección del flujo de aire, los gasificadores fijos se clasifican como: De corriente ascendente, corriente descendente o flujo cruzado. [23]

Los gasificadores de corriente Ascendente son el tipo de gasificador más antiguo y sencillo (Figura 1), la biomasa se alimenta por la parte superior del reactor, mientras que el agente gasificante, por ejemplo, oxígeno, vapor de agua o aire, se alimenta a contracorriente a través de la sección inferior de la unidad.

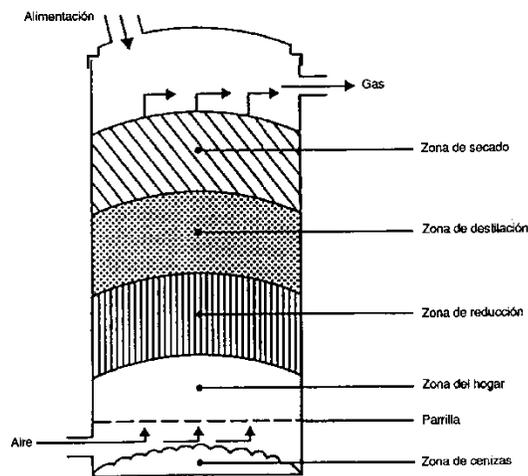


Figura 1. Gasificador de corriente ascendente.

La biomasa es entonces secada por los gases calientes en su flujo ascendente. Después de su secado, la biomasa es pirolizada. Los gases de pirólisis son arrastrados hacia arriba por el flujo ascendente de los gases calientes. Los alquitranes en la fase gaseosa se condensan en la biomasa fría que desciende del reactor y salen con los gases de salida. Como resultado se tiene un alto contenido de alquitrán en los gases producidos. [24]

En los gasificadores de corriente descendente o flujo cruzado la biomasa se mueve en la misma dirección que el agente gasificante (Figura 2).

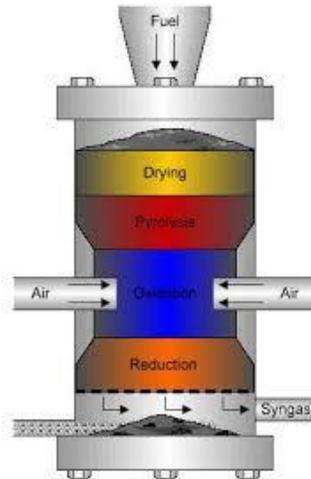


Figura 2. Gasificador de corriente descendente.

El reactor de corriente descendente está compuesto por 4 secciones: a) la zona de secado, b) la zona de pirolisis, c) la zona de oxidación y d) la zona de reducción. Una gran ventaja de la corriente descendente sobre los gasificadores ascendentes es el bajo contenido de alquitranes en el producto del gas de síntesis.

Gasificadores de lecho fluidizado

Los gasificadores de lecho fluidizado se pueden utilizar para la conversión termoquímica de la biomasa, el lecho fluidizado es prometedor, dada su flexibilidad y alta eficiencia. La gasificación de lecho fluidizado se ha utilizado ampliamente para la gasificación del carbón durante muchos años. Su ventaja sobre los gasificadores de lecho fijo es la distribución de temperatura uniforme conseguida en la zona de gasificación. [25] Dos tipos principales de gasificadores de lecho fluidizado son: Los gasificadores de lecho burbujeante pueden proporcionar una temperatura uniforme en la zona de gasificación. Esta uniformidad de temperatura está en contraste con la variación de temperatura significativa en gasificadores de lecho fijo y los gasificadores de lecho fluidizado circundante.

Como alternativa, se pueden usar otros tipos de lechos fluidizados. Este es el caso de un lecho fluidizado circulante, que es capaz de procesar grandes cantidades de biomasa, sin embargo, está sujeto a los desafíos significativos de la atrición y la recolección de cenizas.

Si el lecho se encuentra en condiciones de fluidización rápida, los sólidos son arrastrados y recirculados (Figura 3). En estas condiciones, el contacto de gas-sólido, la uniformidad en la temperatura y conversión es mayor que en otros regímenes de fluidización, como el burbujeante. Adicionalmente, La tendencia de las partículas para aglomerarse es mucho menor; sin embargo, la complejidad del equipo aumenta produciendo un mayor desgaste debido a las altas velocidades de los sólidos dentro del reactor. [26]

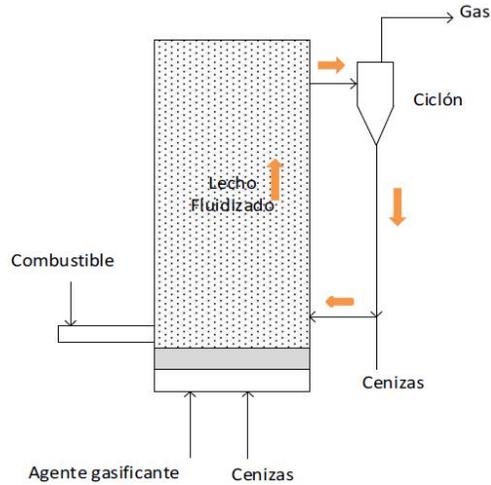


Figura 3. Gasificador de lecho fluidizado circulante.

En la actualidad los reactores de lecho fijo parecen ser los más adaptables para producir gas de síntesis de bajo poder calorífico, debido a su simplicidad en la construcción y operación. Sin embargo, las desviaciones del equilibrio, causadas por el efecto de la canalización y zonas muertas son desventajas importantes en este diseño.

➤ Reactor CREC-RISER Simulator

Es un reactor de lecho fluidizado a escala de laboratorio, con un volumen de 53 cm³, diseñado para obtener información experimental que permita realizar estudios cinéticos y de modelamiento. El patrón de flujo es de fluidización incipiente (Figura 4).

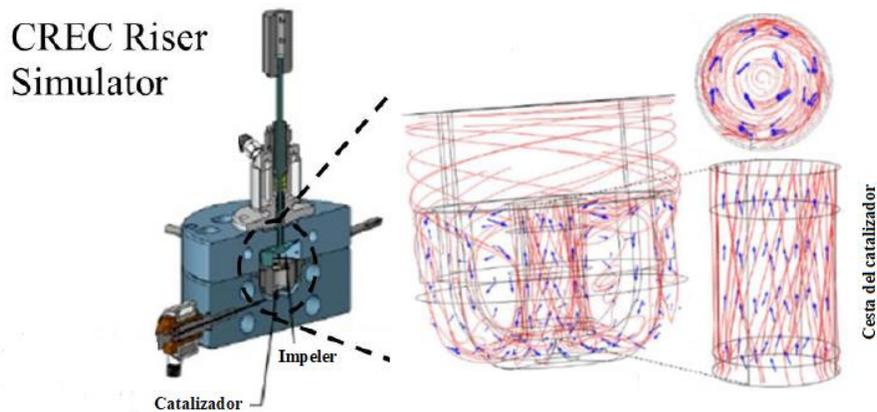


Figura 4. Patrones de flujo para el reactor CREC-RISER Simulator.

Catalizadores para la gasificación de biomasa

Un catalizador para la gasificación de biomasa debe ser estable y altamente activo, produciendo gas de síntesis de alta calidad y sin alquitrán. Algunos catalizadores que han sido utilizados con este fin son: la dolomita, zeolita, metales alcalinos y catalizadores basados en Ni. [27]

Los catalizadores a base de dolomita han demostrado poder reducir la formación de alquitranes, además de que son baratos y desechables. Pero dentro de sus principales desventajas se encontró que tienen poca resistencia y se desgastan rápidamente en lechos fluidizados.

El empleo de metales alcalinos como catalizador ha permitido la disminución de la cantidad de alquitranes y metano, sin embargo, su recuperación es difícil y ocurre su desactivación debido a la aglomeración, lo que puede causar problemas operacionales en el reactor. También se han utilizado catalizadores de alúmina y hierro/alúmina con una actividad comparable a la de la dolomita.

El catalizador de Ni es uno de los catalizadores más prometedores para la gasificación debido a su alta actividad de reformado. Bajo las altas temperaturas de gasificación, que se requieren para conseguir conversiones significativas de materia prima, puede producirse la desactivación de catalizadores basados en Ni, debido a la deposición de coque, sinterización y aglomeración cristalina.

Por lo tanto, los catalizadores a base de níquel se desactivan por carbono de dos maneras: i) A través de la encapsulación de cristales de níquel por capas carbonosas inactivas de material y ii) a través de la formación de fases de carburo de níquel.

Debido a esto, los nuevos catalizadores para la gasificación de biomasa deben tener mayor vida útil, para prevenir la formación de alquitrán, el ensuciamiento de carbono y la aglomeración cristalina bajo las condiciones de operación de un gasificador. Para lograr esto, el uso de promotores ha desempeñado un papel muy importante en la minimización de la formación de alquitrán y en el aumento de la estabilidad de los catalizadores de Ni. [28]

Termodinámica de la gasificación de biomasa

Las características de la biomasa, tales como las propiedades químicas y físicas, pueden variar ampliamente. Esta variabilidad puede tener un efecto potencial sobre las condiciones de gasificación y la calidad del producto. Con este fin en mente, la termodinámica puede ser una herramienta de ingeniería muy útil para evaluar la composición de la biomasa, la temperatura y la presión del gasificador, así como la relación vapor/biomasa afectan a la gasificación. A través del análisis termodinámico, se pueden determinar los límites teóricos de las distribuciones de especies químicas en equilibrio químico.

Además, se puede obtener la eficiencia termodinámica, el trabajo disponible de un combustible de biomasa dado y las condiciones operativas óptimas utilizando este enfoque. Los resultados termodinámicos son en principio independientes de la red de reacción, tipo de reactor y / o tiempo de reacción.

Sin embargo, en la práctica, las predicciones termodinámicas tienen limitaciones inherentes, siendo adecuadas para procesos de gasificación con tiempos de reacción largos.

En el equilibrio químico, un sistema de reacción logra una condición en la que se maximiza la entropía del sistema y se minimiza la energía libre Gibbs. Se han desarrollado dos

enfoques para el modelado en equilibrio: a) enfoque estequiométrico y b) No estequiométrico.^[29]

El enfoque estequiométrico requiere una reacción definida que incorpore todas las especies químicas. En el enfoque no estequiométrico no se consideran los componentes químicos de la biomasa, la única entrada que se debe especificar es la composición de alimentación. Este enfoque es apropiado para reacciones con mecanismo de reacción desconocido y flujos de alimentación de biomasa donde las composiciones químicas exactas son desconocidas.^[30]

El enfoque no estequiométrico está basado en la minimización de la energía libre de Gibbs en el sistema sin especificar las posibles reacciones que tienen lugar.^[31] Este método es común entre diferentes investigadores^[32,33] y es aplicable cuando se tienen sistemas de reacción complejos, evitando la necesidad de identificar el conjunto independiente de reacciones. Las soluciones a las ecuaciones del modelo de equilibrio resultante se pueden obtener utilizando diferentes algoritmos. Sin embargo, independientemente de las diferencias en los dos enfoques, ambos producen resultados similares.

Modelos para la gasificación de biomasa

Los modelos matemáticos pueden construirse con diferentes objetivos: desde el diseño preliminar de un equipo hasta la compleja simulación de un proceso industrial.^[34] La simulación de la gasificación proporciona una mejor comprensión de los mecanismos físicos y químicos subyacentes al proceso de gasificación y esto ayuda en el diseño de nuevos sistemas o en el desarrollo de estrategias de control adecuadas de unidades existentes, para optimizar la calidad del gas de síntesis.

Los modelos ayudan a identificar la sensibilidad del rendimiento del gasificador con la variación de los diferentes parámetros de operación de diseño.^[35] Se ha hecho una considerable cantidad de trabajos para el desarrollo de modelos que puedan simular la gasificación. Estos pueden clasificarse en los siguientes grupos:

- Modelos cinéticos, estos modelos estudian cómo progresan las reacciones en el reactor, dando la composición de los productos en diferentes posiciones a lo largo del gasificador, teniendo en cuenta la geometría y la dinámica de los fluidos.
- Modelos de equilibrio termodinámico, este tipo de modelo considera que los cálculos de equilibrio termodinámico son independientes del diseño del gasificador, por lo que pueden ser más adecuados para estudios de procesos sobre la influencia de los parámetros más importantes del proceso. En el equilibrio químico, un sistema de reacción está en su composición más estable, una condición que se logra cuando la entropía del sistema se maximiza mientras se reduce al mínimo la energía libre de Gibbs.

Características de los modelos de equilibrio

Dependiendo de lo complejo que pueda ser el modelo, se tienen diferentes suposiciones con el fin de poder facilitar su elaboración:

- Tiempo de residencia infinito, por lo que las reacciones tienen una gran cantidad de tiempo para llevarse a cabo.
- No hay formación de compuestos intermedios en la zona de pirólisis.
- Se tiene una mezcla perfecta con temperatura y presión uniformes.
- Estado estacionario.
- Solo las especies principales componen el gas que sale del gasificador, es decir, H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , H_2O y N_2 .
- El agente oxidante (aire) es suficiente para convertir todo el carbono.
- Se consideran gases ideales.
- El gasificador funciona isotérmicamente y a presión atmosférica.

Las consideraciones anteriores son adoptadas por algunos autores en sus respectivos modelos. [36,37,38]

En base a lo presentado, para este trabajo se eligió el enfoque No-estequiométrico debido a que no se requiere conocer las reacciones químicas que ocurren durante la gasificación de la biomasa, ni los compuestos químicos, únicamente la composición de alimentación. También debido a esto se llegó a la conclusión de que es necesario sintetizar catalizadores de níquel depositado sobre gamma alúmina usando promotores de cerio y lantano para mejorar la producción de hidrógeno a través de la gasificación de la biomasa y mejorar la estabilidad del catalizador. También es necesario proponer modelos termodinámicos para interpretar los resultados experimentales y generar las bases de diseño de un reactor para gasificación de biomasa.

Hipótesis de la tesis

Los promotores de lantano (La) o cerio (Ce) depositados en el catalizador 5%Ni- γ -Al₂O₃, para producir 5%Ni-X%La- γ -Al₂O₃ y 5%Ni-X%Ce- γ -Al₂O₃, ambos materiales con diferentes cargas de metal (0.5, 1 y 2%) producirán un catalizador con mayor actividad catalítica que permitirá incrementar la producción de hidrógeno a valores de fracción mol superiores a 0.45 cuando se realizan experimentos en el reactor CREC-Riser Simulator y el enfoque termodinámico no-estequiométrico permitirá describir los Resultados experimentales.

Objetivos de la tesis

Objetivo general

Realizar la gasificación de glucosa en el Reactor CREC-Riser Simulator, usando los catalizadores de 5% níquel sobre gama alúmina (5%Ni- γ -Al₂O₃) con promotores lantano (La) o cerio (Ce) con diferentes cargas, para obtener hidrógeno principalmente y otros compuestos, e interpretar los resultados usando el enfoque termodinámico no-estequiométrico.

Objetivos específicos

1. Sintetizar el catalizador (5%Ni - γ -Al₂O₃) constituido por el soporte gama alúmina con níquel como catalizador.
2. Sintetizar el catalizador (5%Ni-X%La- γ -Al₂O₃) constituido por el soporte gama alúmina con níquel como catalizador y con La como promotor, donde X=0.5,1 y 2% en peso.
3. Sintetizar el catalizador (5%Ni-X%Ce- γ -Al₂O₃) constituido por el soporte gama alúmina con níquel como catalizador y con Ce como promotor, donde X=0.5,1 y 2% en peso.
4. Caracterizar los catalizadores usando difracción de rayos X, distribución de tamaño de partícula (PSD), Microscopia de Barrido Electrónico, Absorción Atómica y área superficial (BET).
5. Realizar la gasificación de glucosa en el reactor CREC-Riser Simulator, variando la relación de vapor a biomasa (S/B) con los valores 0.5, 1.0 y 1.5, con la relación de S/B de mejores resultados varias el tiempo de reacción con los valores 5, 10, 20, 30 y 40 s a 600°C.
6. Establecer un modelo no-estequiométrico de equilibrio químico termodinámico de glucosa usando el Software Aspen Plus y proponiendo un reactor de rendimiento en serie con un reactor de Gibbs.
7. Usar los datos experimentales obtenidos en el reactor CREC-Riser con el catalizador Ni/La- γ -Al₂O₃ para validar el modelo termodinámico propuesto e interpretar los resultados obtenidos.

Capítulo II. Revisión de Literatura

En este apartado se presentan los resultados que han obtenido diversos grupos de investigación para la producción de hidrógeno mediante la gasificación de biomasa.

Reddy y col.^[39], encontraron que el H_2 es el producto mayoritario en la gasificación con glucosa y celulosa, mientras que el CH_4 es el producto mayor en la gasificación de lignina con agua super crítica. La presencia de catalizadores mejora el rendimiento de H_2 en condiciones supercríticas.

Prasad y col.^[40], realizaron la gasificación de biomasa usando celulosa en forma de pellets. 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 se puede lograr la gasificación completa de los pellets de 17 mm debido a su poca porosidad y la presencia de gradientes térmicos dentro de ellos.

Catalizadores basados en dolomita

El uso de dolomitas ($MgCO_3$ $CaCO_3$) como catalizador principal o secundario en la gasificación de biomasa, ha llamado la atención debido a que es un catalizador barato que puede reducir significativamente el contenido de alquitrán. El principal problema de la dolomita es su fragilidad, ya que se desgasta rápidamente en los lechos fluidizados, en los cuales prevalecen condiciones de alta turbulencia.^[41]

Dalai.^[42], estudiaron catalizadores de CaO , variando la carga desde 0% a 8.9% en peso durante la gasificación a temperatura programada y temperatura constante. Los experimentos mostraron que el uso de catalizadores con CaO reducen la temperatura máxima de gasificación (150 °C), además que se incrementó el carbono y el hidrógeno producidos.

Aznar.^[43], realizó estudios paramétricos utilizando dolomita como catalizador para degradar el alquitrán, usando mezclas de residuos plásticos con aserrín de madera de pino a flujos de 1-4 Kg/h. Las variables de estudio fueron la temperatura (750-880 °C), la relación S/B (0.30-0.46), la composición de la materia prima y la influencia del aire secundario alimentado. Como resultado, se obtuvo un gas con un contenido de hidrógeno de hasta 15% en base seca y alquitrán bajo. También se encontró que el aire adicional reduce el contenido de alquitrán en un 50%.

Recientemente se han realizado algunos estudios sobre la actividad catalítica del olivino y la dolomita para la reducción de alquitrán. Hu.^[44], analizó olivino calcinado y dolomita calcinada como catalizadores en un reactor de lecho fijo. Los resultados mostraron que las actividades catalíticas de los catalizadores calcinados fueron más altas que las no tratadas.

Devi.^[45], usó un sistema similar donde observó que cuando se usa la dolomita calcinada y el olivino no tratado a una temperatura entre 800-900 °C se incrementa la conversión de alquitrán. Xu y col.^[46], demostraron que, para la gasificación atmosférica de la biomasa, el CaO se podría usar como material para la captura del CO_2 , siempre que se seleccione la temperatura apropiada (730 °C). La Tabla 3 reporta los autores que han trabajado con catalizadores a base de dolomita y la producción de hidrógeno obtenida.

Tabla 3. Producción de hidrógeno con catalizadores a base de dolomitas.

Tipo de biomasa	Técnica de gasificación	H₂ g/Kg o vol y mol%	Referencia
Cáscara de almendra	Vapor	100.2	Corella y col. [47]
Racimos de frutas	Vapor	133.5	Han y col. [48]
Residuos de Aceite de palma	Vapor	117	Kelly y col. [49]
Racimos de frutas vacíos	Vapor-CaO	102	Inayat y col. [50]
Aserrín	Vapor	128	Turn y col. [51]
Aceite de pala y polietileno	Vapor-CaO	135.27	Reza y col. [52]
Aserrín de pino	Vapor	49.1-79.1	Lou y col. [53]
Madera de Alerce	Vapor-CaO	55-64	Pirayat y col. [54]
Madera de pino	Vapor-CaO	70-78	Jakkapony y col. [55]

La dolomita, aunque tiene una adsorción muy buena, presenta problemas de estabilidad y deformación a una temperatura alta, lo que afecta la gasificación de biomasa con vapor en lecho fluidizado.

Catalizadores basados en metales alcalinos

Los metales alcalinos (Na, K, Li, Rh, Cs y otros basados en elementos monovalentes del grupo 1a) son todos altamente reactivos y electropositivos. Los metales alcalinos, principalmente K y en menor medida Na, existen naturalmente en la biomasa y se acumulan en las cenizas del gasificador. Estos metales alcalinos pueden tener un impacto significativo durante la pirólisis formando un carbón reactivo que mejora la gasificación. Sin embargo, la desventaja de estos catalizadores es la pérdida de actividad debido a la aglomeración.

Sutton.^[56] reportó varias desventajas en la adición directa de metales alcalinos tales como la dificultad y la recuperación del catalizador, la cual es muy costosa. Mientras que Lee.^[57] encontró que la adición de Na₂CO₃ durante el uso de catalizadores de níquel mejoró la gasificación catalítica de la paja de arroz y aumentó significativamente la formación de gases permanentes (una conversión del 54% en peso). El uso de alúmina activada como catalizador secundario para la reducción de alquitrán proviene de su alta actividad catalítica, comparable a la dolomita, aunque se desactiva por coque más rápido que la dolomita.^[58]

Catalizadores a base de níquel

Entre los metales de transición (grupo VIII), el níquel es el más utilizado en la industria para reacciones de reformado de metano. Los catalizadores de níquel comercialmente disponibles se han usado ampliamente para la gasificación de biomasa.^[59,60] Aznar y col en 1998^[65], encontraron que, en las condiciones de gasificación, los catalizadores de níquel

son más activos para el reformado con vapor de hidrocarburos pesados que para el reformado con vapor de hidrocarburos ligeros, estos catalizadores promueven la reacción de gas de síntesis y son efectivos en la conversión de alquitranes.

La reducción de alquitrán es una característica prominente del catalizador de níquel. Su eliminación depende de la temperatura, el tiempo de contacto, el diámetro de partícula y las condiciones del lecho. Rapagna y colaboradores. [61], sometieron la cáscara de almendra a gasificación con un catalizador de níquel entre 973-1093 K, el producto final obtenido contenía sólo 6-7 g/Nm³ de alquitrán.

Li y colaboradores. [33], usaron diferentes proporciones de aserrín en presencia de un catalizador de níquel para la gasificación con aire y vapor como agente gasificante el contenido de alquitranes se redujo de 15.1 a 0.4 g/Nm³ con un aumento en la temperatura. Miccio y colaboradores. [69], observaron la reducción de alquitranes de 110 a 10 g/Nm³ cuando la temperatura se elevó desde 924 K a 1099 K en presencia un catalizador de níquel soportado sobre gama alúmina.

La Tabla 4 muestra los catalizadores de Ni que han utilizado distintos grupos de trabajo variando la temperatura y el agente gasificante.

Tabla 4. Efecto de la temperatura y agente gasificante de diversos grupos de investigación.

Catalizador	Agente Gasificante	Temperatura (°C)	Referencia
Ni soportado en Al y Mg	Vapor	740	Aznar y col. [65]
Ni	Vapor	700-820	Rapagna y col. [66]
Ni	Vapor	750	Corella y col [62]
Ni	Vapor + O ₂	750-780	Gil y col. [63]
Ni	Vapor + aire	701-812	Li y col. [33]
Ni	Vapor + aire	700-850	Kurkela y col. [64]
Ni	Vapor	740-760	Gebhard y col. [65]
Ni-alúmina	Vapor	650-820	Miccio y col. [66]

Se observa que usando catalizadores de Níquel soportados sobre alúmina es posible trabajar con temperaturas cercanas a los 600 °C.

Los catalizadores de Ni tienen sitios activos en los que se depositan partículas de carbono, dando como resultado el ensuciamiento y la sinterización de los catalizadores. Además, tiene una vida útil corta y es difícil de regenerar. Por lo tanto, el costo del catalizador es alto, y afecta el costo de la gasificación.

Catalizadores de níquel promovidos con metales nobles

Los catalizadores de níquel pierden su actividad debido a la sinterización, por lo que el uso de un promotor junto al material no solo evita la pérdida de su actividad, sino que también mejora el rendimiento de los productos [67]. Nishikawa y col. usaron Pt, Pd y Rh en Ni/CeO-Al₂O₃, los cuales fueron sintetizados por el método de precipitación, impregnación y co-precipitación. Se usaron estos catalizadores para la gasificación de madera a nivel de laboratorio y encontraron que el Pt y Fe en los catalizadores promovidos producen un alto

rendimiento en el gas de síntesis. También encontraron que el Pt muestra una actividad catalítica similar a la del Co.

Chaiprasert y col. prepararon catalizadores mediante el método de precipitación e impregnación de Pt, Fe y Co. Usaron este catalizador para la gasificación de la cascara de coco a 1073 K. El resultado mostro que la carga de Fe incrementa la producción de hidrógeno y monóxido de carbono mejorando la reacción de vapor de agua, mientras que el cobalto mejoró la reacción de metanización, por lo que el rendimiento de CO y H₂ disminuyó.

La Tabla 5 reporta el efecto del promotor y método de síntesis de diversos catalizadores con níquel para la gasificación catalítica de biomasa. Se observa que se obtiene el mayor porcentaje de gas de síntesis a través del catalizador Pt-Ni-dolomita.

Tabla 5. Efecto del promotor y el método de síntesis.

Catalizador	Ni (Wt%)	Técnica de síntesis	Gas de síntesis (%V)	Referencias
Pt-Ni-dolomita	15		79.19	
Fe-Ni-dolomita	15	Precipitación e impregnación	78.12	Chaiprasert y col. [68]
Co-Ni-dolomita	15		49.53	
Ni/dolomita	10		67.7-69.1	Sato y col. [69]
Co-Ni/Al ₂ O ₃	15	Co-impregnación	54-68	Nishikawa y col. [70]
Ni/CeO ₂ -Al ₂ O ₃	4	Impregnación incipiente	65-82	Efika y col. [71]
Ni-Mg-Al	14	Precipitación	52.9	Nahil y col. [72]
La ₂ O ₃ Ni/γ-Al ₂ O ₃	23	Precipitación húmeda	50	Jahirul y col. [73]

Modelos de equilibrio termodinámico

Alrededor del mundo diversos grupos de investigación han propuesto modelos de equilibrio para la gasificación de biomasa. Por ejemplo, Galiano y col. [74], desarrollaron un modelo de equilibrio utilizando Aspen Plus. El proceso de gasificación fue modelado por medio de dos reactores (RYIELD y RGIBBS). En el reactor RYIELD se simula la devolatilización de la biomasa que se rompe en H₂, CO₂, CO, CH₄ y H₂O. El reactor de RGIBBS se utilizó para simular las zonas de oxidación y reducción en los reactores de gasificación. También se utilizó un mezclador (MIXER) en el cual se introduce la corriente de aire. Encontraron que el modelo de equilibrio termodinámico elaborado en Aspen Plus presentó un error promedio del 15% con referencia a los productos de la gasificación (H₂, CO₂, CO, CH₄ y H₂O).

A. Ravikiran y col [75], elaboraron un modelo termodinámico para analizar el rendimiento de la gasificación de cualquier combustible que utilice oxígeno o vapor. La temperatura de gasificación, la cantidad de agente gasificante requerida y la composición del gas de síntesis fueron predichas utilizando Aspen Plus. El modelo se construyó utilizando el reactor RYIELD para la descomposición de la biomasa en sus componentes elementales y el RGIBBS para el cálculo del equilibrio termodinámico basado en la minimización de la

energía libre de Gibbs. Los resultados obtenidos se presentaron como gráficos de Van Krevelen (H / C vs O / C) e interpretados en base a reacciones de gasificación simplificadas.

Por otra parte, también se han realizado modelos más complejos para simular las distintas etapas que ocurren durante la gasificación de la biomasa, todos basados en la minimización de la energía libre de Gibbs. Wayne y col. [76] desarrollaron un modelo en Aspen Plus el cual considera las siguientes etapas de la gasificación: El secado de biomasa, la desvolatilización, la gasificación de carbón y la formación de alquitrán y su craqueo. Para simular un reactor de lecho fluidizado, ellos emplearon un RSTOIC para reducir el contenido de humedad, RYIELD para la descomposición elemental de la biomasa, RGIBBS para el equilibrio termodinámico, RCSTR para las reacciones cinéticas y finalmente un CYCLONE para separar los gases de los sólidos. Los datos del modelo fueron validados con 2 conjuntos diferentes de reacciones obtenidos de la planta piloto.

Francois y col. [77] desarrollaron un modelo en Aspen Plus para la gasificación de madera. El modelo fue respaldado con una subrutina externa codificada por Fortran para definir carbón, gas y alquitrán y su cinética. En este modelo, la pirólisis y la oxidación de carbón se describe mediante esquemas de reacción detallados codificados en archivos Fortran externos, en donde las reacciones secundarias del gas de pirólisis y los alquitranes se describen mediante leyes cinéticas. La comparación de la composición del gas de síntesis calculada con los datos experimentales recopilados en el proceso Tunzini Nessi Entreprises d'Equipements (TNEE) se usó para validar este método.

Investigaciones realizadas en el CREC-UWO

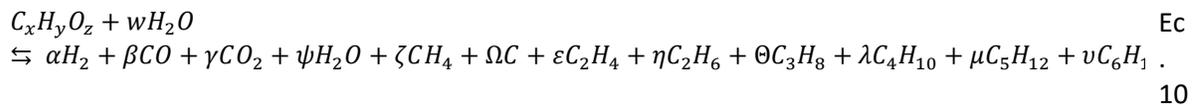
En la Universidad Western, Ontario, Canadá (CREC-UWO), se encuentra un grupo de investigación el cual trabaja en el tema de gasificación de biomasa. Este grupo ha diseñado y patentado un prototipo de reactor a escala de nivel laboratorio llamado CREC-RISER simulator para realizar experimentos de gasificación de distintas biomazas con el fin de obtener información del proceso. Han estudiado el efecto de las distintas variables involucradas en la reacción, tal como el tiempo de reacción, temperatura, relación vapor/biomasa (S/B), relación catalizador/biomasa (Cat/B), usando catalizadores a base de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, con diferentes promotores tales como el La o el Ce. Con los datos obtenidos han desarrollado modelos cinéticos y termodinámicos para poder describir el comportamiento en equilibrio.

El grupo de investigación de la UAZ tiene una fuerte colaboración con el citado grupo canadiense CREC-UWO, los cuales han trabajado con compuestos modelo (glucosa, lignina) y también con biomasa real, realizando experimentos térmicos (sin catalizador) y usando diferentes catalizadores. En estos trabajos se propusieron modelos termodinámicos y cinéticos que involucran balances elementales de C, H y O e hidrocarburos hasta C_6 .

Salaices y col.[78] construyeron un modelo termodinámico para analizar el efecto de la temperatura, tiempo de reacción y relación vapor/biomasa en la composición de los productos. Usaron glucosa ($C_6H_{12}O_6$) como compuesto modelo y encontraron una temperatura óptima de gasificación cercana a $700\text{ }^\circ\text{C}$ con una relación S/B entre 0.5 y 0.7 g/g. Los experimentos se realizaron en el reactor CREC Riser Simulator usando un

catalizador de Ni-Al₂O₃. También encontraron que a tiempos de reacción mayores a 30 segundos las concentraciones de las especies químicas producidas se encuentran cercanas al equilibrio. El catalizador de 2.5% Ni/ γ Al₂O₃ se sintetizó mediante la técnica de impregnación incipiente y se realizaron experimentos de gasificación de glucosa con S/B=0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1 a una temperatura de 700 °C con 30 segundos de reacción para los experimentos térmicos (sin catalizador) y un tiempo de reacción de 5, 10, 20 y 30s para los experimentos catalíticos.

Para el modelo termodinámico se consideraron los siguientes compuestos; H₂, CO, CO₂, CH₄, H₂O, C, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀, C₅H₁₂ y C₆H₁₄, considerando la Ec. química 10.



Posteriormente en el año 2011 Salaces y col [15] propusieron un modelo cinético usando celulosa como compuesto modelo, en donde las velocidades de reacción son resultado de la suma algebraica de las reacciones dominantes. Después en el 2014 Mazmunder y col.[79] estudiaron la gasificación de glucosa usando un catalizador de 20% Ni/5% La soportado sobre γ -Al₂O₃ sintetizado mediante impregnación incipiente en multi etapas para la carga del níquel. Con una calcinación posterior a 700 °C.

Este catalizador fue preparado mediante un procedimiento de multi etapas, mejor conocida como impregnación incipiente, se usó γ -Al₂O₃ como soporte, al cual se le fue añadiendo el La₂O₃ usando como precursor una sal ($La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), el polvo resultante fue reducido en un reactor de lecho fluidizado a 700 °C durante 8 horas con un flujo de H₂. Los resultados mediante BET mostraron que la γ -Al₂O₃ es estable después de la calcinación, aunque presenta una pequeña pérdida del área superficial (de 193.39 m³/g a 179.73 m³/g). Mazmunder encontró que la adición de lantano mejora la resistencia del soporte contra el sinterizado térmico e incrementa a 182.7 m³/g el área superficial.

Se realizaron experimentos en el reactor CREC Riser Simulator a 650 °C usando una relación S/B de 1 g/g y un tiempo de reacción de 20 s. Se observó que los productos obtenidos de la gasificación (H₂, CO, CO₂ y CH₄) se acercan al equilibrio conforme aumenta el tiempo de reacción.

En el 2016 Mazmunder y col [80]. Estudiaron los efectos de las condiciones de operación y construyeron un modelo termodinámico usando dos enfoques diferentes. Utilizaron como compuestos modelo glucosa y 2-metoxi-4-metilfenol, con los cuales realizaron experimentos sin catalizador y con el catalizador de 20%Ni-5%La₂O₃- γ -Al₂O₃ el cual fue preparado usando la técnica de impregnación incipiente en multi-etapas. Mazmunder encontró que la composición del H₂ se incrementó del 50 al 53% para la gasificación de la glucosa a 700 °C.

En el año 2018 Amanda Kuhn. y col. [80], realizaron el estudio de la gasificación de distintas biomásas solidas (corteza de madera, pelles de CANMET y broza de Costa Rica (desperdicio del café)) usando una atmosfera de CO₂ y otra de gas inerte como agente

gasificante, para poder comparar la fracción mol de los productos obtenidos durante la gasificación con los diferentes agentes gasificantes. Estos resultados también se compararon con los datos obtenidos del modelo de equilibrio termodinámico, el cual se resolvió usando el software de simulación de procesos Aspen-Hysys.

Se encontró que la gasificación de biomasa realizada en el CREC Riser Simulator puede mejorarse significativamente cuando se utiliza una atmósfera de CO₂. En estas condiciones, se aumenta la conversión de biomasa y se reduce la producción de alquitranes. El uso de una atmósfera de CO₂ reduce las emisiones de este mismo, lo que proporciona una ventaja ambiental considerable.

La gasificación de biomasa de tres diferentes materias primas estudiadas, bajo atmósferas de CO₂ mostró que las fracciones molares de hidrógeno, metano, CO y CO₂ estaban de acuerdo con las predicciones del modelo de equilibrio termodinámico.

De esta revisión bibliográfica se desprende que es necesario proponer nuevos catalizadores impregnados con diversos metales, para la gasificación de la biomasa, proponer nuevos modelos termodinámicos y trabajar con reactores que permitan obtener información cinética y termodinámica.

En esta tesis se va a realizar la gasificación de glucosa en el reactor CREC-RISER Simulator, usando catalizadores de níquel soportados en gama alúmina (Ni-La₂O₃- γ -Al₂O₃) con promotores lantano (La) o cerio (Ce) para obtener hidrógeno principalmente y otros compuestos, e interpretar los resultados usando el enfoque termodinámico no-estequiométrico.

Capítulo III. Metodología Experimental

A continuación, se describen las etapas que se llevaron a cabo para la realización de este trabajo: la preparación y caracterización de los catalizadores, realización de experimentos en el Reactor CREC RISER- Simulator y la construcción de un modelo de equilibrio termodinámico No-estequiométrico.

Preparación de los catalizadores

Se prepararon catalizadores con promotor y sin promotor de lantano o cerio a diferentes cargas de cada uno (0.5% ,1% y 2% en peso) y a dos pH (4 y 1) usando la técnica de co-impregnación incipiente de $\gamma - Al_2O_3$ (Catalox SSCa 5/200 Sasol) como soporte catalítico previamente seca a 110 °C durante 12 horas. [81].

Para calcular la cantidad de níquel y el promotor que se depositó en el soporte se calculó mediante la Ec. 11, donde se calcula la cantidad de nitrato de níquel hexa-hidratado [$Ni(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$] deseado que se disuelve en agua y que se añade al soporte.

$$m_{(Ni(NO_3)_3 \cdot 6H_2O)} = \frac{\%Ni(\mathcal{M}_{(Ni(NO_3)_3 \cdot 6H_2O)})(m_{Al_2O_3})}{(\mathcal{M}_{Ni})(X_{pureza})} \quad \text{Ec. 11}$$

Donde $m_{(Ni(NO_3)_3 \cdot 6H_2O)}$ representa la masa del nitrato de níquel hexa-hidratado, $\%Ni$ el porcentaje de la carga del metal (en fracción), $\mathcal{M}_{(Ni(NO_3)_3 \cdot 6H_2O)}$ es el peso molecular de la sal de níquel, $m_{Al_2O_3}$ es la masa del soporte de alúmina que se requiere impregnar, \mathcal{M}_{Ni} es el peso molecular del níquel y X_{pureza} es el porcentaje de pureza del nitrato de níquel hexa-hidratado.

La cantidad de agua que debe contener la disolución de níquel se calculó mediante la Ecuación 12, la cual toma en cuenta la cantidad de agua de las sales y se toma en cuenta el volumen de poro por el soporte, determinado por BET ($0.35 \text{ cm}^3/g$).

$$m_{H_2O \text{ total}} = m_{soporte} \times V_{poro} \times \rho_{H_2O} \quad \text{Ec. 12}$$

Para poder calcular la cantidad de agua con la que contribuye la sal hexa-hidratada ($(Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ o La, Ce) se usa la Ec. 13.

$$m_{H_2O \text{ sal}} = m_{sal} \left(\frac{6 \times pm_{H_2O}}{pm_{sal}} \right) \quad \text{Ec. 13}$$

Al final la cantidad de agua añadida se obtiene de la diferencia entre el agua total menos la cantidad de agua que aportan las sales (Ec. 14), esta cantidad de agua depende del tipo de catalizador a preparar.

$$m_{H_2Oañadida} = m_{H_2O total} - (m_{H_2O sal-Ni} + m_{H_2O sal-La} + \dots) \quad \text{Ec. 14}$$

Una vez preparada la solución precursora (níquel, lantano o cerio) dependiendo el catalizador que se necesite preparar se introduce en un matraz usando una jeringa. En el matraz se coloca la gamma alúmina a vacío (50cmHg) durante media hora junto con un agitador magnético para poder mezclar. Terminado este lapso se añade la solución mediante goteo en pequeñas cantidades, hasta obtener una mezcla homogénea en color (polvo color verde esmeralda). Para ajustar el valor del pH de los catalizadores se usó una solución de HCl al 0.1 M.

Reducción de los catalizadores

Después de la impregnación se colocan 2 gramos de catalizador seco impregnado, en un reactor de lecho fijo (Figura 5) con un flujo de hidrógeno a una velocidad espacial de 1500-2000 h⁻¹. El catalizador impregnado se lleva a 230 °C a una velocidad de 5 °C/min y se mantiene a esta temperatura durante 1 hora, después se calienta a 480 °C y se mantiene esta temperatura durante 10 horas, luego de lo cual se deja enfriar hasta temperatura ambiente aun con el flujo de hidrógeno como se muestra en la rampa de calentamiento de la Figura 6. [82]

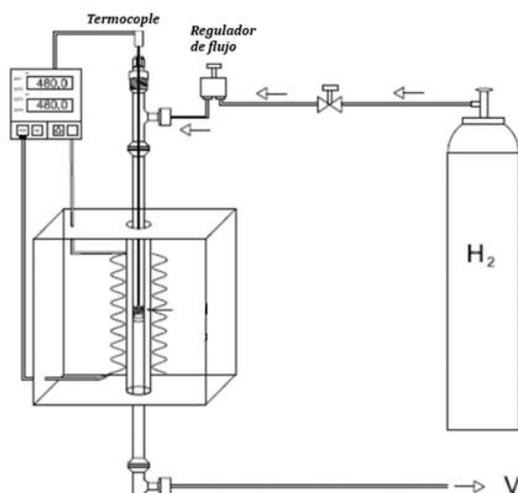


Figura 5. Esquema del equipo de reducción.

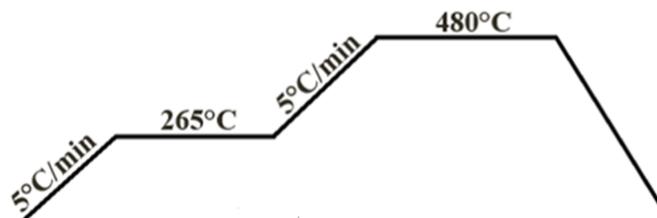


Figura 6. Rampa de calentamiento utilizada para la reducción de los catalizadores.

Caracterización de los catalizadores

Los análisis físicos y químicos se realizaron para predecir el comportamiento catalítico del catalizador fluidizable de níquel sobre gamma alúmina incluyendo las siguientes técnicas: a) Distribución de tamaño de partícula (PSD), b) BET, c) Microscopia de barrido electrónico d) Difracción de rayos X, e) Absorción atómica.

Tamaño de partícula

El tamaño de partícula y la distribución del tamaño de partícula son propiedades importantes requeridas para asegurar la fluidización. Las pequeñas partículas de catalizador favorecen la fluidización. Las muestras se analizaron en un equipo Mastersizer 2000. En donde se encontró que de acuerdo con el diagrama de Geldart (Figura 7) las partículas fluidizables corresponden al grupo A.

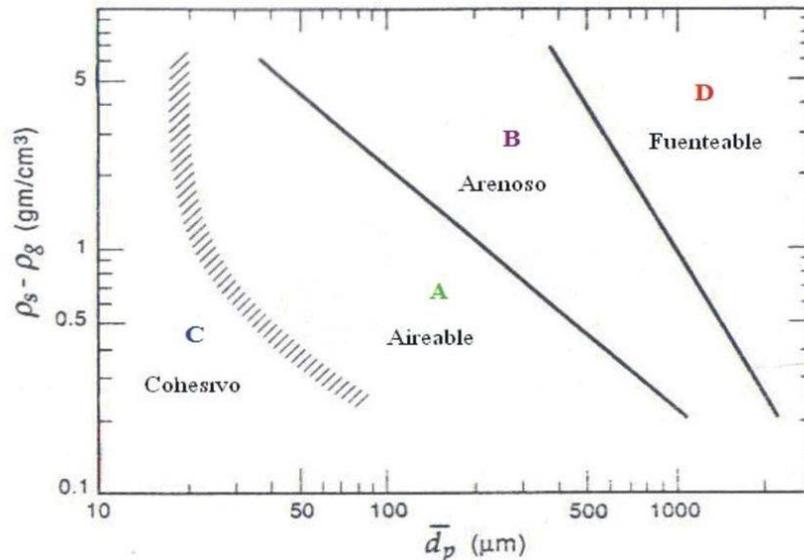


Figura 7. Clasificación de las partículas Geldart.

Determinación del área superficial (BET)

El área de superficie específica es una propiedad física esencial del catalizador de metal soportado involucrado en reacciones heterogéneas. Este es uno de los parámetros importantes que determinan la dispersión de los sitios activos en el soporte. La determinación del área superficial del soporte y los catalizadores se determinó en un equipo Micromeritics ChemiSorb 2720, empleando como gas de análisis una mezcla de 10% nitrógeno-helio mediante el método BET. Se utilizó una trampa de nitrógeno líquido y se determinaron las isotermas de adsorción y áreas superficiales. Antes de la determinación, las muestras fueron desgasificadas por treinta minutos a 280 °C.

Microscopia de barrido electrónico (SEM).

La microestructura de las superficies de los catalizadores se caracterizó por microscopía de barrido electrónico (SEM, LYRA3 XMU, TESCAN).

Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica utilizada para identificar estructuras cristalinas, fases y tamaños de cristal. Los catalizadores antes de ser utilizados para reacción se caracterizaron por difracción de rayos X, en un difractómetro Siemens D500, que utiliza

una fuente de radiación estándar de Cu K α , filtrada por Ni en una señal monocromática, a una velocidad de corrida de 6.87s. El ángulo de barrido del difractograma corresponde al intervalo de 5 a 90° en 2 θ . Se calculó el tamaño de cristal mediante la ecuación de Scherrer (Ec. 15), donde d es el diámetro promedio del cristal y $(\beta - \beta_0)$ es el ancho del pico.

$$d = \frac{0.94\lambda}{(\beta - \beta_0)\cos\phi} \quad \text{Ec. 15}$$

Absorción atómica

Se analizaron los catalizadores que presentaron mejores resultados en cuanto a la producción de hidrógeno para medir la carga de los metales impregnados (Ni, La y Ce), los cuales se analizaron en un espectrómetro de Absorción Atómica (Varian SpectrAA 220F). Se realizó una digestión a una muestra de 0.5g, la cual se colocó en un recipiente plástico de 60 ml, en agua regia (30 ml de HCL y 20 ml de ácido nítrico) y se dejaron reposar durante 48 h. La solución obtenida fue medida en el equipo de absorción y se calculó la cantidad del metal impregnado mediante una curva de calibración.

Experimentos en el Reactor CREC Riser Simulator

En esta sección se describe el procedimiento para realizar los experimentos en el reactor, la secuencia en que se realizaron, así como las condiciones de operación. El procedimiento para la realización de experimentos en el Riser se reporta con mayor detalle en el **Apéndice I**.

Reactor CREC Riser Simulator

Los experimentos de gasificación se llevaron a cabo en el reactor CREC Riser Simulator ^[83]. El cual es un reactor de lecho fluidizado a escala, con reciclado interno con una capacidad de 53 cm^3 que permite la carga de 1 g de catalizador. Este está diseñado especialmente para evaluación de catalizadores y estudios cinéticos bajo condiciones de lecho fluidizado.

La Figura 8 muestra el diseño y ensamblaje de los diferentes componentes del CREC Riser Simulator, consiste en dos secciones: la carcasa superior y la carcasa inferior, las cuales son de fácil acceso para la carga y descarga del catalizador en el reactor. La parte inferior (en donde se coloca la canastilla con el catalizador) tiene un hueco en forma de media esfera. Dos mallas que mantienen el sólido en el contenedor, una en la parte de arriba y otra en la parte de abajo permitiendo el movimiento del catalizador dentro del contenedor y evitando que se salga del mismo.

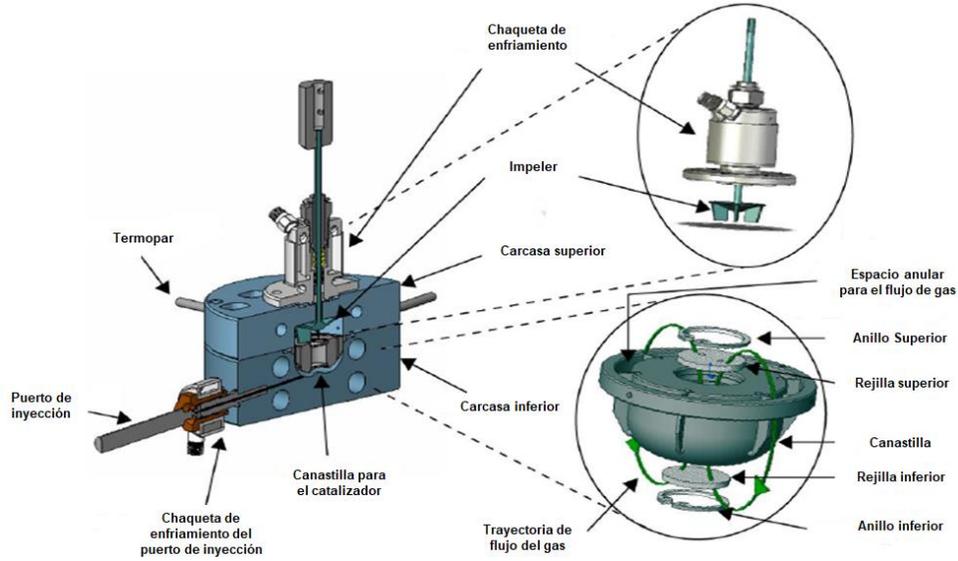


Figura 8. Vista seccional del reactor con detalles de ensamblado del contenedor del catalizador y el rotor.

El CREC Riser Simulator opera en conjunto con otros equipos como se observa en la Figura 9, tales como: La caja de vacío, válvulas de muestreo, un temporizador, dos transductores de presión, dos controladores de temperatura y los gases productos de la gasificación se analizan en el cromatógrafo de gases.

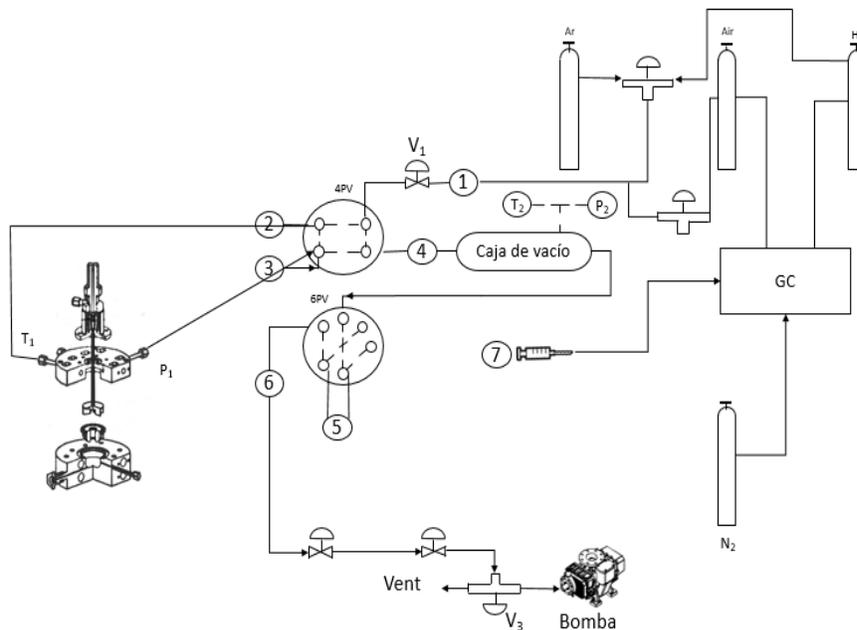


Figura 9. Diagrama esquemático del Reactor CREC Riser Simulator.

La caja de vacío, un cilindro de acero inoxidable con capacidad de 1098.8 cm^3 se conecta al reactor por una válvula de cuatro puertos que permiten la conexión y aislamiento entre el reactor y la caja de vacío. Un temporizador está conectado a un transmisor, el cual opera

con una válvula de cuatro puertos. El temporizador se usa para fijar el tiempo de reacción para cada experimento.

El experimento inicia con la inyección manual de la alimentación y transcurrido el tiempo de reacción 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 la diferencia de presión entre la caja de vacío y el reactor. La reacción termina con la evacuación del reactor.

El CREC Riser 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 controlar y mostrar la temperatura de varias partes del sistema: el reactor, la caja de vacío, la chaqueta de enfriamiento y algunas líneas. La Figura 10 muestra el reactor cuando a) está cerrado y b) cuando esta desmontado. En la figura 10-b se observa las dos carcassas (inferior y superior) del reactor en donde se coloca el contenedor con la carga del catalizador. La caja de vacío está conectada con dos circuitos (loops) de muestreo usando dos válvulas de seis puertos. Donde los loops se llenan con los productos de reacción. Esta trayectoria va de la caja de vacío hacia la bomba de vacío y a venteo. La temperatura en la caja de vacío debe ser 200 °C para evitar la condensación de los productos.

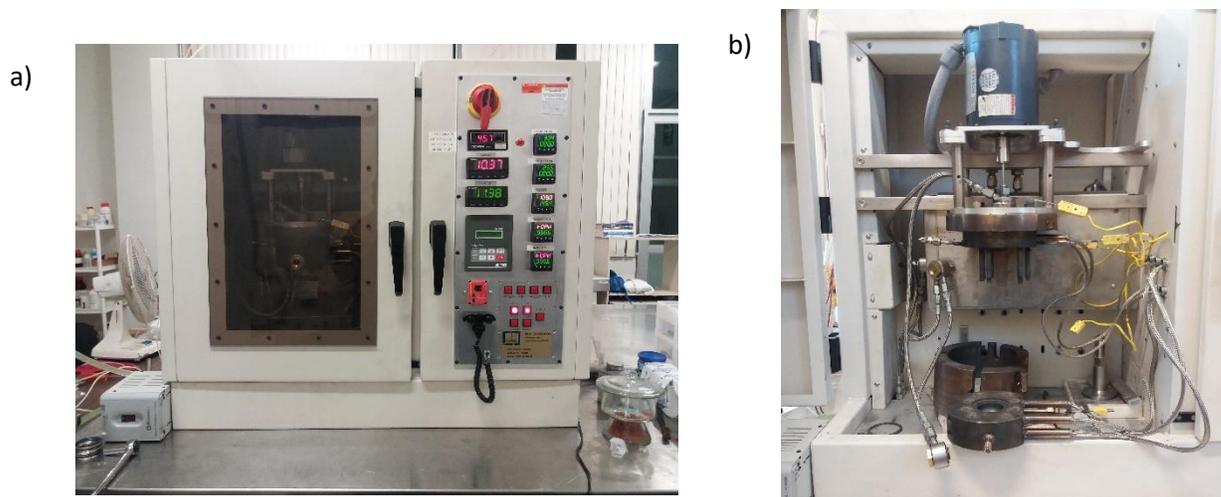


Figura 10. Reactor CREC Riser Simulator: a) vista frontal, b) Reactor abierto.

Experimentos de gasificación de glucosa.

La celulosa es un polímero de glucosa con una unidad repetitiva de $C_6H_{10}O_5$ conectada por enlaces β -glicosídicos como se observa en la Figura 11. La celulosa es el carbohidrato principal que constituye la biomasa. Por lo general el contenido de celulosa en la biomasa varía de un 22.5 a un 50.3 % en peso y debido a esto la glucosa se utilizó en este trabajo como compuesto modelo para la realización de los experimentos.

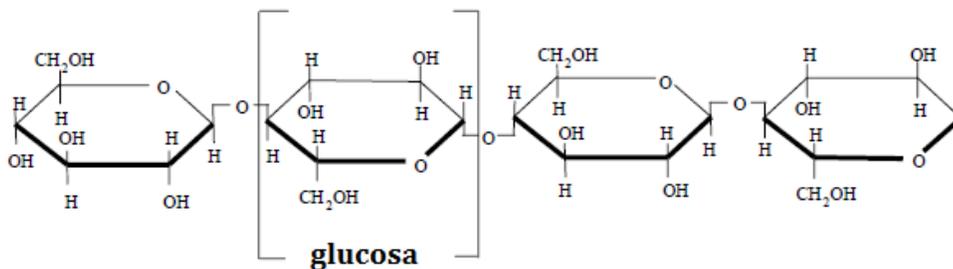


Figura 11. Estructura de un polímero de glucosa.

Cuando se realizan experimentos con catalizador, es necesario un tratamiento de pre-reducción de los mismos antes de hacer el experimento, el cual consiste en pasar un flujo de H_2 por 20 min a la temperatura de trabajo (600 °C) y luego purgar el reactor con un flujo de Ar. Después de la primera inyección el catalizador se debe regenerar para poder seguirse usando antes de volver a gasificar. Dicha regeneración consta de 2 etapas: primero se oxida con un flujo de aire durante 15 min, luego se continúa con un flujo de H_2 durante 15 min para reducir el catalizador y finalmente se purga con Ar.

Se sintetizaron 14 catalizadores, los cuales se evaluaron en el CREC Riser. En la Tabla 6 se reportan las condiciones usadas para cada experimento de gasificación de glucosa, así como los distintos catalizadores que se usaron para la gasificación.

Tabla 6. Experimentos realizados y condiciones de operación utilizadas.

Experimentos	No de Repeticiones	T (°C)	Relación S/B	Tiempo de reacción
Térmicos	4	600	1	20 s
Cat 5%Ni pH1	4	600	1	20 s
Cat 5%Ni pH4	4	600	1	20 s
Cat 5%Ni-0.5%La pH1	4	600	1	20 s
Cat 5%Ni-0.5%La pH4	4	600	1	20 s
Cat 5%Ni-1%La pH1	4	600	1	20 s
Cat 5%Ni-1%La pH4	4	600	1	20 s
Cat 5%Ni-2%La pH1	4	600	1	20 s
Cat 5%Ni-2%La pH4	4	600	1	20 s
Cat 5%Ni-0.5%Ce pH1	4	600	1	20 s
Cat 5%Ni-0.5%Ce pH4	4	600	1	20 s
Cat 5%Ni-1%Ce pH1	4	600	1	20 s
Cat 5%Ni-1%Ce pH4	4	600	1	20 s
Cat 5%Ni-2%Ce pH1	4	600	1	20 s
Cat 5%Ni-2%Ce pH4	4	600	1	20 s

Después de terminada la gasificación la tarjeta de datos del CREC-Riser proporciona los datos para poder observar las curvas de presión para la gasificación (Figura 12).

En la figura 12 se observa que la presión inicial es de 14.7 psia para el reactor y de 3.0 psia para la caja de vacío. El incremento de presión se debe a que inmediatamente después de que se inyecta la biomasa mezclada con el agua, ocurre su volatilización, lo cual produce una mezcla de gases y se eleva la presión hasta 47 psi normalmente y se mantiene así durante los 20 segundos del tiempo de reacción representados tal como se observa en la parte superior del diagrama. Luego se abre la válvula que comunica a la caja de vacío con el reactor, y se evacúan los gases a la caja de vacío, lo cual se manifiesta con una caída súbita de presión. El ligero aumento de la presión que se puede apreciar durante el tiempo de reacción se atribuye a la formación y consumo de los productos de gasificación, a través de reacciones en serie y paralelo.

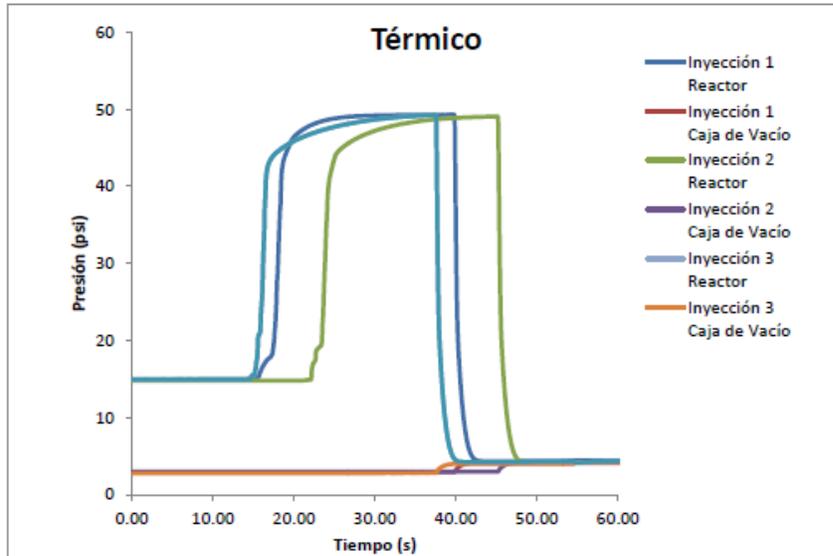


Figura 12. Perfiles de presión típicos para la gasificación de glucosa $S/B=1$ y 20s de reacción para experimentos sin catalizador a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Análisis de muestras en el cromatógrafo de gases.

Para analizar la mezcla de gases producto de la gasificación, se utilizó un cromatógrafo de gases AT 7890A, el cual cuenta con dos columnas capilares en paralelo una CP-Molsieve 5A para gases permanentes y una CP-PoraBond Q para análisis de CO_2 , las cuales están conectadas a un detector de conductividad térmica (TCD) en serie con un detector de ionización de flama (FID).

La Figura 13 muestra un cromatograma típico de gases permanentes producidos durante la gasificación de glucosa, donde se observan los picos cuya posición indica los tiempos de retención: 2.83min para CO , 3.09 min para CO_2 , 4.03 min para el H_2O , 6.06 min para el H_2 , 8.00 min para el O_2 y 14.36 min para el metano.

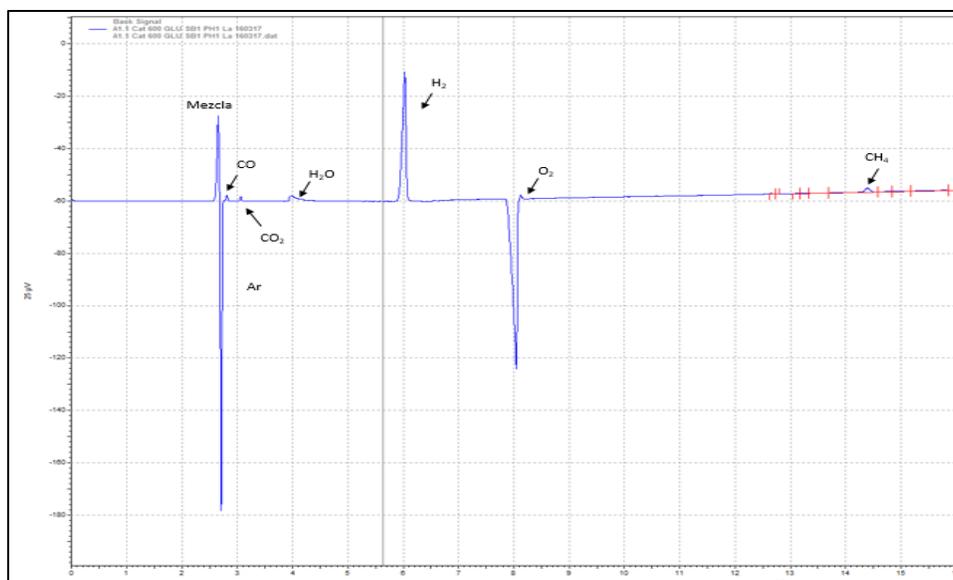


Figura 13. Cromatograma de una muestra obtenida de gasificación con el catalizador de 5%Ni-2%La pH1.

Las curvas de calibración se construyeron usando la caja de vacío del reactor CREC-Riser, en la cual se hacía fluir el gas a analizar, para poder tomar un volumen de muestra conocido e inyectarlo al cromatógrafo de gases.

El área del pico fue medida y se correlaciono con el número de moles inyectados. Posteriormente se calculó el número de moles con la ley gases ideales (Ec 16.)

$$PV = nRT \quad \text{Ec. 16}$$

La curva de calibración para el hidrógeno se presenta a continuación (Fig 14).

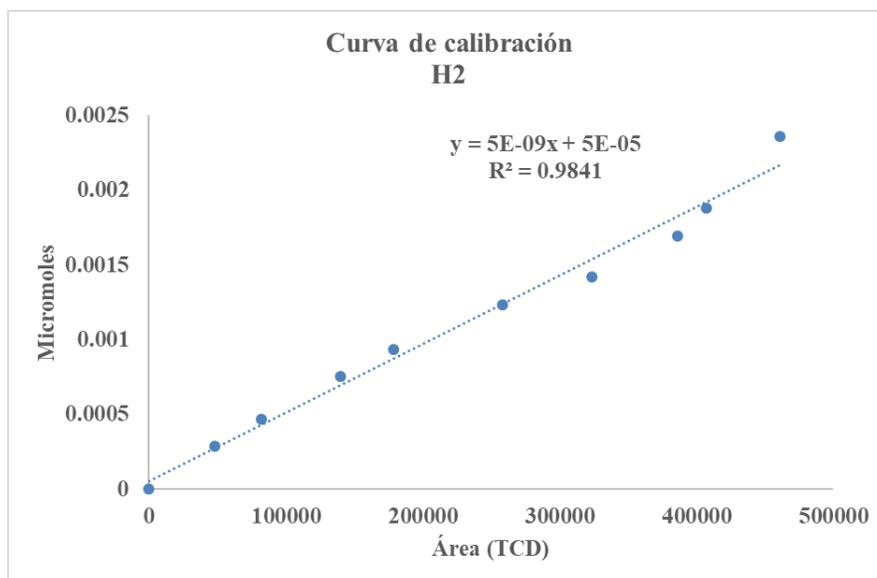


Figura 14. Curva de calibración obtenida para el H₂.

La elaboración de las demás curvas de calibración para cada compuesto identificado se muestra a detalle en el **Apéndice III**.

De esta forma se han reportado los métodos de síntesis de catalizador y las técnicas de caracterización de estos, así como la realización de experimentos. En la siguiente sección se presentan los resultados obtenidos mediante la gasificación de glucosa, así como los resultados del modelo de equilibrio termodinámico elaborado.

Capítulo IV. Modelo Termodinámico

Para determinar si los resultados experimentales se encuentran cercanos o no a los de equilibrio y tener capacidad de realizar un estudio del efecto de las diversas variables que afectan a la gasificación de la biomasa se realizó el cálculo de los resultados de equilibrio usando el software Aspen Plus®.

Este software permite establecer el diagrama de flujo del proceso, estimar las propiedades físicas y químicas de los compuestos, así como realizar un análisis de sensibilidad de las variables del proceso, entre otras opciones. El principal objetivo del modelo es comparar las predicciones de equilibrio con los datos experimentales obtenidos mediante el CREC-Riser Simulator.

Ecuación de estado

La elección de una ecuación de estado apropiada es fundamental para el cálculo correcto de las variables termodinámicas (Volumen, Presión, Composición, etc.) de los diferentes compuestos que se incluyen en el proceso. El seleccionar la ecuación de estado no es algo trivial, ya que no todas las ecuaciones disponibles sirven para todos los sistemas ni proporcionan la misma información.

De todas las ecuaciones disponibles en Aspen Plus®, la ecuación de Peng-Robinson es la más usada para estudios que implican el procesado de hidrocarburos, tales como tratamiento de gases, procesos de refinería o petroquímica [84]. Este paquete también es empleado en la simulación de procesos de reformado con vapor [85].

La ecuación de estado Peng-Robinson utilizada por el Software Aspen Plus® es la que se muestra en la Ec. 17

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m - b) + b(V_m - b)} \quad \text{Ec. 17}$$

En donde, P representa la Presión del gas, T la temperatura y R la constante de los gases, mientras que V_m el volumen molar. Los parámetros a y b se calculan empleando las Ec 18-22

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad \text{Ec. 18}$$

$$K_{ij} = k_{ij}^{(1)} + k_{ij}^{(2)} T + \frac{k_{ij}^{(3)}}{T} \quad \text{Ec. 19}$$

$$a_i = f(T, T_{ci}, \rho_{ci}, \omega_i) \quad \text{Ec. 20}$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad \text{Ec. 21}$$

$$b_i = f(T_{ci}, \rho_{ci}) \quad \text{Ec. 22}$$

La base de datos de propiedades (Aspen Plus ® Property system) contiene un gran número de coeficientes binarios k_{ij} para las parejas de componentes, incluyendo O₂, N₂, CO₂, H₂, etc. Estos parámetros se seleccionan automáticamente cuando se elige el método de Peng-Robinson como ecuación de estado.

Simulación de la biomasa

En Aspen Plus ® el proceso de gasificación de glucosa con agua implica dos fases. Los gases y líquidos se simulan de la misma forma. Cuando se introducen la biomasa que se va a considerar durante la simulación, el usuario debe determinar si estos serán líquidos y gases *convencionales* (*Conventional*), *solid* (sólidos convencionales) o *non-conventional* (sólidos no convencionales). En el caso de los sólidos no convencionales, es indispensable especificar qué modelo de propiedades debe emplear el simulador.

La simulación de este proceso se realiza empleando una serie de equipos: Un reactor *RYIELD* (*reactor de rendimiento*) que se utiliza para descomponer la biomasa en sus elementos/moléculas constituyentes. En este tipo de reactores es necesario definir valores de rendimiento másico para poder calcular la masa de cada producto a la salida del reactor en función de la masa inicial. Estos elementos/moléculas son alimentados a un *RGIBBS* (reactor de Gibbs) junto con el agente gasificante (H₂O). La Figura 15 muestra el acomodo de los reactores empleados para la simulación del proceso de gasificación de la biomasa.

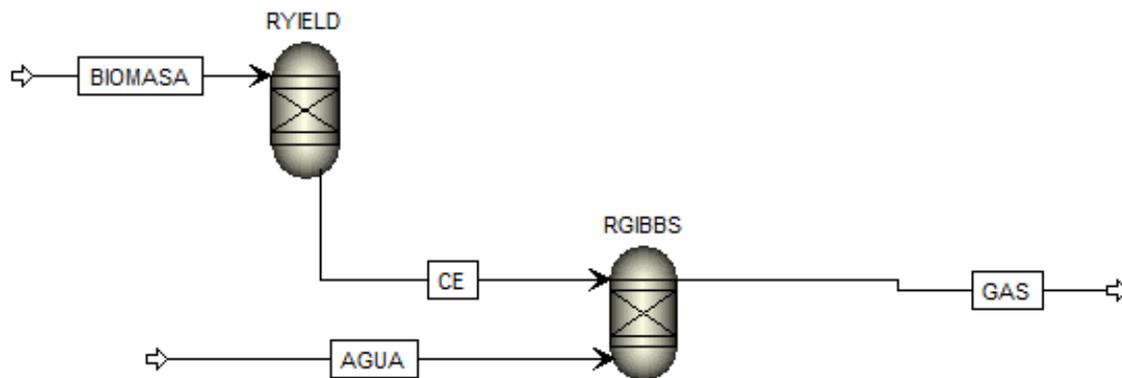


Figura 15. Diagrama de flujo del modelo desarrollado en Aspen Plus.

Minimización de la energía libre de Gibbs

El método de la minimización de la energía libre de Gibbs es una técnica empleada para obtener el equilibrio termodinámico de sistemas con múltiples especies y fases. Este método se usa para obtener el equilibrio cuando se desconocen todas las reacciones químicas que intervienen en el proceso, como es el caso del reformado con vapor [86]. La metodología que se describe a continuación es semejante a la que emplea el reactor *RGIBBS*.

La energía libre de Gibbs es una función de estado termodinámica. Habitualmente no se representa como un valor absoluto, si no mediante la variación de energía que experimenta un sistema termodinámico dado, a presión constante, como se observa en la Ec. 23 donde ΔH es la variación de la entalpía y ΔS de la entropía del sistema termodinámico estudiado.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad \text{Ec. 23}$$

Esta ecuación establece la espontaneidad de las reacciones químicas. Si una reacción presenta un $\Delta G < 0$, la reacción ocurrirá de manera espontánea; mientras que cuando $\Delta G > 0$ la reacción opuesta será espontánea. Cuando $\Delta G = 0$ se considera que el sistema se encuentra en el equilibrio termodinámico. Esta condición es la que permite realizar el cálculo de las condiciones de equilibrio para un sistema mediante la resolución de un problema de minimización. Dado un sistema isotérmico e isobárico con N fases (NF) y N componentes (NC), la energía libre de cada fase (g^k), resulta en la EC. 24

$$G = \sum_{k=1}^{NF} n^k g^k = \sum_{k=1}^{NF} \left(\sum_{i=1}^{NC} n_i^k \right) g^k \quad \text{Ec. 24}$$

En donde n_i^k es el número de moles del componente i en la fase k . La Ec. 24 se puede reformular empleando el potencial químico de un estado de referencia (μ_i^0) y la fugacidad de cada compuesto en cada fase (\hat{f}_i^k), para obtener la Ec. 25

$$G = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NF} n_i^k \left(\mu_i^0 + RT \ln \frac{\hat{f}_i^k}{f_i^0} \right) \quad \text{Ec. 25}$$

Para obtener el estado de equilibrio del sistema, solo se necesita resolver el problema de minimización de la Ec. 25 ya que en el punto en el que la función sea mínima, $\Delta G = 0$, lo que indica que se ha alcanzado el equilibrio termodinámico. Una mayor descripción y procesos algebraicos del proceso de minimización se reporta en el **Apéndice II-A** para procesos homogéneos y **Apéndice II-B** heterogéneos.

Consideraciones termodinámicas del modelo

En esta tesis, se desarrolló un modelo de equilibrio termodinámico no estequiométrico utilizando el software de simulación de procesos Aspen-Plus. Las entradas para la alimentación al modelo se basan en las siguientes consideraciones:

- El gasificador funciona isotérmicamente bajo condiciones de estado estacionario, las cuales se consideran en un gasificador de lecho fluidizado.
- Los principales productos de gasificación son: hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano y vapor de agua.
- Otros elementos presentes en la biomasa tales como el azufre y el nitrógeno no se consideran debido al tipo de biomasa utilizada.
- Se supone que las partículas de biomasa son lo suficientemente pequeñas, de modo que las limitaciones de transporte de masa y calor pueden despreciarse.

Capítulo V. Discusión de Resultados

En esta sección se reportan y se discuten los resultados de caracterización, así como los resultados de composición obtenidos de los experimentos térmicos y catalíticos para la gasificación de glucosa. Finalmente se presenta una comparación entre los datos de equilibrio predichos por el modelo y los resultados experimentales para cada compuesto.

Caracterización de los catalizadores

En esta sección se presentan los datos obtenidos de la caracterización, de los 3 catalizadores que presentaron mejores resultados para la producción de hidrógeno.

Distribución del Tamaño de Partícula (PSD)

La Figura 16 muestra el tamaño de partícula promedio obtenido para los diferentes catalizadores. El rango principal se encuentra entre 64-82 μm , con un valor promedio de 73 μm . Este tamaño de partícula es adecuado para que se lleve a cabo el proceso de fluidización en el reactor que corresponde al grupo A de la clasificación Geldart [87]. Comparando con los valores que se reportan en la hoja de datos del proveedor (60 – 150 μm), la disminución en el tamaño de partícula se puede atribuir a que después de la síntesis del catalizador, el tamaño de partícula se reduce, probablemente por atrición.

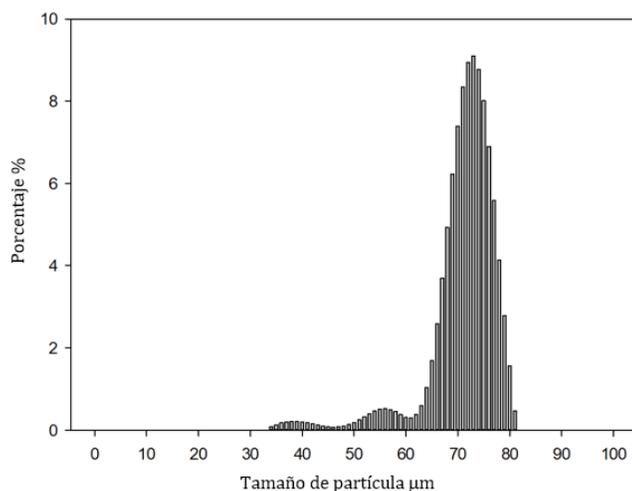


Figura 16. Distribución de tamaño de partícula.

Determinación del área superficial (BET)

La Tabla 2 reporta el área medida por el método BET para tres catalizadores soportados sobre γ -alúmina usando adsorción y desorción de N_2 . Los catalizadores reportados son los que obtuvieron mejores resultados de los 14 materiales estudiados, en cuanto a la producción de hidrógeno.

Tabla 7. Área superficial para los catalizadores sintetizados.

Catalizador	Área (m ² /g)
γ-Alumina	197
5% Ni pH 4	126
5% Ni 2 % Ce pH 4	130
5% Ni 2 % La pH 1	114

Se observa que los materiales con La y Ce como tienen una disminución del área superficial con respecto a la gama alúmina sin metal (197 m²/g). Para el catalizador con 5% Ni hay una reducción hasta 126 m²/g y al agregar lantano se reduce aún más hasta 114 m²/g. Lo anterior ocurre probablemente por la obstrucción de los poros de la alúmina con los metales depositados.

Microscopia de Barrido Electrónico (SEM)

La Figura 17 muestra las micrografías de las partículas obtenidas con el equipo SEM.

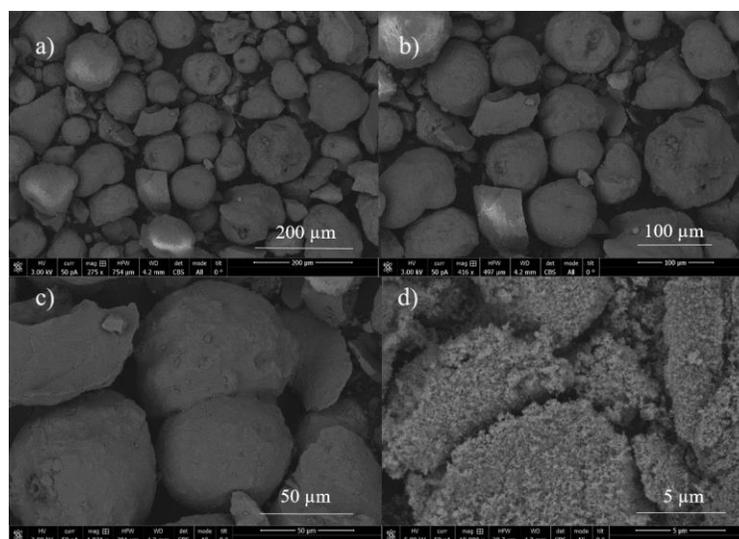


Figura 17. Micrografías SEM para el catalizador de 5%Ni-2%La/γ-Al₂O₃ a) 200 μm, b) 10 μm, c) 50 μm y d) 5 μm (pH = 1).

En la Figura 17 se puede observar que las partículas del catalizador tienen una forma esférica.

Difracción de Rayos X (XRD)

En la Figura 18 se reportan las fases identificadas en los tres catalizadores con mejores resultados, usando el difractograma con XRD.

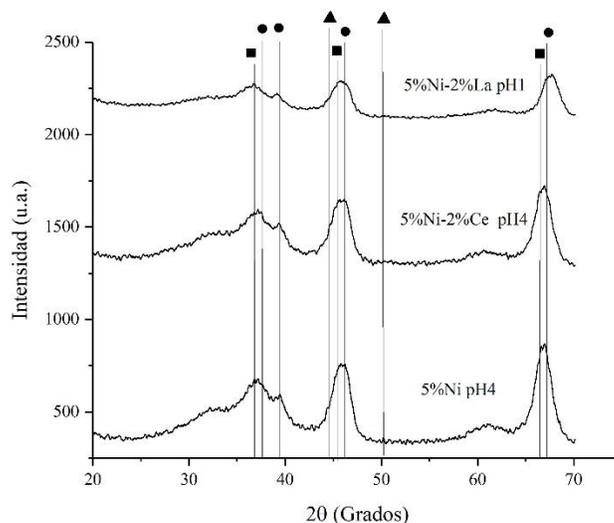


Figura 18. Difractogramas de rayos X para 3 catalizadores: ▲ Ni, ● $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y ■ NiAl_2O_4 .

Se observan los picos característicos de Ni a $2\theta=43.9$ y 51.2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a $2\theta=39.8$, 46 y 67 y NiAl_2O_4 a $2\theta=36.9$, 44.9 y 65.3 acorde con el programa QualX y su correspondiente base de datos [88].

No se detectó la presencia de NiO ya que no se observan picos a valores de $2\theta=43$ y 63 . Usando la Ec. 15, se encontró que el tamaño promedio de cristal es de 40 nm para los catalizadores reportados en la Figura 18.

Absorción Atómica

La Tabla 8 muestra los porcentajes teóricos y experimentales de los metales impregnados sobre el soporte obtenidos con el equipo de Absorción Atómica.

Tabla 8. Porcentaje de Ni, La y Ce para 3 catalizadores.

Catalizador	% de Níquel	% de Lantano
5% Ni pH4	3.99	-
5% Ni-2% La pH1	3.22	1.6
5% Ni-2% Ce pH1	4.53	-

Se observa que para todos los casos una cantidad de metal detectada experimentalmente que es inferior a la calculada teóricamente con una concordancia aceptable.

Composición de los productos de la gasificación

Los experimentos se realizaron en el CREC-Riser Simulator, con una relación vapor/biomasa (S/B por sus siglas en ingles) de 1 g/g con un tiempo de 20 s de reacción a una temperatura de 600 °C.

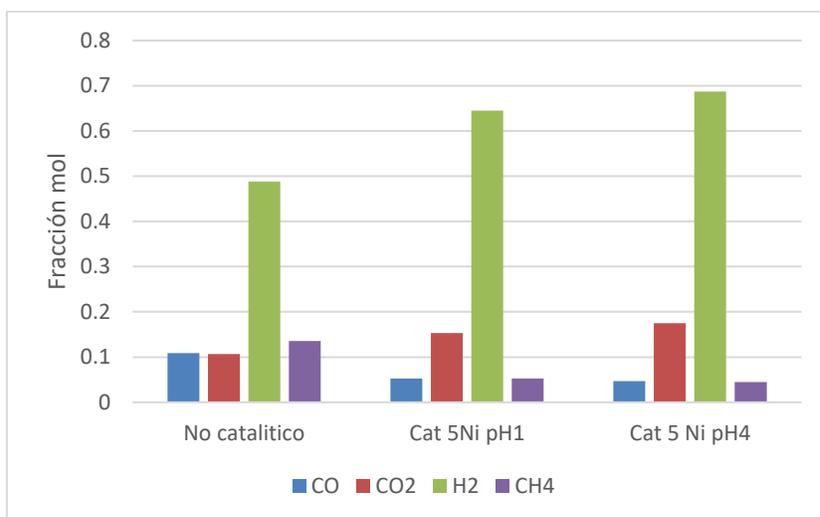


Figura 19. Composición de los productos empleando catalizadores de níquel al 5% en peso pH4 y pH1.

La Figura 19 reporta las fracciones mol de cada producto de la gasificación de glucosa, obtenidos con los catalizadores con solo 5% níquel pH 1 y 4 y sin catalizador. Se observa que los catalizadores de níquel incrementaron la producción de hidrógeno en un 30% y de CO₂ en un 36% con respecto a los experimentos no catalíticos, lo que indica, el efecto positivo del níquel en la producción de hidrógeno y en la oxidación total.

Adicionalmente se observa que la adición de níquel disminuye las producciones de CO Y CH₄, por lo cual se inhibe la oxidación parcial. Los mejores resultados en producción de hidrógeno y oxidación total se obtienen con el catalizador de 5%Ni/ γ -Al₂O₃ pH4 y de esta forma se confirma que el pH también afecta a la eficiencia del catalizador.

Catalizadores con Ni-La

La Figura 20 muestra los resultados obtenidos de la fracción mol para los productos obtenidos de la gasificación de glucosa. Se puede observar que el catalizador que permite obtener la mayor fracción mol para el H₂ es el que contiene 2% La a un pH=1.

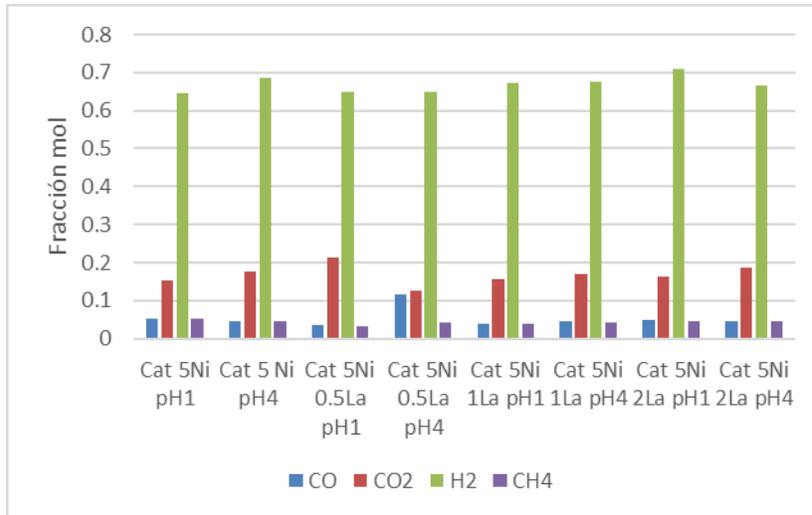


Figura 20. Fracciones mol de los productos con los diferentes catalizadores con 5% níquel y diferentes cargas de lantano y valores de pH.

En esta figura se observa que el pH de preparación del catalizador no tuvo mucha influencia en las fracciones mol de los productos de la gasificación. Con los catalizadores sintetizados a pH1 se obtuvo el mayor valor de la fracción mol de hidrógeno con el material 5%Ni-2%La/ γ -Al₂O₃ y la producción de CO₂ reporto alguna oscilación. Los otros compuestos no tuvieron mayor efecto.

Para los catalizadores sintetizados a pH4 la fracción mol de hidrógeno vario un poco. La fracción mol del CO₂ es menor a bajas cargas con respecto a la reportada a pH1, pero se incrementa con la carga de lantano. A su vez para el metano, la fracción mol oscila ligeramente.

La Figura 21 muestra más detalle de los resultados del hidrógeno.

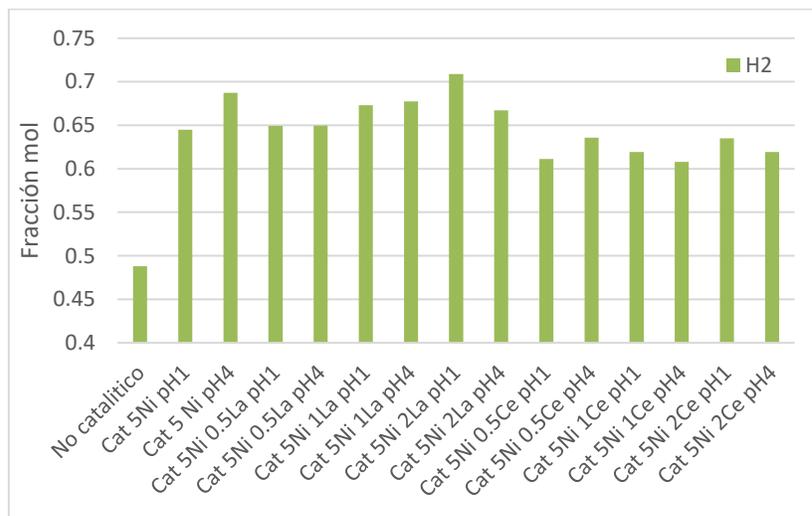


Figura 21. Perfil de fracción mol de hidrógeno a partir de catalizadores con níquel y lantano y cerio usando diferentes cargas y pH.

Se observa que la fracción mol obtenida en los experimentos térmicos es 0.48, después de que se agrega el 5% de níquel, las fracciones mol son distintas para pH=1 y pH=4, siendo mayor para pH=4. Esto indica que el pH de la síntesis de estos catalizadores afecta la producción de hidrógeno ya que a un pH ácido se incrementan la cantidad de sitios ácidos en donde se pueden llevar a cabo las reacciones de gasificación, lo que incrementa la producción de hidrógeno. Al agregar 0.5% de lantano, los valores de pH 1 y 4 prácticamente no afectan la producción de hidrógeno, ya que se obtienen las mismas fracción mol, pero estos valores son casi iguales al valor obtenido con el catalizador de 5% Ni a pH1, lo que indica que en este caso la adición de lantano afecto muy poco la fracción mol de hidrógeno.

Al agregar 1% de lantano, de nuevo los valores de la fracción mol son casi los mismos entre sí, para los valores de pH 1 y 4, pero mayores con respecto a aquellos de 0.5% de lantano. Esto indica un efecto positivo moderado del incremento de la carga de lantano.

Sin embargo, al agregar 2% de lantano, se obtienen diferentes fracciones mol con los valores de pH 1 y 4. Con el catalizador 5%Ni-2%La/ γ -Al₂O₃ pH1 se obtiene la máxima fracción mol, lo que indica que en este proceso afecta el promotor lantano, su cantidad y el valor del pH para la síntesis de este. Con respecto a la fracción mol obtenida con los catalizadores que contienen Cerio, se observa que en términos generales y para todos los casos, la producción de hidrógeno es inferior a la obtenida con los catalizadores que contienen lantano. También se observa que el pH de la síntesis del catalizador y la cantidad de cerio afectan las producciones de hidrógeno, lo cual se puede observar de mejor forma en la Figura 22.

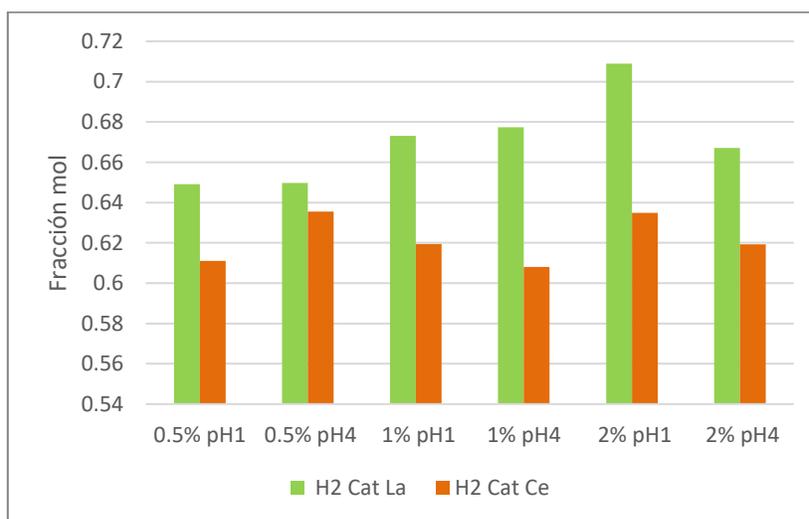


Figura 22. Fracción mol de hidrógeno obtenida con catalizadores 5%Ni con La, Ce a diferentes valores de pH.

En síntesis, la producción de hidrógeno es afectada por el níquel, el porcentaje del promotor y pH de la síntesis del catalizador siendo los catalizadores a pH1 los que obtienen mejores resultados para la fracción mol de hidrógeno.

Catalizadores con Ni-Ce

La Figura 23 presenta las fracciones mol de todos los compuestos obtenidos con los catalizadores que contienen Ce como promotor.

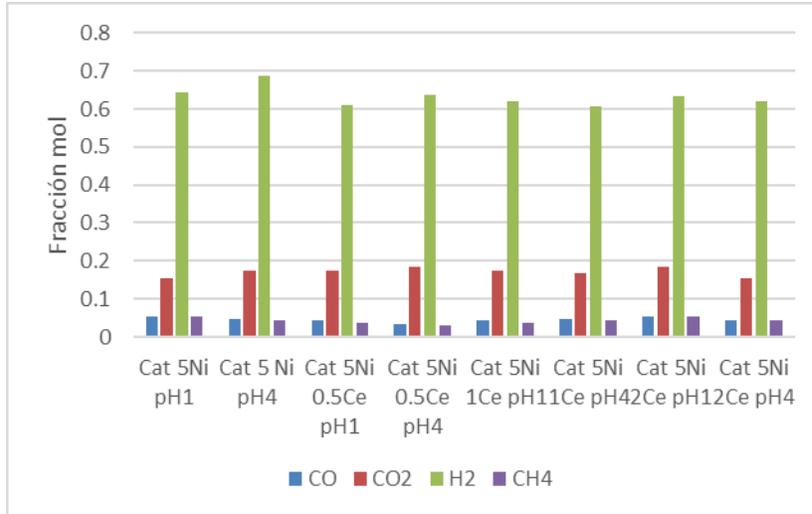


Figura 23. Fracciones mol de los compuestos H_2 , CO , CO_2 y CH_4 obtenidas con los catalizadores que contienen Ce.

Se observa que la producción de hidrógeno para todos los casos tiene un valor de aproximadamente 0.63 y esta es afectada ligeramente por la cantidad de Ce, obteniéndose menores fracciones mol de hidrógeno para los catalizadores a pH4. El CO_2 si es afectado por la presencia del níquel, ya que se observa un incremento de 38% con respecto al experimento térmico. Una vez que se agrega níquel, la producción de CO_2 prácticamente ya no es afectada ni por el Ce ni por su cantidad, ni por el pH de la síntesis. Esto indica que el Ce no favorece a la oxidación total.

El CO y el CH_4 tienen comportamientos semejantes ya que su producción disminuye cuando se usan catalizadores y luego se mantiene prácticamente constante. Lo anterior indica que el Ce disminuye levemente la oxidación parcial.

La Figura 24 presenta el efecto del pH y del tipo de promotor en la producción de monóxido de carbono.

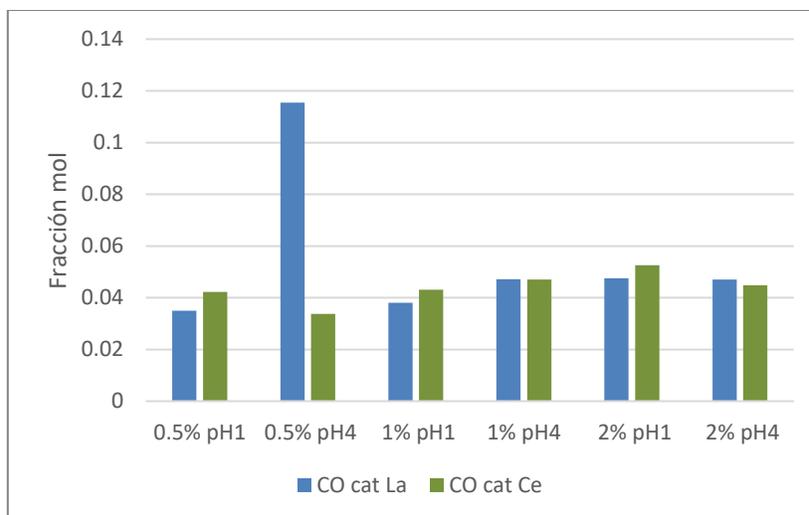


Figura 24. Fracción mol de CO obtenida con catalizadores 5%Ni con La, Ce a diferentes valores de pH.

Se observa un efecto moderado del tipo de promotor, del pH y de la carga del promotor, ya que con cargas de 1% y 2% se observa pequeños incrementos con respecto al 0.5%. La mayor producción se reporta para el catalizador 5%Ni-0.5%La a pH4. Por lo anterior, la oxidación parcial no es afectada significativamente por las variables mencionadas.

La Figura 25 presenta el efecto del pH y del tipo de promotor en la producción de dióxido de carbono.

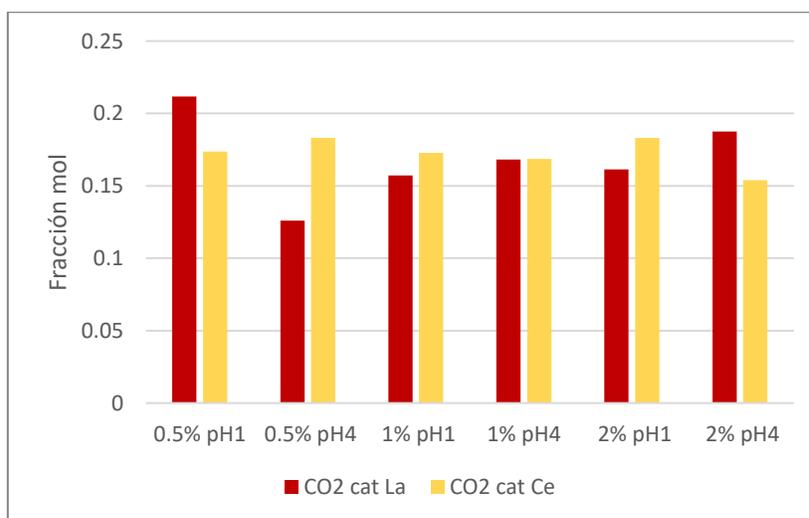


Figura 25. Fracción mol de CO₂ obtenida con catalizadores 5%Ni con La, Ce a diferentes valores de pH.

En términos generales el tipo de promotor afecta a la producción de CO₂, con excepción del caso cuando se usa el 1% de carga del metal y en unos casos el La reporta mayor producción y en otros el Ce. Para la carga de 1% el valor del pH y el tipo de promotor no afecta significativamente la producción de CO₂.

La Figura 26 muestra los valores de las fracciones mol de metano para los catalizadores de La y Ce.

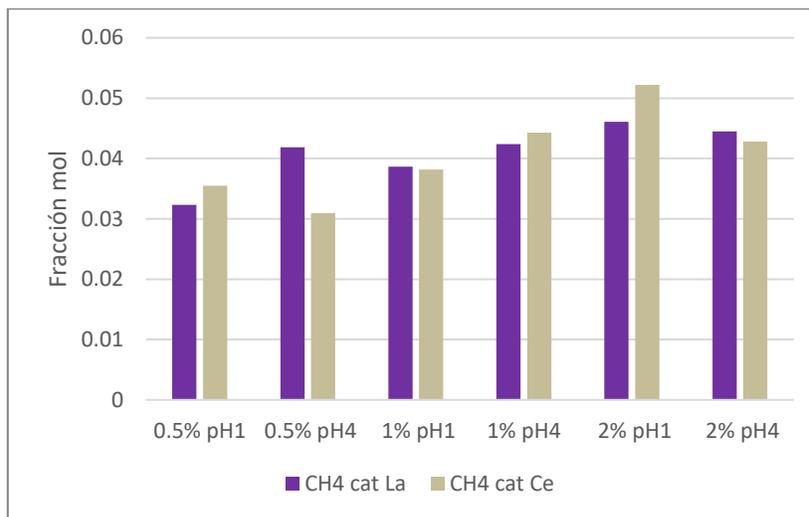


Figura 26. Fracción mol de CH₄ obtenida con catalizadores 5%Ni con La, Ce a diferentes valores de pH.

En términos generales el tipo de promotor afecta casi en todos los casos. El valor del pH también afecta y a pH1 para el 2% del metal se reportan los máximos valores, lo que indica que la carga de metal también afecta en la producción de metano. En síntesis, el catalizador con 5%Ni-2%La- γ -Al₂O₃ reporta la mayor producción de H₂.

Estudio de estabilidad de los catalizadores

Se realizaron experimentos considerando las 2 etapas en la regeneración del catalizador para poderse usar durante la gasificación, que son la oxidación con flujo de aire y la reducción con hidrógeno. Cuando se tiene un nuevo catalizador, antes de utilizarse para la gasificación de la biomasa se oxida con un flujo de aire, después le sigue un flujo de hidrógeno y finalmente antes de comenzar el experimento se hace pasar un flujo de argón.

La oxidación con aire se realiza para obtener el óxido de Níquel (Ni₂O₃), Óxido de La (La₂O₃) y el Óxido de Cerio (CeO₂). La formación de óxidos disminuye la actividad catalítica del catalizador en cuanto a la producción de hidrógeno y por eso es necesario eliminarlos. La regeneración con hidrógeno se realiza para obtener la fase metálica de todos los metales presentes en el catalizador (Ni, La y Ce), y esto es necesario ya que el níquel cuando se encuentra en forma metálica favorece el rompimiento de los enlaces C-C y C-H. [89]

A continuación, se presenta los resultados obtenidos para los 3 catalizadores que presentaron la mayor fracción mol de hidrógeno obtenida, donde: a) Los catalizadores no se regeneran, es decir, se omiten la oxidación con aire y la reducción con hidrógeno y b)

Solo se considera la etapa de oxidación para observar el cambio en la composición de los productos.

Catalizadores de níquel

En la Figura 27-a se reportan los perfiles de fracción mol contra el número de inyecciones, de H₂, CO, CO₂ y CH₄ cuando el catalizador no se regenera, mientras que la figura 27-b reporta los perfiles de los compuestos, pero con la diferencia que entre cada inyección se oxida el catalizador haciendo pasar un flujo de aire.

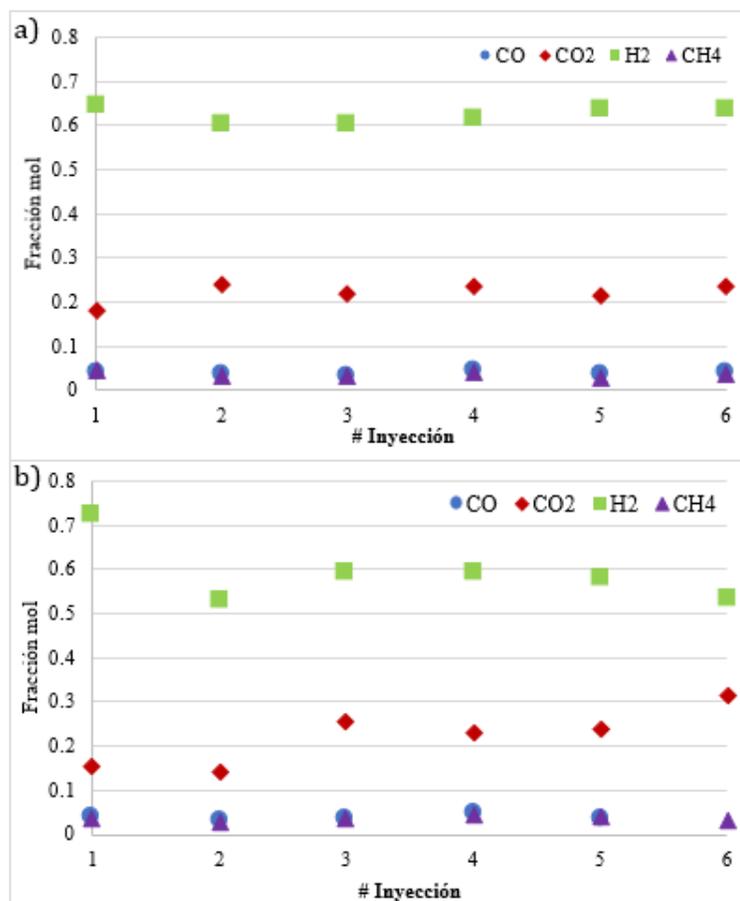


Figura 27. Comparación de estabilidad de los catalizadores para los diferentes compuestos obtenidos durante la gasificación: a) Sin regeneración y b) Sólo oxidado.

De acuerdo con la Figura 27-a los catalizadores de níquel presentaron una fracción mol promedio de hidrógeno de 0.70 cuando la gasificación se realiza de manera normal, esto es cuando se oxida y se reduce el catalizador. Algo semejante ocurre con los otros compuestos.

En la Figura 27-b se observa que usando el catalizador nuevo (es decir, después de ser sintetizado y reducido con hidrógeno) se obtiene una fracción mol de 0.7, luego el catalizador se regenera con aire, se realiza la segunda inyección y la fracción mol

desciende hasta 0.52 (una disminución del 25%), de nuevo se regenera el catalizador con aire, se realiza la tercera inyección y así sucesivamente hasta la sexta inyección pero ya no se recupera el valor original de 0.70 debido a que el máximo valor que se consigue es de 0.60 (una disminución del 14%).

Lo anterior indica una gran promesa tecnológica ya que al parecer el catalizador sin regenerar es eficiente, estable y no se desactiva, lo que evita los gastos de oxidación y de reducción.

Catalizadores de níquel 2% La

En las figuras 28-a y B se describen los resultados obtenidos con el catalizador que contiene lantano. La Figura 28-a presenta el efecto del catalizador no regenerado en la fracción mol de todos los productos de la gasificación y la figura 28-b presenta el efecto del catalizador oxidado sobre la fracción mol de los productos de la gasificación.

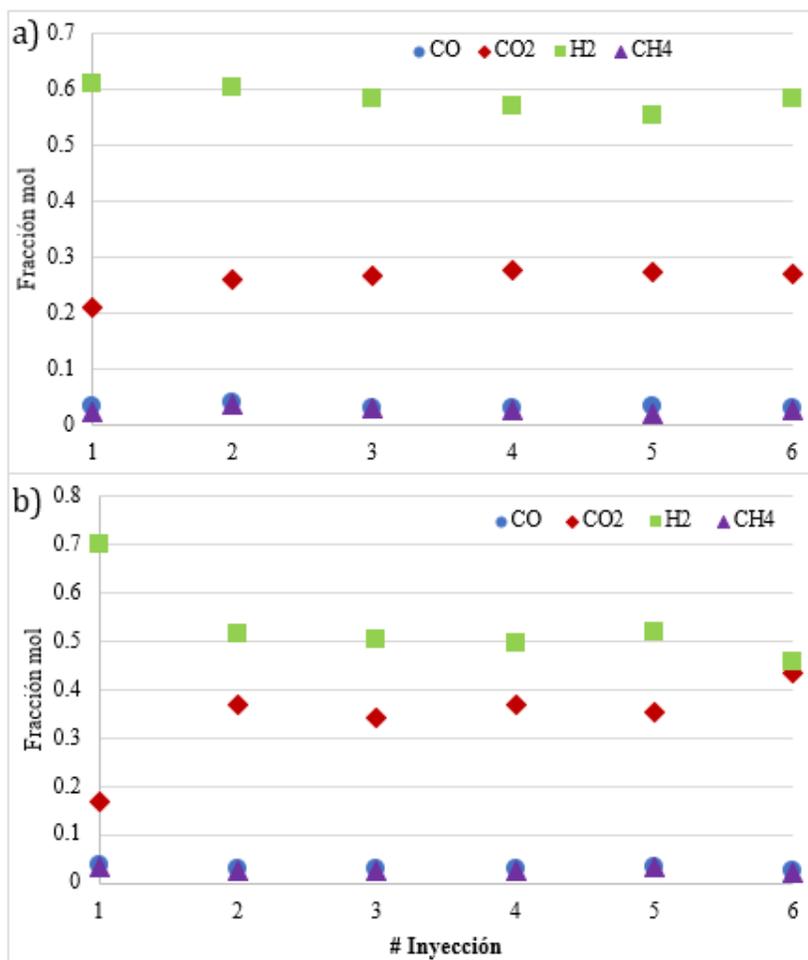


Figura 28. Comparación de estabilidad de los catalizadores para los diferentes compuestos obtenidos durante la gasificación: a) Sin regeneración y b) Sólo oxidado.

De acuerdo con la Figura 28 cuando el catalizador de 5%Ni-2%La/ γ -Al₂O₃ no es regenerado la fracción mol de hidrógeno prácticamente se mantiene constante y esta es una tendencia muy semejante a los resultados obtenidos con el catalizador con 5%Ni / γ -Al₂O₃. Lo anterior indica que los catalizadores de níquel sobre gama alúmina son estables y una vez que se agrega lantano, éste tiene poco efecto en la estabilidad del catalizador.

De acuerdo con la Figura 28-b, cuando se usa el catalizador de níquel y 2% de lantano a pH1 (5%Ni-2%La/ γ -Al₂O₃) únicamente oxidado con aire, la fracción mol de hidrógeno disminuye un 27% al compararse con la fracción mol de 0.7 obtenida durante una gasificación con catalizador fresco. Con lo que se puede inferir que el lantano no tiene mucha influencia en la estabilidad del catalizador, pero si en la producción de hidrógeno.

En la Figura 29 se presenta una comparación de los resultados obtenidos en los experimentos con el catalizador 5%Ni y con el catalizador 5%Ni-2%La después de efectuar 6 inyecciones sin regeneración del catalizador.

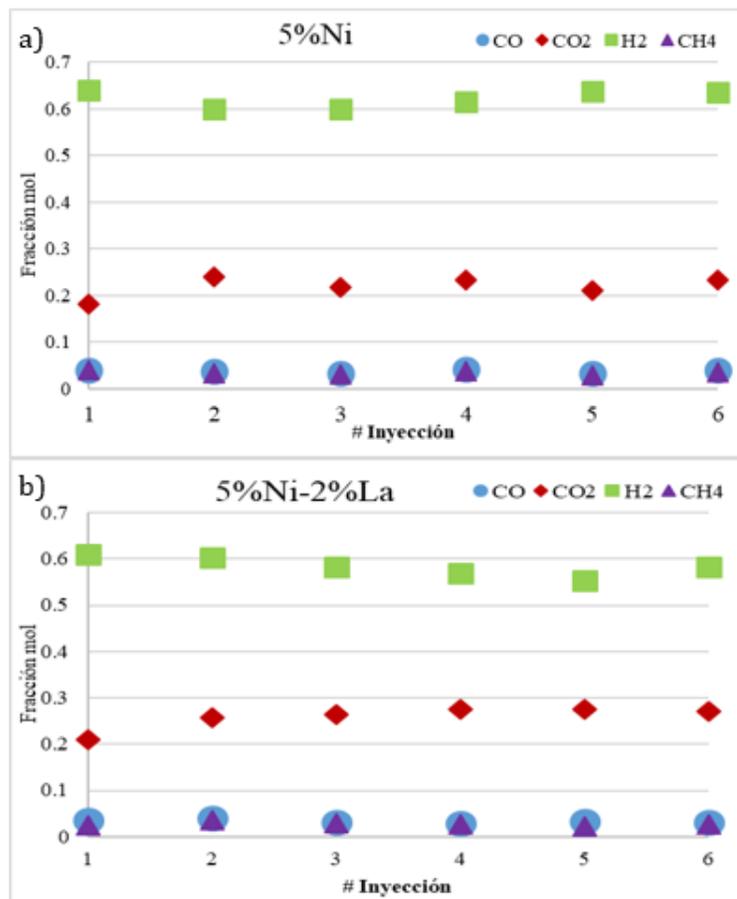


Figura 29. Perfiles de fracción mol de todos los compuestos para diferentes inyecciones. a) catalizador de 5%Ni y b) catalizador 5%Ni-2%La.

Se observa que los perfiles de hidrógeno usando los catalizadores 5%Ni y 5%Ni-2%La son muy semejantes comparando las figuras 29 a y b. De igual forma comparando los

perfiles de los compuestos CO, CO₂ y CH₄ también son semejantes entre ellos. Lo anterior indica que la presencia de promotor tiene poco efecto en la estabilidad del catalizador.

Catalizadores de níquel 2%Ce

Las figuras 30-a y b reportan respectivamente las fracciones mol de los compuestos cuando se usó catalizador de 5%Ni-2%Ce/ γ -Al₂O₃ sin regeneración y con oxidación con aire.

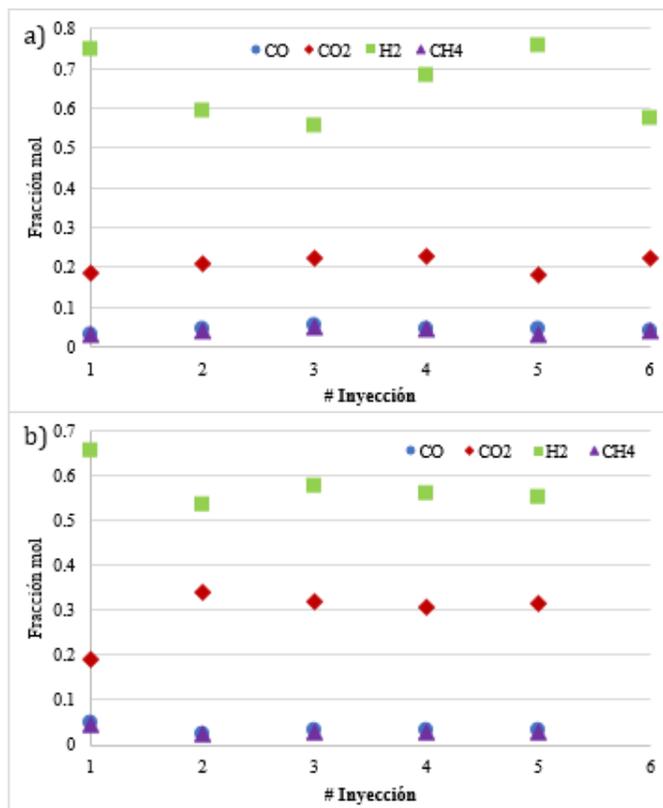


Figura 30. Comparación de estabilidad de los catalizadores para los diferentes compuestos obtenidos durante la gasificación: a) Sin regeneración y b) Solo oxidado.

En la Figura 30-a que reporta los resultados con el catalizador sin regenerar, se observa una oscilación en la fracción mol del hidrógeno, alcanzando máximos superiores de 0.75, mientras que las composiciones de los otros compuestos se mantienen prácticamente constantes después de cada inyección.

En la Figura 30-b la fracción mol de hidrógeno desciende un 18% después de la segunda inyección con respecto a los resultados de la primera inyección y en las posteriores inyecciones ya no se recupera el valor original. De nuevo, para el caso del cerio, se presenta una tendencia semejante a la reportada para el lantano. Al parecer no es necesario oxidar el catalizador con aire

El catalizador de níquel con 2% de Cerio a pH 4 es el que presento una mayor disminución en la fracción mol de hidrógeno, ya que disminuyó un 18% cuando solo se oxido el catalizador y hasta un 19% cuando el catalizador no es regenerado.

De los catalizadores sintetizados se seleccionó el catalizador de 5%Ni-2%La/ γ -Al₂O₃ pH1 que presento mejores resultados para la producción de H₂ y se variaron ciertas condiciones de operación, como lo son el tiempo de reacción (5, 10, 20, 30 y 40s), relación vapor/biomasa (0.5, 1 y 1.5 g/g).

Efecto del tiempo de reacción y la relación vapor/biomasa

En base a los resultados obtenidos se varió el tiempo de reacción y las relaciones vapor biomasa para el catalizador de 5%Ni-2%La/ γ -Al₂O₃ el cual presento la mayor fracción mol de hidrógeno. La Figura 31 presenta el efecto de la relación vapor biomasa en los perfiles de la relación H₂/CH₄ en función del tiempo de reacción.

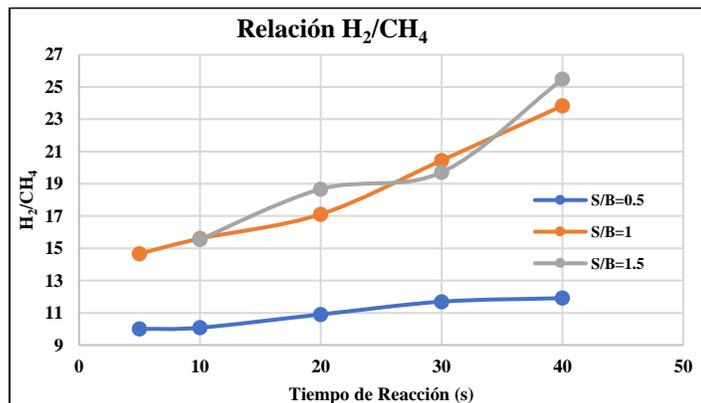


Figura 31. Perfiles de relación H₂/CH₄ en función del tiempo de reacción a diferentes relaciones S/B a 600 °C.

La grafica anterior muestra el efecto de las variables tiempo de reacción y relación vapor biomasa, en la relación de H₂/CH₄ y se muestra que la mayor producción de H₂ se obtiene con 30s de reacción y una S/B=1. Se observa la tendencia que la producción se incrementa con el tiempo de reacción y que la mejor relación vapor/biomasa es 1 porque al incrementarla a 1.5 la producción decrece, probablemente porque el exceso de agua inhibe la producción de hidrógeno.

Modelo de equilibrio termodinámico

A continuación, se presenta los resultados obtenidos con el modelo de equilibrio termodinámico para las relaciones de S/B=1 y 1.5.

La Figura 32 presenta la comparación de las fracciones molares obtenidas del modelo y los experimentos de los compuestos CO, CO₂, CH₄ y H₂ para la gasificación de glucosa a 600 °C, 20s de reacción y una S/B =1, con el catalizador de 5%Ni – 2%La/γ – Al₂O₃ pH1. Para los 4 compuestos todas las tendencias son correctas, ya el H₂ teórico es mayor que el experimental, por ser producto, el CO teórico es menor que el experimental, por ser reactivo. El CO₂ teórico es mayor que el experimental, por ser un producto y el CH₄ teórico es menor que el experimental por ser un reactivo.

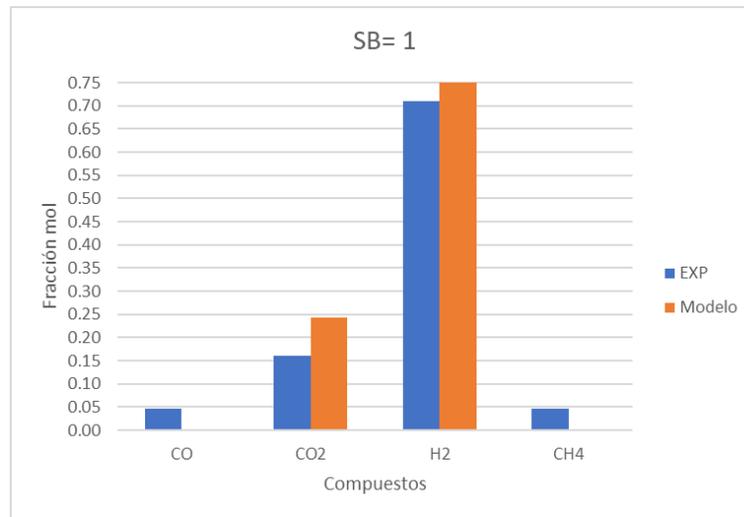


Figura 32. Fracciones molares experimentales y teóricas.

El porcentaje de desviación de los datos experimentales con respecto a los teóricos se calcula con la fórmula:

$$\%Desviación = \frac{Teorico - Experimental}{Experimental} \times 100 \quad \text{Ec. 26}$$

Para el hidrógeno la desviación es de 6%, y puede considerarse aceptable por estar cercana al 5%.

Por otra parte, la figura 33 presenta las fracciones mol obtenidas de la simulación para la relación vapor/biomasa= 1.5.

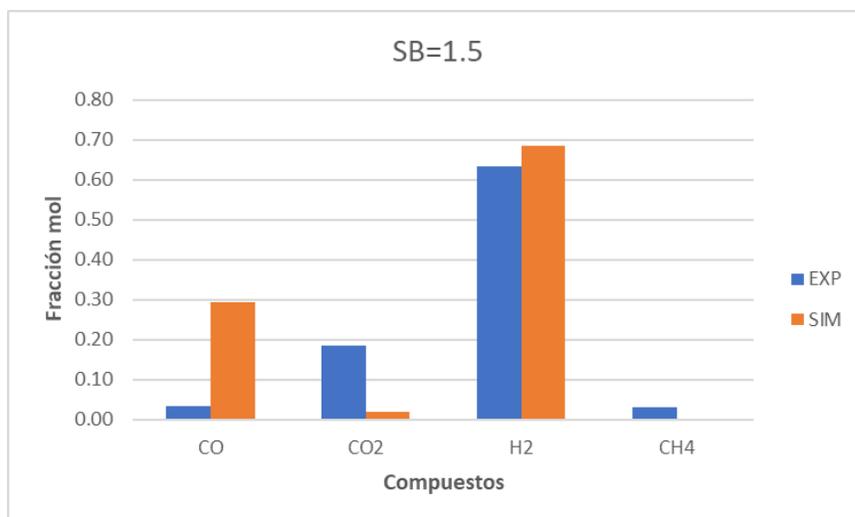


Figura 33. Fracción mol para los compuestos a S/B=1.5

Se observa que para relación S/B=1.5 el CO simulado tiene un valor mayor que el experimental, el CO₂ simulado tiene un valor muy bajo, el H₂ simulado es ligeramente mayor que el teórico y el CH₄ simulado también tiene un valor muy pequeño. En este caso el H₂ tiene la tendencia correcta ya que en el equilibrio su fracción mol debe ser mayor que la experimental. El metano también tiene la tendencia correcta ya que el valor experimental debe ser mayor al simulado en el equilibrio, o bien, el valor de la fracción mol en el equilibrio debe ser el mínimo posible.

La siguiente Figura 34 presenta las fracciones mol obtenidas de la simulación para las relaciones vapor/biomasa=1 y 1.5.

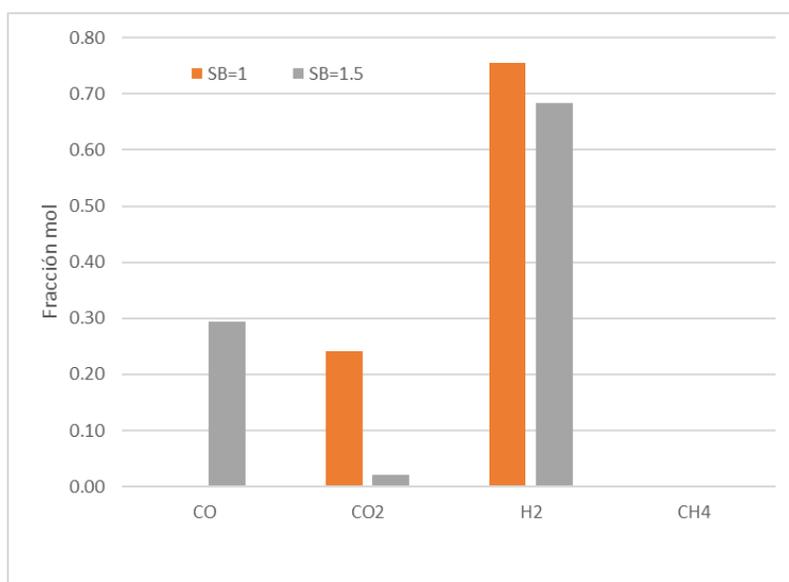


Figura 34. Fracciones mol de la simulación para diferentes valores vapor/biomasa.

Se observa que para la relación de vapor/glucosa igual a 1 se reporta la máxima producción de hidrógeno y la mínima de CO₂, sin embargo, los comportamientos de los reactivos CO y CH₄ son muy semejantes y la fracción mol disminuye al aumentar la relación S/B.

Las predicciones del modelo son adecuadas pues predicen las tendencias de la producción de hidrógeno, donde se observa que ésta se incrementa con la relación vapor/biomasa y esto es razonable ya que en el sistema se encuentran presentes más átomos de hidrógeno. Para el CO que es reactivo en el sistema reaccionante, la relación vapor/biomasa afecta poco a sus fracciones mol. El CO₂ prácticamente no se produce, para ninguna relación vapor biomasa.

Efecto de la temperatura

En este apartado se presentan los perfiles obtenidos para el modelo de equilibrio termodinámico para los gases producto de la gasificación de la biomasa en función de la temperatura. La Figura 35 muestra los perfiles para los productos de la gasificación con una relación S/B=1.

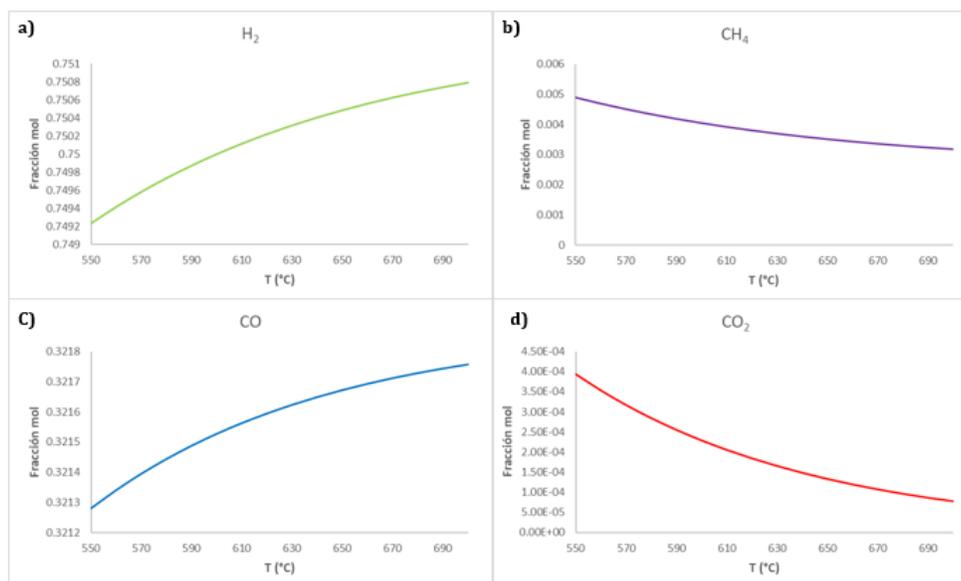


Figura 35. Perfiles de temperatura para los compuestos obtenidos de la gasificación de biomasa con una S/B=1.

El hidrógeno y el CO, de acuerdo con las reacciones estequiométricas, participan en reacciones endotérmicas, con entalpías positivas, las cuales incrementan la constante de equilibrio y la conversión con la temperatura de acuerdo a la ecuación de Van Hoff (Ec. 29) y por esta razón el perfil de fracción mol-temperatura se incrementa con la temperatura.

$$\ln K_a = -\frac{\sum_i v_i \Delta G_{f,i}^0}{RT} \quad \text{Ec. 29}$$

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = -\frac{1}{R} \frac{d}{dT} \left[\frac{\sum_i \nu_i \Delta G_{f,i}^0}{T} \right] = -\frac{1}{R} \frac{d}{dT} \left[\frac{\Delta G_{rxn}}{T} \right] \quad \text{Ec. 30}$$

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = -\frac{1}{R} \left[\frac{\Delta H_{rxn}}{T^2} \right] = \frac{\Delta H_{rxn}}{RT^2} \quad \text{Ec. 31}$$

El CO₂ y el CH₄, de acuerdo a las reacciones estequiométricas, participan en reacciones exotérmicas, con entalpías negativas, las cuales disminuyen la constante de equilibrio y la conversión con la temperatura de acuerdo a la ecuación de Van Hoff y por esta razón el perfil de fracción mol-temperatura disminuye con la temperatura.

La Figura 36 presenta los perfiles de fracción mol vs temperatura para una S/B=1.5 para el hidrógeno, metano, monóxido de carbono y dióxido de carbono.

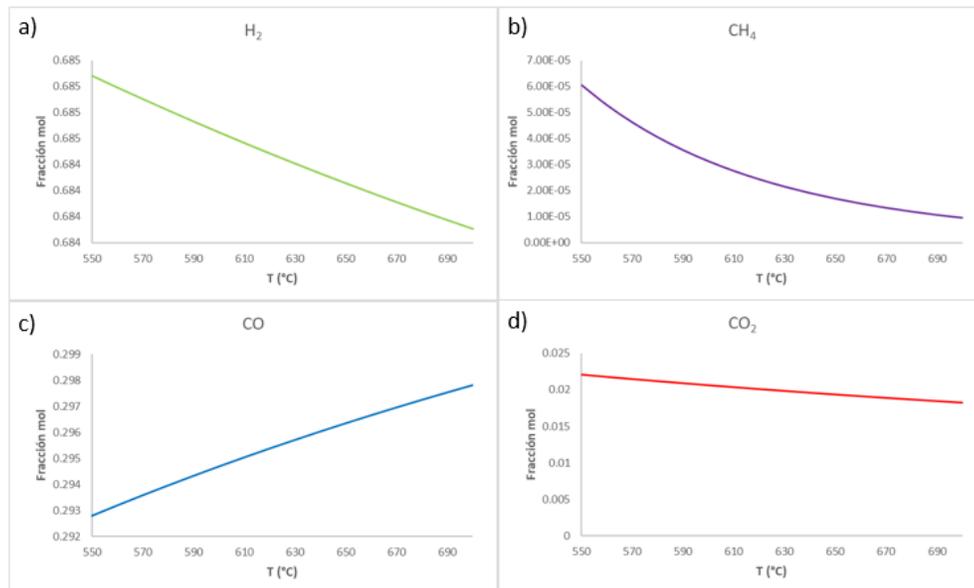


Figura 36. Perfiles de fracción mol-temperatura para los compuestos usando S/B=1.5

Para la relación S/B= 1.5 el comportamiento de los perfiles fracción mol contra temperatura es semejante a aquel de los perfiles para la relación de S/B= 1, pero la cantidad de hidrógeno ya no se incrementa, y estos resultados del modelamiento permitirán encontrar un valor óptimo de la relación S/B.

En resumen, el modelo termodinámico en equilibrio predice correctamente las tendencias de los perfiles de fracción mol de los diversos compuestos con temperatura, para las relaciones S/B=1 y 1.5.

Capítulo VI. Conclusiones

1. El reactor Riser-Simulator requiere usar catalizadores fluidizables y por ello se sintetizaron materiales con estas características las cuales fueron corroboradas por sus tamaños, su forma esférica y de partícula ya que por sus características pertenecen al grupo A de la clasificación Geldart.
2. De acuerdo con los análisis de XRD, se detectaron 3 fases (Ni, γ -Al₂O₃ y NiAl₂O₄). Se observaron los picos característicos de Ni, no se detectó la presencia de NiO y se encontró que el tamaño promedio de cristal es de 40 nm.
3. De acuerdo con los análisis BET, se registró una disminución del área superficial de los catalizadores impregnados con metales (114-130 m²/g) con respecto al área del soporte gama alúmina (197 m²/g), debido a que el metal o los metales ocupan área y obstruyen las entradas de los poros.
4. El equipo de absorción atómica proporcionó valores de las cargas de metal cercanos a las calculadas, lo cual indica que el proceso de síntesis fue adecuado.
5. Con respecto a los experimentos térmicos o no catalíticos, el uso del catalizador con níquel (5%Ni/ γ -Al₂O₃) permitió obtener incrementos de 30% y 36%, en las fracciones mol de H₂ y CO₂ respectivamente. Por otra parte, se obtuvieron disminuciones de 50% y 60% en las fracciones mol de CH₄ y CO respectivamente. Lo anterior indica el efecto positivo del níquel para obtener un gas de síntesis con mayor calidad.
6. Con respecto a los resultados con níquel, la adición del promotor de lantano permitió obtener, en el mejor de los casos (5%Ni-2La/ γ -Al₂O₃-pH1) un incremento del 9% en la fracción mol de H₂, lo que indica el efecto positivo de la presencia del lantano.
7. Con respecto a los resultados con níquel, la adición del promotor cerio permitió obtener, en el mejor de los casos (5%Ni-2Ce/ γ -Al₂O₃-pH4) un decremento del 5% en la fracción mol de H₂, lo que indica que el cerio no favorece la producción de H₂, pero si favorece el consumo de metano, a través de la reacción de reformado de metano, ya que hubo un decremento del 19%.
8. El lantano y el cerio no tienen mucha influencia en la estabilidad del catalizador, ya que se obtienen perfiles muy semejantes con los catalizadores 5%Ni/ γ -Al₂O₃-pH1, 5%Ni-2La/ γ -Al₂O₃-pH1 y 5%Ni-2%Ce/ γ -Al₂O₃-pH4, cuando se hicieron varias inyecciones sin que se regeneraran los catalizadores y no se desactivaron. El uso de este tipo de catalizadores sin regenerar puede significar una gran promesa tecnológica ya que evitan los gastos de oxidación y de reducción.
9. Cuando se usa el catalizador 5%Ni-2%La/ γ -Al₂O₃ únicamente oxidado con aire, la fracción mol de hidrógeno disminuye un 7% al compararse con la fracción mol de 0.7 obtenida durante una gasificación con catalizador fresco. Esta tendencia es muy semejante a la obtenida cuando se usó catalizador con puro níquel (5%Ni/ γ -Al₂O₃).

10. El efecto de las variables tiempo de reacción y relación vapor biomasa, en la relación de H_2/CH_4 indica que la mayor producción de H_2 se obtiene con 30 segundos de reacción y $S/B=1$. Se observa la tendencia que la producción se incrementa con el tiempo de reacción y que la mejor relación vapor/biomasa es 1 porque al incrementarla a 1.5 la producción decrece, probablemente porque el exceso de agua inhibe la producción de hidrógeno.
11. Se ha trabajado con un modelo no-estequiométrico para predecir las composiciones de equilibrio de los productos de la gasificación de biomasa, usando el software Aspen Plus a través de proponer un reactor de rendimiento (RYIELD) seguido de un reactor de equilibrio de Gibbs (RGIBBS).
12. La comparación del modelo con los datos experimentales es adecuada para las relaciones de vapor/biomasa de 1 y 1.5 ya que los valores de las fracciones mol teóricas del hidrógeno y el CO_2 son mayores que las experimentales y esto es correcto debido a que estos compuestos son productos y el modelo debe predecir las fracciones molares óptimas. A su vez las fracciones molares teóricas del CO y CH_4 son menores que las experimentales y esto es correcto ya que el modelo debe predecir el máximo consumo de los reactivos.
13. La propuesta de modelos termodinámicos permite interpretar los resultados experimentales y generar las bases de diseño de un reactor para gasificación de biomasa.
14. Los catalizadores de níquel depositados sobre gama alúmina con promotores de La o Ce tuvieron actividad catalítica mayor que aquel con únicamente níquel. Los catalizadores con promotor permitieron obtener una fracción mol de hidrógeno de 0.70 superior al 0.45 por lo cual se acepta la hipótesis.

Trabajo a futuro

Basados en los resultados obtenidos en este trabajo, se recomiendan las siguientes consideraciones para realizar como trabajo a futuro.

1. Sintetizar catalizadores con impregnados con otros metales, como promotores, tales como: Ru, CaO y MgO.
2. Estudiar otros compuestos modelo, tales como 2-metoxi-4metilfenol, tolueno, etc. Debido a que el primero es un componente representativo de la lignina y el segundo es un representante de los alquitranes.
3. Construir un modelo cinético para poder complementarlo con un modelo de equilibrio termodinámico.
4. Estudiar la degradación de biomasas sólidas, tales como: astillas de madera, residuos del agave del mezcal, etc.

Referencias

- [1] G. G. Jankes, M. R. Trninic, M. S. Stamenic, "*Biomass Gasification with CHP Production. A review of the State-of-the-Art Technology and Near Future Perspectives*", Thermal Science, Vol 16, pp-S115-S130, **(2012)**.
- [2] M. J. Valencia-Botero and C. A. Cardona-Alzate, "*Análisis del ciclo de vida para la producción de hidrógeno como combustible del futuro*," Life Cycle Anal. Hydrog. Prod. Future Fuel Engl., vol. 25, no. 2, pp. 165–179, Mayo **(2013)**.
- [3] 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)**.
- [4] "*Hydrogen - the fuel of the future*," Chem. Bus., vol. 27, no. 9, pp. 32–34, Septiembre **(2013)**.
- [5] 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)**.
- [6] "*Hydrogen generation using sunlight*," Chem. Bus., vol. 27, no. 9, pp. 7–7, Septiembre **(2013)**.
- [7] K. Maniatis, G. Guiu, J. Riesgo, "*European commission perspective in biomass and waste thermochemical conversion*", Proceedings of an Expert Meeting, 1-18, **(2002)**.
- [8] M. F. Demirbas, "*Nitrogenous Chemicals from Carbon Based Materials*", Energy Explored, exploit, 23, 215-224, **(2005)**.
- [9] Lin Y, Tanaka S, "*Ethanol fermentation from Biomass resources: current state and prospects*", Appl Microbiol Biotechnol, vol 69, 627-642, **(2006)**.
- [10] S. Sharma, S. K. Ghoshal, "*Hydrogen the future transportation fuel: from Production to Applications*", Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol 43, 1151-1158, **(2015)**.
- [11] 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)**.
- [12] H.I de Lasa, E. Salices, J. Mazumder, R. Lucky, "*Catalytic steam gasification of biomass: Catalysts, thermodynamics and Kinetics*", Chem. Rev 11, 5404-5433, **(2011)**.
- [13] R. J. Evans, T. A. Milne, "*Molecular Characterization of the Pyrolysis of Biomass*", 1, Fundamentals, Energy and Fuels, 123-137, **(1987)**.

-
- [14] P. Parthasarathy, K.S. Nayanan, "Hydrogen production from steam gasification of biomass: influence of process parameters on hydrogen yield- a review", *Ren Eng.*, 570-579, **(2014)**.
- [15] L. Fagbemi, L. Khezami, R. Capart, "Pyrolysis products from different biomasses: Application to the thermal cracking of tar", *Appl. Energy*. 69, 293-306, **(2001)**.
- [16] Q. Yu, C. Brage, G. Chen, "Temperature impact on the formation of tar from biomass pyrolysis in a Free-fall reactor", *J. Apply Pyrolysis* 40-41, 481-489, **(1997)**.
- [17] M. Mahishi, D. Goswami, "thermodynamic optimization of biomass gasifier for hydrogen production", *Int. J. Hydrogen Eng.*, 32, 3831-3840, **(2007)**.
- [18] M.A. Dietenberger, M. Anderson, Vision of the U.S. "Biofuel Future: A Case for Hydrogen-Enriched Biomass Gasification", *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 8863– 8874, **(2007)**.
- [19] Narvaez, A. Orio, M.P. Aznar, J. Corella, "Biomass Gasification with Air in an Atmospheric Bubbling Fluidized bed: Effect of six operational variables on the Quality of the Produced Raw gas", *Ind. Eng. CHem .Res* 5885, 2110-2120, **(1996)**.
- [20] R. A. Knight, "Experience with raw gas analysis from pressurized gasification of biomass", *Biomass and bio.*, 18, 67-77, **(2000)**.
- [21] C. M. Kinoshita, Y. Wang, J. Zhou, "Tar formation under different biomass gasification conditions", *Appl. Pyrolysis*. 29, 19-181, **(1994)**.
- [22] Huber, G. W. ; Iborra, S. S; Corma, A. *Chem Rev*, 106, 4044, **(2006)**.
- [23] W. Chaiwat, I. Hasegawa, K. Mae, "Examination of the Low-Temperature Region in a Downdraft Gasifier for the Pyrolysis Product Analysis of Biomass Air Gasification", *Ind. Eng. Chem Res*, 48, 8934-8943, **(2009)**.
- [24] P. Basu, "Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Desing", First Ed., Elsevier, **(2010)**.
- [25] M. Bartels, W. Lin, J. Nijenhuis, F. Kapteijn, J.R. van Ommen, "Agglomeration in fluidized beds at high temperatures: Mechanisms, detection and prevention", *Prog. Energy Combust, Sci* 34, 633-666, **(2008)**.
- [26] M. C. Naranjo, "Gasificación de biomasa y residuos en lecho fluidizado: estudios en planta piloto," Universidad de Sevilla, **(2009)**.
- [27] Z. Abu El-Rub, E.A. Bramer, G. Brem, "Review of Catalysts for tar elimination in Biomass Gasification Processes", *Ind. Eng. Chem. Res* 43. 6911-6919, **(2004)**.

-
- [28] A. Iriondo, V.L. Barrio, J.F. Cambra, P.L. Arias, M.B. Güemo, R.M. Navarro, et al, “*Influence of La₂O₃ modified support and Ni and Pt active phases on glycerol steam reforming to produce hydrogen*”, 1275-1278, **(2009)**.
- [29] H.J. Huang, S. Ramaswamy, “*Modeling biomass gasification using thermodynamic equilibrium approach*”, Appl. Biochem, 154, 14-25, **(2008)**.
- [30] Li X, Grace Jr, “*Biomass gasification in a circulating fluidized bed*”, Biomass Bioenergy, vol 26, 171-193, **(2004)**.
- [31] Matheiu P, Dubuisson R, “*Performance analysis of a biomass gasifier*”, Energy M., vol 33, 882-889, **(2002)**.
- [32] Baratieri M, Baggio P, Fiori L, Grigiante M., “*Biomass as an energy source: thermodynamic constraints on the performance of the conversion process*”, Bioresour Technol, 99:7063–73, **(2008)**.
- [33] Mahishi MR, Goswami DY. “*Thermodynamic optimization of biomass gasifier for hydrogen production*”, Int J Hydrog Energy, 32:3831–40, **(2007)**.
- [34] Jarunthammachotes S, Dutta A. “*Thermodynamic equilibrium model and second law analysis of a downdraft waste gasifier*”, Energy, 32, 1660-1669, **(2007)**.
- [35] Basu P, “*Combustion and gasification in fluidized beds*”, USA: CRC Press, Taylor & Francis; **(2006)**.
- [36] Melgar A, Perez JF, Laget H, Horillo A, “*Thermochemical equilibrium modelling of a gasifying process*”, Energy Convers Manag, 48:59–67, **(2007)**.
- [37] Zainal ZA, Ali R, Lean CH, Seetharamu KN, “*Prediction of performance of a downdraft gasifier using equilibrium modeling for different biomass materials*”, Energy Convers Manag, 42, 1499-15, **(2001)**.
- [38] Barman NS, Ghosh S, Sudipta D., “*Gasification of biomass in a fixed bed downdraft gasifier: a realistic model including tar*”, Bioresour Technol, 107, 505–11, **(2012)**.
- [39] 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, 6912-6926, **(2014)**.
- [40] 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)**.

-
- [41] L. Devi, K. J. Patasinki, F.J.J. Janssen, "A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes", *Biomass and Bioenergy*, 24, 125-140, **(2003)**.
- [42] A.K. Dalai, E. Sasaoka, H. Hikita, D. Ferdous, "Catalytic Gasification of Sawdust Derived from various Biomass", *Energy and Fuels*, 17, 1456-1463, **(2003)**.
- [43] M.P. Aznar, M.A. Caballero, J.A. Sancho, E. Francés, "Plastic waste elimination by co-gasification with coal and biomass in fluidized bed with air in pilot plant", *Fuel Process. Technol*, 87, 409-420, **(2006)**.
- [44] G. Hu, S. Xu, S. Li, C. Xiao, "Steam Gasification of apricot stones with olivine and dolomite as downstream catalysts", *Fuel Process, Technol*, 87, 375-382, **(2006)**.
- [45] L. Devi, K. J. Patasinki, F.J.J.G. Janssen, P.C. a. Bergman, "Catalytic decomposition of biomass using use of dolomite and untreated olivine", *Renew. Energy*, 30, 215-224, **(2005)**.
- [46] G. Xu, T. Murakami, T. Suda, S. Kusama, T. Fujimori, "Distinctive Effects of CaO Additive on Atmospheric Gasification of Biomass at Different Temperatures", *Ind. Eng. Chem. Res*, 44, 5864-5868, **(2005)**.
- [47] Corella J, Aznar MP, Delgado J, Aldea E., "Steam gasification of cellulosic wastes in a fluidized bed with downstream vessels", *Ind Eng Chem Res*, 30, 2252-62, **(1991)**.
- [48] Han L, Wang Q, Yang Y, Yu C, Fang M, Luo Z., "Hydrogen production via CaO sorption enhanced anaerobic gasification of sawdust in a bubbling fluidized bed", *catalysts. Ind Eng Chem Res*, 32,1-10, **(1993)**.
- [49] Kelly-Yong TL, Lee KT, Mohamed AR, Bhatia S., "Potential of hydrogen from oil palm biomass as a source of renewable energy worldwide", *Energy Polic*, 35, 5692-701, **(2007)**.
- [50] Inayat A, Ahmad MM, Mutalib MIA, Yusup S, "Process modeling for parametric study on oil palm empty fruit bunch steam gasification for hydrogen production", *Fuel Process Technol*, 93, 26-34, **(2012)**.
- [51] Turn S, Kinoshita C, Zhang Z, Ishimura D, Zhou J., "An experimental investigation of hydrogen production from biomass gasification", *Int J Hydrog Energy*, 23, 641-8, **(1998)**.
- [52] Moghadam RA, Yusup S, Uemura Y, Chin BLF, Lam HL, Al Shoaibi A, "Syngas production from palm kernel shell and polyethylene waste blend in fluidized bed catalytic steam co-gasification process", *Energy* 75, 40-4, **(2014)**.

-
- [53] Luo S, Xiao B, Hu Z, Liu S, Guo X, He M., "Hydrogen-rich gas from catalytic steam gasification of biomass in a fixed bed reactor: influence of temperature and steam on gasification performance", *Int J Hydrog Energy*, 34, 2191–4, **(2009)**.
- [54] Weerachanchai P, Horio M, Tangsathitkulchai C, "Effects of gasifying conditions and bed materials on fluidized bed steam gasification of wood biomass", *Bioresour Technol*, 100, 1419–27, **(2009)**.
- [55] Udomsirichakorn J, Basu P, Salam PA, Acharya B, "CaO-based chemical looping gasification of biomass for hydrogen-enriched gas production with in situ CO₂ capture and tar reduction", *Fuel Process Technol*, 127, 7–12, **(2014)**.
- [56] D. Sutton, B. Kelleher, J. R. H. Ross, "Review of literatura on catalysts for biomass gasification", *Fuel Process, Technol*, 73, 155-173, **(2001)**.
- [57] S.W. Lee, S. S. Nam, S.B. Kim, "The effect of Na₂CO₃ on the catalytic gasification of rice Straw over nickel catalysts supported on kieselguhr", *Korean J. Chem Eng*, 17, 174-178, **(2000)**.
- [58] P. A. Simell, J.K. Leppalahtia, J.B. Bredenberg, "Catalytic purification of tarry fuel gas with carbonate rocks and ferrous materials", *Fuel* 71, 211-218, **(1992)**.
- [59] E.G. Baker, L.K. Mudge, M.D. Brown, "Steam gasification of biomass with nickel secondary catalysts", *Ind. Eng. Chem. Res*, 26,1335-1339, **(1987)**.
- [60] P. Aznar, M.A. Caballero, J. Gil, J.A. Martin, J. Corella, "Commercial Steam Reforming Catalysts To improve Biomass Gasification with Steam-oxygen Mixtures", *Catalytic Tar removal, Ind. Eng. Chem*, 37, 2668-2680, **(1998)**.
- [61] Rapagna S, Jan N, Kiennmann A, "Steam gasification of biomass in a fludized bed of olivine particles", *Biomass-Bionergy*,187-197, vol 19, **(2000)**.
- [62] Corella J, Aznar M-P, Gil J, Caballero MA., "Biomass gasification in fluidized bed: where to locate the dolomite to improve gasification?", *Energy Fuels*, 13, 1122–7, **(1999)**.
- [63] Gil J, Corella J, Aznar MaP, Caballero MA., "Biomass gasification in atmospheric and bubbling fluidized bed: effect of the type of gasifying agent on the product distribution", *Biomass- Bioenergy*, 17, 389–403, **(1999)**.
- [64] Kurkela E, Ståhlberg P., "Air gasification of peat, wood and brown coal in a pressurized fluidized-bed reactor. I. Carbon conversion, gas yields and tar formation", *Fuel Process Technol*, 31 ,1–21, **(1992)**.

-
- [65] Gebhard SC, Wang D, Overend RP, Paisley MA., “*Catalytic conditioning of synthesis gas produced by biomass gasification*”, Biomass- Bioenergy, 7, 307–313, **(1994)**.
- [66] Miccio F, Picarelli A, Ruoppolo G., “*Increasing tar and hydrocarbons conversion by catalysis in bubbling fluidized bed gasifiers*”, Fuel Process Technol, 141, 31–7, **(2016)**.
- [67] Srinakruang J, Sato K, Vitidsant T, “*A highly efficient catalyst for tar gasification with steam*”, Catal commun, 437-440, vol 6, **(2005)**.
- [68] Chaiprasert P, Vitidsant T., “*Effects of promoters on biomass gasification using nickel/dolomite catalyst*”, Korean J Chem Eng, 26, 1545–1549, **(2009)**.
- [69] Srinakruang J, Sato K, Vitidsant T, Fujimoto K., “*A highly efficient catalyst for tar gasification with steam*”, Catal Commun, 6, 437–40, **(2005)**.
- [70] Nishikawa J, Nakamura K, Asadullah M, Miyazawa T, Kunimori K, Tomishige K., “*Catalytic performance of Ni/CeO modified with noble metals in steam gasification of biomass*”, Catal Today, 131,146–155, **(2008)**.
- [71] Efika CE, Wu C, Williams PT., “*Syngas production from pyrolysis–catalytic steam reforming of waste biomass in a continuous screw kiln reactor*”, J Anal Appl Pyrolysis,95, 87–94, **(2012)**.
- [72] Nahil MA, Wang X, Wu C, Yang H, Chen H, Williams PT., “*Novel bi-functional Ni- Mg-Al-CaO catalyst for catalytic gasification of biomass for hydrogen production with in situ CO₂ adsorption*”, RSC Adv, 3, 5583–5590, **(2013)**.
- [73] Mazumder J, de Lasa HI. , “*Catalytic steam gasification of biomass surrogates: thermodynamics and effect of operating conditions*”. Chem Eng J, 293,232–42, **(2016)**.
- [74] A. Galiano, F. Nocera, M. Bruno, “*Development of an equilibrium-based model of gasification of biomass by Aspen Plus*”, Energy Procedia, vol 111, pp. 1010-1019, **(2017)**.
- [75] A. Ravikiran, T. Renganathan, “*Generalized Analysis of gasifier Performance using equilibrium modeling*”, Industrial and Engineering Chemistry Research, American Chemical Society, **(2011)**.
- [76] Wayne D., Anthony R., David K., “*Aspen Plus Simulation of Biomass Gasification in a Steam Blown Dual Fluidised Bed*”, Dublin Institute of Technology, Arrow@Dit, 212-220, **(2013)**.
- [77] J. Francois, L. Abdelouahed, G. Mauviel, F. Patisson, “*Detailed process modelling of a wood gasification combined heat and power plant*”, Biomass Bioenergy, 51 68-82, **(2013)**.

-
- [78] E. Salaiques, 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)**.
- [79] J. Mazumder, H.I. de Laza, "Fluidizable Ni/La₂O₃- γ -Al₂O₃ catalyst for steam gasification of a cellulosic biomass surrogate", *Appl. Catal. B. Environ.*, vol 160-161, 67-79, **(2014)**.
- [80] A. Kuhn, Cindy Torres, A. Mazumder, "CO₂ Biomass fluidized gasification: Thermodynamics and reactivity studies", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 96, 2176-2184, **(2018)**.
- [81] J. Mazumder, H.I. de Laza; "*Ni catalyst for steam gasification biomass: Effect of La₂O₃ loading*", *Catal Today*, vol 237, 100-110, **(2014)**.
- [82] Calvin H. Bartholomew; "*Chemistry of Nickel-Alumina Catalysts*", Department of chemical Engineering Sci., **(1976)**.
- [83] H.I de Lasa, Riser Simulator, US Patent 5102628, **(1992)**.
- [84] Aspen Technology Inc. Aspen Physical Property System, V7.3.2.; Burlington, MA, **(2012)**.
- [85] García-Lario, A. L.; Aznar, M. P.; Grasa, G. S.; Murillo, R. "*Evaluation of process variables on the performance of Sorption Enhanced Methane Reforming*", *J. Power Sources* **(2015)**.
- [86] Rossi, C.; Alonso, C.; Antunes, O.; Guirardello, R.; Cardozofilho, L. "*Thermodynamic analysis of steam reforming of ethanol and glycerine for hydrogen production*", *Int. J. Hydrogen Energy* **(2009)**.
- [87] D. Geldart., "*Types of Gas Fluidization*". *Powder Technology*, vol. 7, 285-292, **(1973)**.
- [88] Altomare, A., Corriero, N., Cuocci, C., Falcicchio, A., Moliterni, A., Rizzi, R. *QUALX2.0: a qualitative phase analysis software using the freely available database POW_COD*, *J. Appl. Cryst.*, 48, 598-603, **(2015)**.
- [89] W. Kolasinski, "Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience", Department of Chemistry, West Chester University, Third Edition, Chapter 3, **(2012)**.

Apéndice I

El procedimiento para la realización de los experimentos en el CREC Riser se describe a continuación:

1. Se eleva la temperatura de la caja de vacío a 200 °C.
2. Se carga el contenedor de reactor con el catalizador en caso de que la gasificación sea catalítica y se cierra el reactor.
3. Una vez hecho esto se revisan las fugas en las líneas de transporte de los gases, para poder elevar las temperaturas en la parte inferior y superior del reactor.
4. Se eleva la temperatura a la cual se realizará la gasificación, cuando se alcanzan las temperaturas programadas se realiza una prueba de fugas como se describe a continuación: el reactor debe estar en posición OPEN, LOAD y VENT, después se activa el botón ARGON y se aumenta la presión del sistema hasta 24 psi aproximadamente, luego se desactiva el VENT y el ARGON, se cierra el reactor con CLOSED. La presión del reactor debe mantenerse o bien caer 0.001 psi en dos segundos.
5. Si la prueba de fugas es aceptable, se establecen las presiones en la caja de vacío (aproximadamente 3 psia) y en el reactor (14.7 aproximadamente) para poder comenzar con el experimento.
6. En el caso de la glucosa donde la muestra es líquida, se carga la jeringa y se prepara para la inyección, registrando el peso de la jeringa sin glucosa y con glucosa, se revisa que el programa Personal DaqView esté configurado para guardar los datos de presión del experimento.
7. 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 (5000 rpm).
8. Después se realiza la inyección y se espera a que el tiempo de reacción programado termine (20 s por ejemplo), en ese momento el reactor RISER automáticamente activa OPEN (se registra la presión máxima que se muestra para el reactor) y las presiones de la caja de vacío y el reactor a las que 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.
9. Una vez realizado lo anterior se puede tomar 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.

Apéndice II-A

A continuación, se describe el procedimiento detallado para determinar la composición para sistemas homogéneos que corresponde a la mínima energía libre de Gibbs de una mezcla reaccionante.

La energía libre de Gibbs de un sistema de C compuestos y conteniendo n_i moles de componente i es:

$$G = \sum_{i=1}^C n_i \bar{G}_i = \sum_{i=1}^C n_i [(\bar{G}_i - G_i^0) + G_i^0]$$

Pero

$$\bar{G}_i - G_i^0 = RT \ln \frac{\bar{f}_i}{f_i^0}$$

De modo que la energía total de Gibbs es

$$G = \sum_{i=1}^C n_i \left(G_i^0 + RT \ln \frac{\bar{f}_i}{f_i^0} \right)$$

Debido a que todos los componentes son gases. La presión de la reacción es también la presión de estados normal (1 atm). Las actividades $\left(\frac{\bar{f}_i}{f_i^0} \right)$ de los componentes reaccionantes vienen dadas por:

$$\frac{\bar{f}_i}{f_i^0} = y_i \gamma_i = \frac{n_i}{n} \gamma_i$$

Donde n es el número total de moles en la mezcla reaccionante, incluyendo las especies que no reaccionen. Debido a las altas temperaturas que se presentan, es bastante razonable suponer soluciones ideales en fase gaseosa, lo que implica $\gamma_i = 1$, por lo que se tiene:

$$\frac{\bar{f}_i}{f_i^0} = \frac{n_i}{n}$$

Por lo tanto, la energía libre de Gibbs se convierte en:

$$G = \sum_{i=1}^C n_i \left(G_i^0 + RT \ln \frac{n_i}{n} \right)$$

Puesto que RT es una constante, independiente de la composición, el mínimo de G ocurre a la misma composición que el mínimo de G/RT :

$$\frac{G}{RT} = \sum_{i=1}^c n_i \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i}{n} \right)$$

Por lo que el problema queda reducido a encontrar las cantidades de componentes n_i , que corresponden al mínimo de G/RT . Sin embargo, el problema se complica por el hecho de que no todas las combinaciones de n_i son aceptables. Los n_i están limitados por la conservación de las especies atómicas, por lo que deben satisfacer las siguientes relaciones

$$\sum_{i=1}^c a_{ji} n_i = b_j \text{ para } 1 \leq j \leq M$$

Donde a_{ji} son los números de átomo-gramos del elemento (atómico) j en un mol de moléculas i , M es el número de elementos presentes en la mezcla reaccionante y b_j es el número total de átomo-gramos de elemento j en la mezcla reaccionante.

Se desarrolló el método del gradiente máximo con el cual se determina el mínimo de $F = G/RT$. El método es iterativo y se usa una solución aproximada del mínimo para encontrar otra aproximación, que se espera sea mejor. La iteración se continúa hasta que se alcanza el grado de convergencia deseado.

Empezaremos suponiendo que tenemos una solución aproximada (después de k iteraciones) para los números de moles $n_1^k, n_2^k, \dots, n_c^k$ que satisfagan las ecuaciones de conservación de átomos. La función energía libre total de gibbs G^k/RT se expresa como:

$$\frac{G^k}{RT} = F^k = \sum_{i=1}^c n_i^k \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right)$$

Ahora efectuamos un desarrollo en serie de Taylor para F en torno a $(n_1^k, n_2^k, \dots, n_c^k)$:

$$F^{k+1} = F^k + \sum_{i=1}^c (n_i^{k+1} - n_i^k) \frac{\partial F^k}{\partial n_i} + \sum_{i=1}^c \sum_{l=1}^c \frac{1}{2} (n_i^{k+1} - n_i^k)(n_l^{k+1} - n_l^k) \frac{\partial^2 F^k}{\partial n_i \partial n_l} + \text{terminos de orden superior}$$

Recordando el desarrollo de la serie de Taylor:

Se ocupa la función

$$f(x, y) = f(a, b) + (x - a)f_x(a, b) + (y - b)f_y(a, b) + \frac{1}{2!}(x - a)^2 f_{xx}(a, b) + 2(x - a)(y - b)f_{xy} + (y - b)^2 f_{yy}(a, b) + \dots$$

Si suponemos que $C=2$, obtenemos

$$F^{k+1} = F^k + (n_1^{k+1} - n_1^k) \frac{\partial F^k}{\partial n_1} + (n_2^{k+1} - n_2^k) \frac{\partial F^k}{\partial n_2} + \frac{1}{2} \left[(n_1^{k+1} - n_1^k)(n_1^{k+1} - n_1^k) \frac{\partial^2 F^k}{\partial n_1 \partial n_1} + (n_1^{k+1} - n_1^k)(n_2^{k+1} - n_2^k) \frac{\partial^2 F^k}{\partial n_1 \partial n_2} + (n_2^{k+1} - n_2^k)(n_1^{k+1} - n_1^k) \frac{\partial^2 F^k}{\partial n_2 \partial n_1} + (n_2^{k+1} - n_2^k)(n_2^{k+1} - n_2^k) \frac{\partial^2 F^k}{\partial n_2 \partial n_2} \right]$$

Simplificando:

$$F^{k+1} = F^k + (n_1^{k+1} - n_1^k) \frac{\partial F^k}{\partial n_1} + (n_2^{k+1} - n_2^k) \frac{\partial F^k}{\partial n_2} + \frac{1}{2} \left[(n_1^{k+1} - n_1^k)^2 \frac{\partial^2 F^k}{\partial n_1^2} + 2(n_1^{k+1} - n_1^k)(n_2^{k+1} - n_2^k) \frac{\partial^2 F^k}{\partial n_1 \partial n_2} + (n_2^{k+1} - n_2^k)^2 \frac{\partial^2 F^k}{\partial n_2^2} \right]$$

Generalizando:

$$F^{k+1} = F^k + (n_i^{k+1} - n_i^k) \frac{\partial F^k}{\partial n_i} + (n_i^{k+1} - n_i^k) \frac{\partial F^k}{\partial n_i} + \frac{1}{2} \left[(n_i^{k+1} - n_i^k)^2 \frac{\partial^2 F^k}{\partial n_i^2} + 2(n_i^{k+1} - n_i^k)(n_l^{k+1} - n_l^k) \frac{\partial^2 F^k}{\partial n_i \partial n_l} + (n_l^{k+1} - n_l^k)^2 \frac{\partial^2 F^k}{\partial n_l^2} \right]$$

Despreciamos los términos de orden superior y realizamos la derivación necesaria con lo que obtenemos

Calculo de $\frac{\partial F^k}{\partial n_i}$:

$$\frac{\partial F^k}{\partial n_i} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left[\sum_{i=1}^C n_i^k \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right) \right]$$

Como ejemplo se desarrolla la primera derivada con respecto a n_1 , $\frac{\partial F^k}{\partial n_1}$:

$$\frac{\partial F^k}{\partial n_1} = \frac{\partial}{\partial n_1} \left[\sum_{i=1}^C n_i^k \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right) \right]$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{\partial}{\partial n_1} \left[n_1 \left(\frac{G_1^0}{RT} + \ln \frac{n_1}{n} \right) + n_2 \left(\frac{G_2^0}{RT} + \ln \frac{n_2}{n} \right) + \dots \right] \\
&= \frac{\partial}{\partial n_1} \left[n_1 \left(\frac{G_1^0}{RT} + \ln n_1 - \ln n \right) + n_2 \left(\frac{G_2^0}{RT} + \ln n_2 - \ln n \right) \right]
\end{aligned}$$

Considerando que $n = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots)$

$$\begin{aligned}
&= \left[n_1 \left(0 + \frac{1}{n_1} - \frac{1}{n_1 + n_2 + n_3} \right) \right] + \left(\frac{G_1^0}{RT} + \ln n_1 - \ln n \right) (1) + \left[n_2 \left(0 + 0 - \frac{1}{n_1 + n_2 + n_3} \right) \right] \\
&= \frac{n_1}{n_1} - \frac{n_1}{n} + \left(\frac{G_1^0}{RT} + \ln \frac{n_1}{n} \right) - \frac{n_2}{n} \\
&= 1 - \frac{n_1}{n} + \left(\frac{G_1^0}{RT} + \ln \frac{n_1}{n} \right) - \frac{n_2}{n} \\
&= 1 - \left(\frac{n_1 + n_2}{n} \right) + \left(\frac{G_1^0}{RT} + \ln \frac{n_1}{n} \right) \\
&= 1 - \left(\frac{n}{n} \right) + \left(\frac{G_1^0}{RT} + \ln \frac{n_1}{n} \right) \\
&\frac{\partial F^k}{\partial n_1} = \left(\frac{G_1^0}{RT} + \ln \frac{n_1}{n} \right)
\end{aligned}$$

De manera semejante para n_2 :

$$\frac{\partial F^k}{\partial n_2} = \left(\frac{G_2^0}{RT} + \ln \frac{n_2}{n} \right)$$

Generalizando para n_1, n_2, n_3, \dots

$$\frac{\partial F^k}{\partial n_i} = \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i}{n} \right)$$

Calculo de $\frac{\partial^2 F^k}{\partial^2 n_i}$:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 F^k}{\partial^2 n_i} &= \frac{\partial}{\partial n_i} \left[\frac{\partial F^k}{\partial n_i} \right] \\
\frac{\partial^2 F^k}{\partial^2 n_i} &= \frac{\partial}{\partial n_i} \left[\left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i}{n} \right) \right] \\
\frac{\partial^2 F^k}{\partial^2 n_i} &= \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln n_i - \ln n \right)
\end{aligned}$$

$$\frac{\partial^2 F^k}{\partial^2 n_i} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln n_i - \ln(n_1 + n_2 + n_3 + \dots) \right)$$

$$\frac{\partial^2 F^k}{\partial^2 n_i} = \left[0 + \frac{1}{n_i} - \frac{1}{n} \right]$$

Calculo de $\frac{\partial^2 F^k}{\partial n_i \partial n_l}$:

$$\frac{\partial^2 F^k}{\partial n_i \partial n_l} = \frac{\partial}{\partial n_l} \left[\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right]$$

$$= \frac{\partial}{\partial n_l} \left[\frac{G_i^0}{RT} + \ln n_i^k - \ln n^k \right]$$

$$= \frac{\partial}{\partial n_l} \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln n_i - \ln(n_1 + n_2 + n_3 + \dots) \right)$$

$$\frac{\partial^2 F^k}{\partial n_i \partial n_l} = 0 + 0 - \frac{1}{n}$$

$$\frac{\partial^2 F^k}{\partial n_i \partial n_l} = -\frac{1}{n}$$

De modo que la aproximación para F^{k+1} se convierte en

$$F^{k+1} = F^k + \sum_{i=1}^C (n_i^{k+1} - n_i^k) \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^C n_i^k \left(\frac{n_i^{k+1} - n_i^k}{n_i^k} - \frac{n^{k+1} - n^k}{n^k} \right)^2$$

Trataremos ahora de encontrar los valores de n_i^{k+1} que minimicen F^{k+1} , pero que satisfagan aun las ecuaciones del balance de masa. Con ese propósito, escribamos

$$\phi^{k+1} = F^{k+1} + \sum_{j=1}^M \pi_j \left(- \sum_{i=1}^C a_{ji} n_i^{k+1} + b_j \right)$$

Donde π_j son los multiplicadores de lagrange. Debido a que se buscaran que sean satisfechas las ecuaciones de balance de masa, tendremos $\phi = F$ y podemos minimizar ϕ en vez de F . Del cálculo básico, sabemos que el minimo de una función ocurre cuando se anulan todas las derivadas parciales de la función.

Se calcula la derivada de $\frac{\partial \phi^{k+1}}{\partial n_i^{k+1}}$

$$\frac{\partial \phi^{k+1}}{\partial n_i^{k+1}} = \frac{\partial}{\partial n_i^{k+1}} \left[F^{k+1} + \sum_{j=1}^M \pi_j \left(- \sum_{i=1}^C a_{ji} n_i^{k+1} + b_j \right) \right]$$

Se sustituye F^{k+1} :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi^{k+1}}{\partial n_i^{k+1}} = \frac{\partial}{\partial n_i^{k+1}} & \left[\sum_{i=1}^C n_i^k \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right) \right. \\ & + \sum_{i=1}^C (n_i^{k+1} - n_i^k) \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^C n_i^k \left(\frac{n_i^{k+1} - n_i^k}{n_i^k} - \frac{n^{k+1} - n^k}{n^k} \right)^2 \\ & \left. + \sum_{j=1}^M \pi_j \left(- \sum_{i=1}^C a_{ji} n_i^{k+1} + b_j \right) \right] \end{aligned}$$

Si suponemos que $C=2$ y $M=2$, derivando con respecto a n_1^{k+1} se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi^{k+1}}{\partial n_1^{k+1}} = \frac{\partial}{\partial n_1^{k+1}} & \left[n_1^k \left(\frac{G_1^0}{RT} + \ln \frac{n_1^k}{n^k} \right) + n_2^k \left(\frac{G_2^0}{RT} + \ln \frac{n_2^k}{n^k} \right) + (n_1^{k+1} - n_1^k) \left(\frac{G_1^0}{RT} + \ln \frac{n_1^k}{n^k} \right) \right. \\ & + (n_2^{k+1} - n_2^k) \left(\frac{G_2^0}{RT} + \ln \frac{n_2^k}{n^k} \right) \\ & + \frac{1}{2} \left[n_1^k \left(\frac{n_1^{k+1} - n_1^k}{n_1^k} - \frac{n^{k+1} - n^k}{n^k} \right)^2 + n_2^k \left(\frac{n_2^{k+1} - n_2^k}{n_2^k} - \frac{n^{k+1} - n^k}{n^k} \right)^2 \right] \\ & + \pi_1 (-a_{11} n_1^{k+1} + b_1) + \pi_1 (-a_{12} n_2^{k+1} + b_1) + \pi_2 (-a_{21} n_1^{k+1} + b_2) \\ & \left. + \pi_2 (-a_{22} n_2^{k+1} + b_2) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi^{k+1}}{\partial n_1^{k+1}} = 0 + 0 + & \left(\frac{G_1^0}{RT} + \ln \frac{n_1^k}{n^k} \right) (1) + 0 + 0 + \frac{1}{2} \left[2n_1^k \left(\frac{n_1^{k+1} - n_1^k}{n_1^k} - \frac{n^{k+1} - n^k}{n^k} \right) \left(\frac{1}{n_1^k} \right) \right] + 0 \\ & + \pi_1 (-a_{11}) + 0 + \pi_2 (-a_{21}) + 0 \end{aligned}$$

$$\frac{\partial \phi^{k+1}}{\partial n_1^{k+1}} = \left(\frac{G_1^0}{RT} + \ln \frac{n_1^k}{n^k} \right) + \frac{1}{2} \left[2n_1^k \left(\frac{n_1^{k+1} - n_1^k}{n_1^k} - \frac{n^{k+1} - n^k}{n^k} \right) \left(\frac{1}{n_1^k} \right) \right] + \pi_1 (-a_{11}) + \pi_2 (-a_{21})$$

En general para una mezcla de compuestos:

$$\frac{\partial \phi^{k+1}}{\partial n_i^{k+1}} = \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right) + \left(\frac{n_i^{k+1} - n_i^k}{n_i^k} - \frac{n^{k+1} - n^k}{n^k} \right) - \sum_{j=1}^M \pi_j a_{ji} = 0$$

Que puede escribirse para todos los i , lo que suministra C ecuaciones en $C + M + 1$ incógnitas (los C valores de n_i^{k+1} , los M valores de π_j y además n^{k+1}). Las otras $M + 1$ son las M ecuaciones de balance de masa

$$\sum_{i=1}^C a_{ji} n_i^{k+1} = b_j ; j = 1, 2, \dots, M$$

Y la definición de n^{k+1} :

$$n^{k+1} = \sum_{i=1}^C n_i^{k+1}$$

Podemos pues, en principio, resolver estas ecuaciones para obtener todos los valores al final de la iteración. Es posible, no obstante, reducir el tamaño del sistema de ecuaciones si eliminamos previamente algunas de las variables, como se muestra más adelante.

Despejamos n_i^{k+1} en las ecuaciones $\partial\phi/\partial n_i = 0$:

$$\left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k}\right) + \left(\frac{n_i^{k+1}}{n_i^k} - \frac{n^{k+1}}{n^k}\right) - \sum_{j=1}^M \pi_j a_{ji} = 0$$

$$\left(\frac{n_i^{k+1}}{n_i^k} - \frac{n^{k+1}}{n^k}\right) = \sum_{j=1}^M \pi_j a_{ji} - \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k}\right)$$

$$\left(\frac{n_i^{k+1}}{n_i^k}\right) = \sum_{j=1}^M \pi_j a_{ji} - \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k}\right) + \frac{n^{k+1}}{n^k}$$

$$n_i^{k+1} = n_i^k \left[\sum_{j=1}^M \pi_j a_{ji} - \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k}\right) + \frac{n^{k+1}}{n^k} \right]$$

Sumamos sobre todas las i

$$n^{k+1} = n^{k+1} \frac{n_k}{n^k} + \sum_{i=1}^C n_i^k \sum_{j=1}^M \pi_j a_{ji} - \sum_{i=1}^C n_i^k \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k}\right)$$

La que se reduce a:

$$\sum_{i=1}^C n_i^k \sum_{j=1}^M \pi_j a_{ji} = \sum_{i=1}^C n_i^k \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k}\right)$$

Invirtiendo el orden de la suma en el término de la izquierda, obtenemos

$$\sum_{i=1}^C n_i^k \sum_{j=1}^M \pi_j a_{ji} = \sum_{j=1}^M \pi_j \sum_{i=1}^C a_{ji} n_i^k = \sum_{j=1}^M \pi_j b_j$$

Para poder corroborar lo anterior se muestra un ejemplo con $M=2$ y $C=2$

$$\sum_{i=1}^C n_i^k \sum_{j=1}^M \pi_j a_{ji} = n_1^k (a_{11}\pi_1 + a_{21}\pi_2) + n_2^k (a_{12}\pi_1 + a_{22}\pi_2)$$

$$\sum_{j=1}^M \pi_j \sum_{i=1}^C a_{ji} n_i^k = \pi_1 (a_{11} n_1^k + a_{12} n_2^k) + \pi_2 (a_{21} n_1^k + a_{22} n_2^k)$$

Y se observa que ambas expresiones son las mismas.

De modo que llegamos a

$$\sum_{j=1}^M \pi_j b_j = \sum_{i=1}^C n_i^k \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right)$$

Al sustituir las expresiones de n_i^{k+1} en las ecuaciones del balance de masa, resulta:

$$\sum_{i=1}^C a_{ji} \left[n^{k+1} \frac{n_i}{n^k} + n_i^k \sum_{l=1}^M \pi_l a_{li} - n_i^k \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right) \right] = b_j$$

Pero como n_i^k satisface las ecuaciones del balance de masa, $\sum_{i=1}^C a_{ji} n_i^k = b_j$, el primer término se reduce a $b_j \left(n^{k+1} / n^k \right)$ y la expresión global se convierte en:

$$\sum_{i=1}^C a_{ji} n^{k+1} \frac{n_i^k}{n^k} = \sum_{i=1}^C a_{ji} n_i^k \frac{n^{k+1}}{n^k}$$

$$\frac{n^{k+1}}{n^k} \sum_{i=1}^C a_{ji} = \frac{n^{k+1}}{n^k} b_j$$

$$\sum_{i=1}^C \left(a_{ji} \sum_{l=1}^M \pi_l a_{li} \right) n_i^k + b_j \left(\frac{n^{k+1}}{n^k} - 1 \right) = \sum_{i=1}^C a_{ji} n_i^k \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right)$$

Los a_{ji} del primer término de la izquierda pueden introducirse en la segunda sumatoria y puede invertirse el orden de las sumas, con lo que resulta finalmente.

$$\sum_{i=1}^C \pi_l \sum_{l=1}^M a_{ji} a_{li} n_i^k + b_j \left(\frac{n^{k+1}}{n^k} - 1 \right) = \sum_{i=1}^C a_{ji} n_i^k \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right)$$

Que es un sistema de M ecuaciones con $M + 1$ incógnitas. La última ecuación es simplemente.

$$\sum_{i=1}^C \pi_l b_l = \sum_{i=1}^C n_i^k \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right)$$

Ahora escribimos este sistema de ecuaciones en forma normal. Si ponemos $r_{ji} = \sum_{i=1}^C a_{ji} n_i^k$ y $u = \left[\left(n^{k+1} / n^k \right) - 1 \right]$ obtenemos:

$$\pi_1 r_{11} + \pi_2 r_{12} + \dots + \pi_M r_{1M} + b_1 u = \sum_{i=1}^C a_{1i} n_i^k \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right)$$

$$\pi_1 r_{21} + \pi_2 r_{22} + \dots + \pi_M r_{2M} + b_2 u = \sum_{i=1}^C a_{2i} n_i^k \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right)$$

$$\pi_1 r_{M1} + \pi_2 r_{M2} + \dots + \pi_M r_{MM} + b_M u = \sum_{i=1}^C a_{Mi} n_i^k \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right)$$

$$\pi_1 b_1 + \pi_2 b_2 + \dots + \pi_M b_M = \sum_{i=1}^C n_i^k \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right)$$

De este sistema lineal de $M + 1$ ecuaciones en $M + 1$ incógnitas se despejan u y los π_j . De estos se calcula ahora un nuevo conjunto de n_i^{k+1} . Estos valores de n_i^{k+1} , si son todos positivos, podrían usarse como valores de partida para la siguiente iteración. Sin embargo, un pequeño paso extra impide la posibilidad de n_i negativos y garantiza la convergencia del esquema de iteración.

Considerando los incrementos calculados $\Delta_i = n_i^{k+1} - n_i^k$ como números de dirección que indican la “mejor” dirección del viaje, pero no necesariamente la “mejor” longitud del este. Por lo que es necesario restringir la distancia recorrida a alguna fracción λ del trayecto calculado. El valor de λ se escogerá como el valor más grande que satisfaga las dos condiciones siguientes:

1. Que los n_i^{k+1} sean positivos.
2. Que la derivada $\frac{d(G/RT)}{d\lambda}$ no sea positiva (es decir, que el mínimo no sea sobrepasado).

La derivada se calcula con facilidad y obtenemos:

$$\frac{d(G/RT)}{d\lambda} = \sum_{i=1}^C \Delta_i \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^{k+\lambda\Delta_i}}{n^{k+\lambda\Delta}} \right) \text{ en donde: } \Delta = n^{k+1} - n^k$$

El procedimiento para encontrar el mejor λ no necesita ser extremadamente preciso. Cuando la solución esta aun distante es más importante completar la próxima iteración para encontrar una dirección mejorada. Cuando la solución está cercana λ tendera a la unidad.

Si en cualquier punto de los cálculos la cantidad de alguna especie se reduce tanto que el termino logarítmico cause problemas, debe omitirse este componente de la mezcla en reacción (excepto en cuanto a que como reactivo inicial afecta los b_j) y se repite el

cálculo sin ese componente. Los resultados de este cálculo más pequeño representaran adecuadamente las composiciones y números de moles en equilibrio de las especies presentes en cantidades significantes.

Podemos luego estimar las cantidades de los componentes insignificantes por medio de otra iteración más que incluya estos componentes. Además, puesto que sabemos que el número total de moles o las fracciones molares de las especies de la mezcla no deberían variar mucho, simplifiquemos nuestro problema suponiendo que los *multiplicadores de lagrange* permanecerán constantes en esta iteración final (los n_i , podrán cambiar). Por lo tanto, expresemos la energía libre total de Gibbs de la mezcla como:

$$\frac{G}{RT} = F = \sum_{i=1}^C n_i \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i}{n} \right) + \sum_{j=1}^M \pi_j \left(- \sum_{i=1}^C a_{ji} n_i + b_j \right)$$

Suponiendo constantes los π_j , tomamos $\left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{n_{j \neq i}}$ y la igualamos a cero, debido a que esta es la condición de equilibrio:

$$0 = - \frac{\partial}{\partial n_i} \left[\sum_{k=1}^C n_k \left(\frac{G_k^0}{RT} + \ln \frac{n_k}{n} \right) + \sum_{j=1}^M \pi_j \left(- \sum_{k=1}^C a_{jk} n_k + b_j \right) \right]$$

A continuación, se presenta un ejemplo para C=2 y M=2

$$0 = - \frac{\partial}{\partial n_1} \left[n_1 \left(\frac{G_1^0}{RT} + \ln \frac{n_1}{n} \right) + n_2 \left(\frac{G_2^0}{RT} + \ln \frac{n_2}{n} \right) + \pi_1 (-a_{11}n_1 + a_{12}n_2 + b_1) + \pi_2 (-a_{21}n_1 + a_{22}n_2 + b_2) \right]$$

$$0 = \left[(1) \left(\frac{G_1^0}{RT} + \ln \frac{n_1}{n} \right) + n_1 \left(0 + \frac{\frac{n+n_1}{n^2}}{\frac{n_1}{n}} \right) + n_2 \left(0 + n_2 \left(\frac{\frac{0-n_2}{n^2}}{\frac{n_2}{n}} \right) \right) + \pi_1 (-a_{11}n_1 + 0) + \pi_2 (-a_{21}) \right]$$

$$0 = \left[\left(\frac{G_1^0}{RT} + \ln \frac{n_1}{n} \right) + n_1 \left(\frac{\frac{n-n_1}{n^2}}{\frac{n_1}{n}} \right) + n_2 \left(n_2 \left(\frac{\frac{0-n_2}{n^2}}{\frac{n_2}{n}} \right) \right) - \pi_1 a_{11} - \pi_2 a_{21} \right]$$

$$0 = \left[\left(\frac{G_1^0}{RT} + \ln \frac{n_1}{n} \right) + n_1 \left(\frac{n-n_1}{nn_1} \right) - \left(\frac{n_2}{n} \right) - \pi_1 a_{11} n_1 - \pi_2 a_{21} \right]$$

$$0 = \left[\left(\frac{G_1^0}{RT} + \ln \frac{n_1}{n} \right) + 1 - \frac{n_1}{n} - \left(\frac{n_2}{n} \right) - \pi_1 a_{11} n_1 - \pi_2 a_{21} \right]$$

$$0 = \left[\left(\frac{G_1^0}{RT} + \ln \frac{n_1}{n} \right) + 1 - \left(\frac{n_1}{n} + \frac{n_2}{n} \right) - \pi_1 a_{11} n_1 - \pi_2 a_{21} \right]$$

$$0 = \left[\left(\frac{G_1^0}{RT} + \ln \frac{n_1}{n} \right) + 1 - 1 - \pi_1 a_{11} n_1 - \pi_2 a_{21} \right]$$

Que se reduce a:

$$0 = \frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i}{n} - \sum_{j=1}^M \pi_j a_{ji}$$

Despejando n_i se obtiene un valor aproximado de la concentración de equilibrio de las trazas de los componentes:

$$n_i = n \exp \left(\sum_{j=1}^M \pi_j a_{ji} - \frac{G_i^0}{RT} \right)$$

Apéndice II-B

Ahora deduciremos el método del gradiente máximo para sistemas reaccionantes heterogéneos casi del mismo modo que lo hicimos en sistemas homogéneos. A medida que avanzamos se pondrán en evidencia leves diferencias en la deducción y en los resultados.

Comenzamos suponiendo que tenemos alguna solución aproximada $(n_1^k, n_2^k, \dots, n_C^k)$ para los números de moles en equilibrio en la mezcla reaccionante. Supondremos que pueden estar presentes S componentes sólidos (mutuamente insolubles) y que ellos serán numerados como componentes $1, 2, 3, \dots, S$. Los restantes componentes químicos son numerados como $S + 1, S + 2, \dots, C$ y se supondrá que son gaseosos.

La energía libre total de gibbs para la mezcla en reacción, en la K -ésima iteración, es

$$F^k = \frac{G^k}{RT} = \sum_{i=1}^S n_i^k \left(\frac{G_i^0}{RT} \right) + \sum_{i=S+1}^C n_i^k \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right)$$

Donde n = suma de números de moles de todos los gases

$$n = \sum_{i=S+1}^C n_i$$

Las restricciones de balance de masas (conservación de especies atómicas) son:

$$\sum_{i=1}^C a_{ji} n_i = b_j \text{ para } 1 \leq j \leq M$$

Donde M = número de especies atómicas presentes y a_{ji} = número de átomos j en el compuesto químico i . Se desarrolla la energía libre total en torno a los valores de la K -ésima iteración:

$$F^{k+1} = F^k = \sum_{i=1}^C (n_i^{k+1} - n_i^k) \frac{\partial F^k}{\partial n_i} + \sum_{i=1}^C \sum_{l=1}^C \frac{1}{2} (n_i^{k+1} - n_i^k) (n_l^{k+1} - n_l^k) \frac{\partial^2 F^k}{\partial n_i \partial n_l}$$

Donde F^k es el dado antes.

Se calculan las derivadas parciales:

- Cuando $1 \leq i \leq S$

$$\frac{\partial F^k}{\partial n_i} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left[\sum_{i=1}^S n_i^k \left(\frac{G_i^0}{RT} \right) + \sum_{i=S+1}^C n_i^k \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right) \right]$$

$$\frac{\partial F^k}{\partial n_i} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left[\sum_{i=1}^S n_i^k \left(\frac{G_i^0}{RT} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial n_i} \left[\sum_{i=S+1}^C n_i^k \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right) \right]$$

A continuación, se ilustra con un ejemplo:

$$\frac{\partial F^k}{\partial n_1} = \frac{\partial}{\partial n_1} \left[n_1^k \left(\frac{G_1^0}{RT} \right) + n_2^k \left(\frac{G_2^0}{RT} \right) + n_3^k \left(\frac{G_3^0}{RT} \right) + \dots \right]$$

$$\frac{\partial F^k}{\partial n_i} = \frac{G_i^0}{RT}$$

Para la derivada $\frac{\partial^2 F^k}{\partial n_i \partial n_i} =$

$$\frac{\partial^2 F^k}{\partial n_i \partial n_i} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left[\frac{G_i^0}{RT} \right] = 0$$

- Cuando $S + 1 \leq i \leq C$

$$\frac{\partial F^k}{\partial n_i} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left[\sum_{i=1}^S n_i^k \left(\frac{G_i^0}{RT} \right) + \sum_{i=S+1}^C n_i^k \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right) \right]$$

A continuación, se ilustra con un ejemplo, tomando en cuenta que $n = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots)$

$$= \left[n_1 \left(0 + \frac{1}{n_1} - \frac{1}{n_1 + n_2 + n_3} \right) \right] + \left(\frac{G_1^0}{RT} + \ln n_1 - \ln n \right) (1) + \left[n_2 \left(0 + 0 - \frac{1}{n_1 + n_2 + n_3} \right) \right]$$

$$= \frac{n_1}{n_1} - \frac{n_1}{n} + \left(\frac{G_1^0}{RT} + \ln \frac{n_1}{n} \right) - \frac{n_2}{n}$$

$$= 1 - \frac{n_1}{n} + \left(\frac{G_1^0}{RT} + \ln \frac{n_1}{n} \right) - \frac{n_2}{n}$$

$$= 1 - \left(\frac{n_1 + n_2}{n} \right) + \left(\frac{G_1^0}{RT} + \ln \frac{n_1}{n} \right)$$

$$= 1 - \left(\frac{n}{n} \right) + \left(\frac{G_1^0}{RT} + \ln \frac{n_1}{n} \right)$$

$$\frac{\partial F^k}{\partial n_1} = \left(\frac{G_1^0}{RT} + \ln \frac{n_1}{n} \right)$$

Generalizando se obtiene:

$$\frac{\partial F^k}{\partial n_i} = \frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k}$$

Para la derivada $\frac{\partial^2 F^k}{\partial n_i^2} =$

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 F^k}{\partial n_i^2} &= \frac{\partial}{\partial n_i} \left[\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right] \\ \frac{\partial^2 F^k}{\partial n_i^2} &= \frac{\partial}{\partial n_i} \left[\frac{G_i^0}{RT} + \ln n_i^k - \ln n^k \right] \\ \frac{\partial^2 F^k}{\partial n_i^2} &= 0 + \frac{1}{n_i} - \frac{1}{n^k} \\ \frac{\partial^2 F^k}{\partial n_i \partial n_l} &= \frac{1}{n_i} - \frac{1}{n^k}\end{aligned}$$

Para el cálculo de $\frac{\partial^2 F^k}{\partial n_i \partial n_l} =$

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 F^k}{\partial n_i \partial n_l} &= \frac{\partial}{\partial n_l} \left[\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right] = 0 \text{ para } 1 \leq l \leq S \\ \frac{\partial^2 F^k}{\partial n_i \partial n_l} &= \frac{\partial}{\partial n_l} \left[\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right] = -\frac{1}{n^k} \text{ para } S+1 \leq l \leq C\end{aligned}$$

Recordando y sustituyendo en la serie de Taylor obtenemos:

$$\begin{aligned}F^{k+1} &= F^k + \sum_{i=1}^C (n_i^{k+1} - n_i^k) \frac{\partial F^k}{\partial n_i} + \sum_{i=1}^C \sum_{l=1}^C \frac{1}{2} (n_i^{k+1} - n_i^k) (n_l^{k+1} - n_l^k) \frac{\partial^2 F^k}{\partial n_i \partial n_l} \\ F^{k+1} &= \sum_{i=1}^S n_i^k \left(\frac{G_i^0}{RT} \right) + \sum_{i=S+1}^C n_i^k \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right) \\ &\quad + \sum_{i=1}^C (n_i^{k+1} - n_i^k) \frac{\partial F^k}{\partial n_i} + \sum_{i=1}^C \sum_{l=1}^C \frac{1}{2} (n_i^{k+1} - n_i^k) (n_l^{k+1} - n_l^k) \frac{\partial^2 F^k}{\partial n_i \partial n_l} \\ F^{k+1} &= \sum_{i=1}^S n_i^k \left(\frac{G_i^0}{RT} \right) + \sum_{i=S+1}^C n_i^k \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right) + \sum_{i=1}^S (n_i^{k+1} - n_i^k) \frac{G_i^0}{RT} \\ &\quad + \sum_{i=S+1}^C (n_i^{k+1} - n_i^k) \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right) \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i=S+1}^C n_i^k \left[\left(\frac{n_i^{k+1} - n_i^k}{n_i^k} \right) - \left(\frac{n^{k+1} - n^k}{n^k} \right) \right]\end{aligned}$$

Se desarrolla un ejemplo para $i = 2$ y $l = 2$ para el segundo término para poderlo entender de una manera más sencilla obtenemos:

$$\begin{aligned}
F^{k+1} &= \sum_{i=1}^S n_i^k \left(\frac{G_i^0}{RT} \right) + \sum_{i=S+1}^C n_i^k \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right) + \sum_{i=1}^S (n_i^{k+1} - n_i^k) \frac{G_i^0}{RT} \\
&\quad + \sum_{i=S+1}^C (n_i^{k+1} - n_i^k) \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right) \\
&\quad + \frac{1}{2} \left[(n_1^{k+1} - n_1^k)(n_1^{k+1} - n_1^k) \frac{\partial^2 F^k}{\partial n_1^2} + (n_1^{k+1} - n_1^k)(n_2^{k+1} - n_2^k) \frac{\partial^2 F^k}{\partial n_1 \partial n_2} \right. \\
&\quad \left. + (n_2^{k+1} - n_2^k)(n_1^{k+1} - n_1^k) \frac{\partial^2 F^k}{\partial n_2 \partial n_1} + (n_2^{k+1} - n_2^k)(n_2^{k+1} - n_2^k) \frac{\partial^2 F^k}{\partial n_2^2} \right]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
F^{k+1} &= \sum_{i=1}^S n_i^k \left(\frac{G_i^0}{RT} \right) + \sum_{i=S+1}^C n_i^k \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right) + \sum_{i=1}^S (n_i^{k+1} - n_i^k) \frac{G_i^0}{RT} \\
&\quad + \sum_{i=S+1}^C (n_i^{k+1} - n_i^k) \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right) \\
&\quad + \frac{1}{2} \left[(n_1^{k+1} - n_1^k)^2 \left(\frac{1}{n_1^k} - \frac{1}{n^k} \right) + 2(n_1^{k+1} - n_1^k)(n_2^{k+1} - n_2^k) \left(-\frac{1}{n^k} \right) \right. \\
&\quad \left. + (n_2^{k+1} - n_2^k)^2 \left(\frac{1}{n_2^k} - \frac{1}{n^k} \right) \right]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
F^{k+1} &= \sum_{i=1}^S n_i^k \left(\frac{G_i^0}{RT} \right) + \sum_{i=S+1}^C n_i^k \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right) + \sum_{i=1}^S (n_i^{k+1} - n_i^k) \frac{G_i^0}{RT} \\
&\quad + \sum_{i=S+1}^C (n_i^{k+1} - n_i^k) \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right) \\
&\quad + \frac{1}{2} \left[(n_1^{k+1} - n_1^k)^2 \left(\frac{n^k - n_1^k}{n_1^k n^k} \right) - \frac{2}{n^k} (n_1^{k+1} n_2^{k+1} - n_1^{k+1} n_2^k - n_1^k n_2^{k+1} + n_1^k n_2^k) \right. \\
&\quad \left. + (n_2^{k+1} - n_2^k)^2 \left(\frac{n^k - n_2^k}{n_2^k n^k} \right) \right]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
F^{k+1} &= \sum_{i=1}^S n_i^k \left(\frac{G_i^0}{RT} \right) + \sum_{i=S+1}^C n_i^k \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right) + \sum_{i=1}^S (n_i^{k+1} - n_i^k) \frac{G_i^0}{RT} \\
&\quad + \sum_{i=S+1}^C (n_i^{k+1} - n_i^k) \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right) + \frac{1}{2} \left[\frac{(n_1^{k+1} - n_1^k)^2 n^k}{n_1^k n^k} - \frac{(n_1^{k+1} - n_1^k)^2 n_1^k}{n_1^k n^k} \right. \\
&\quad - \frac{2}{n^k} (n_1^{k+1} n_2^{k+1} - n_1^{k+1} n_2^k - n_1^k n_2^{k+1} + n_1^k n_2^k) + \frac{(n_2^{k+1} - n_2^k)^2 n^k}{n_2^k n^k} \\
&\quad \left. - \frac{(n_2^{k+1} - n_2^k)^2 n_2^k}{n_2^k n^k} \right]
\end{aligned}$$

Continuando con el algebra se obtiene finalmente:

$$\begin{aligned}
 F^{k+1} = & \sum_{i=1}^S n_i^k \left(\frac{G_i^0}{RT} \right) + \sum_{i=S+1}^C n_i^k \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right) + \sum_{i=1}^S (n_i^{k+1} - n_i^k) \frac{G_i^0}{RT} \\
 & + \sum_{i=S+1}^C (n_i^{k+1} - n_i^k) \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right) \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{i=S+1}^C n_i^k \left[\left(\frac{n_i^{k+1} - n_i^k}{n_i^k} \right) - \left(\frac{n^{k+1} - n^k}{n^k} \right) \right]^2
 \end{aligned}$$

Tal como en el caso de las reacciones homogéneas, introducimos las ecuaciones de balance de masa por medio de los multiplicadores de lagrange:

$$\phi^{k+1} = F^{k+1} + \sum_{j=1}^M \pi_j \left(- \sum_{i=1}^C a_{ji} n_i^{k+1} + b_j \right)$$

La condición para el mínimo de ϕ^{k+1} es que se anulen todas las derivadas parciales de ϕ^{k+1} con respecto a n_i^{k+1} . Por lo tanto:

$$\frac{\partial \phi^{k+1}}{\partial n_i^{k+1}} = 0 \text{ para } 1 \leq i \leq C$$

De manera que se calculan las derivadas.

- Cuando $1 \leq i \leq S$

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \phi^{k+1}}{\partial n_i^{k+1}} = & \frac{\partial}{\partial n_i^{k+1}} \left[\sum_{i=1}^S n_i^k \left(\frac{G_i^0}{RT} \right) + \sum_{i=S+1}^C n_i^k \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right) + \sum_{i=1}^S (n_i^{k+1} - n_i^k) \frac{G_i^0}{RT} \right. \\
 & + \sum_{i=S+1}^C (n_i^{k+1} - n_i^k) \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i=S+1}^C n_i^k \left(\frac{n_i^{k+1} - n_i^k}{n_i^k} \right) \left(\frac{n^{k+1} - n^k}{n^k} \right) \left. \right] \\
 & + \frac{\partial}{\partial n_i^{k+1}} \left[\sum_{j=1}^M \pi_j \left(- \sum_{i=1}^C a_{ji} n_i^{k+1} + b_j \right) \right]
 \end{aligned}$$

Para $1 \leq i \leq S$ todos los términos que contengan $i = S + 1$ por lo que obtenemos:

$$\frac{\partial \phi^{k+1}}{\partial n_i^{k+1}} = 0 + 0 + 0 + \sum_{i=1}^S \frac{G_i^0}{RT} - \sum_{j=1}^M \pi_j a_{ji} = 0$$

Los ceros resultan al derivar los términos con respecto a n_i^{k+1} debido a que en ningún termino aparece la variable n_i^{k+1} .

- Cuando $S + 1 \leq i \leq C$

Para $S + 1 \leq i \leq C$ ocurre algo parecido solo que para los términos que solo sean $i = 1$ son ceros. Por lo que obtenemos.

$$\frac{\partial \phi^{k+1}}{\partial n_i^{k+1}} = \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right) + \left(\frac{n_i^{k+1}}{n_i^k} - \frac{n^{k+1}}{n^k} \right) - \sum_{j=1}^M \pi_j a_{ji} = 0$$

Estas ecuaciones (hay C) contienen $(C + M + 1)$ incógnitas. Las otras $M + 1$ ecuaciones son las M relaciones de balance de masa.

$$\sum_{i=1}^M a_{ji} n_i^{k+1} = b_j; \quad 1 \leq j \leq M$$

Y la definición de n^{k+1}

$$n^{k+1} = \sum_{i=S+1}^C n_i^{k+1}$$

El tamaño del sistema de ecuaciones que deber ser resuelto se reduce eliminando algunas de las incógnitas. Con este propósito, procedemos como sigue. Despejamos n_i^{k+1} en las ecuaciones $\frac{\partial \phi^{k+1}}{\partial n_i^{k+1}} = 0$ $S + 1 \leq i \leq C$:

$$n_i^{k+1} = n^k \left[\frac{n^{k+1}}{n^k} + \sum_{j=1}^M \pi_j a_{ji} - \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right) \right] \quad S + 1 \leq i \leq C$$

Sumemos estas ecuaciones sobre $S + 1 \leq i \leq C$, recordadndo que $n = \sum_{i=S+1}^C n_i$

$$n^{k+1} = n^k \left[\frac{n^{k+1}}{n^k} + \sum_{i=S+1}^C n_i^k \sum_{j=1}^M \pi_j a_{ji} - \sum_{i=S+1}^C n_i^k \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right) \right]$$

Simplificando, se obtiene:

$$\sum_{i=S+1}^C n_i^k \sum_{j=1}^M \pi_j a_{ji} = \sum_{i=S+1}^C n_i^k \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right)$$

Las ecuaciones restantes para cuando $1 \leq i \leq S$

$$\sum_{j=1}^M \pi_j a_{ji} = \frac{G_i^0}{RT}$$

Multiplicando estas por n_i^k , sumando sobre $1 \leq i \leq S$ y agregando la suma de las otras ecuaciones $\frac{\partial \phi^{k+1}}{\partial n_i^{k+1}} = 0$, tenemos:

$$\sum_{i=S+1}^C n_i^k \sum_{j=1}^M \pi_j a_{ji} = \sum_{i=1}^S n_i^k \left(\frac{G_i^0}{RT} \right) + \sum_{i=S+1}^C n_i^k \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right)$$

Invirtiendo las sumatorias en el lado izquierdo, se obtiene:

$$\sum_{i=1}^C n_i^k \sum_{j=1}^M \pi_j a_{ji} = \sum_{j=1}^M \pi_j \sum_{i=1}^C n_i^k a_{ji} = \sum_{j=1}^M \pi_j b_j$$

Puesto que n_i^k satisface las ecuaciones de balance de masa, obtenemos:

$$\sum_{j=1}^M \pi_j b_j = \sum_{i=1}^S n_i^k \left(\frac{G_i^0}{RT} \right) + \sum_{i=S+1}^C n_i^k \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right)$$

Los n_i^{k+1} deben satisfacer también las ecuaciones de balance de masa. Por tanto, para $S + 1 \leq i \leq C$, sustituimos en los balances de masa los valores de n_i^{k+1} encontrados con las ecuaciones de $\frac{\partial \phi^{k+1}}{\partial n_i^{k+1}} = 0$. Para $1 \leq i \leq S$ dejamos los n_i^{k+1} :

$$\sum_{i=1}^S a_{ji} n_i^{k+1} + \sum_{i=S+1}^C a_{ji} \left[n^{k+1} \frac{n_i^k}{n^k} + n_i^k \sum_{l=1}^M \pi_l a_{li} - n_i^k \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right) \right] = b_j ; 1 \leq j \leq M$$

Pasando los términos conocidos al lado derecho:

$$\sum_{i=1}^S a_{ji} n_i^k \sum_{l=1}^M \pi_l a_{li} + \sum_{i=1}^S a_{ji} n_i^{k+1} + n^{k+1} \sum_{i=S+1}^C a_{ji} \left(\frac{n_i^k}{n^k} \right) = b_j + \sum_{i=S+1}^C a_{ji} n_i^k \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right)$$

Invirtiendo el orden de las sumatorias e introduciendo la matriz $r_{ji} = \sum_{l=1}^M \pi_l a_{li} a_{ji}$ se pone esta ecuación en una forma similar a la obtenida en el caso de la reacción homogénea:

$$\sum_{l=1}^M r_{jl} \pi_l + \sum_{i=1}^S a_{ji} n_i^{k+1} + n^{k+1} \left(\sum_{i=S+1}^C a_{ji} \left(\frac{n_i^k}{n^k} \right) \right) = b_j + \sum_{i=S+1}^C a_{ji} n_i^k \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right)$$

Estas M ecuaciones, junto con las expresiones deducidas previamente:

$$\sum_{j=1}^M \pi_j a_{ji} = \frac{G_i^0}{RT} ; 1 \leq i \leq S \text{ y } \sum_{j=1}^M \pi_j b_j = \sum_{i=1}^S n_i^k \frac{G_i^0}{RT} + \sum_{i=S+1}^C n_i^k$$

Constituyen en el conjunto reducido de $M + 1 + S$ ecuaciones que deben resolverse para determinar las $M + 1 + S$ incógnitas $(\pi_j, n^{k+1}, n_1^{k+1}, n_2^{k+1}, \dots, n_S^{k+1})$. Los n_i^{k+1} de los componentes gaseosos se determinan luego directamente en función de n^{k+1} .

Apéndice III.

En este apéndice se muestran las curvas de calibración para los gases que se detectan en el TCD, se utilizó una mezcla certificada de los componentes CO, CO₂, H₂, CH₄, cuya composición se presenta en la Tabla A.III-1.

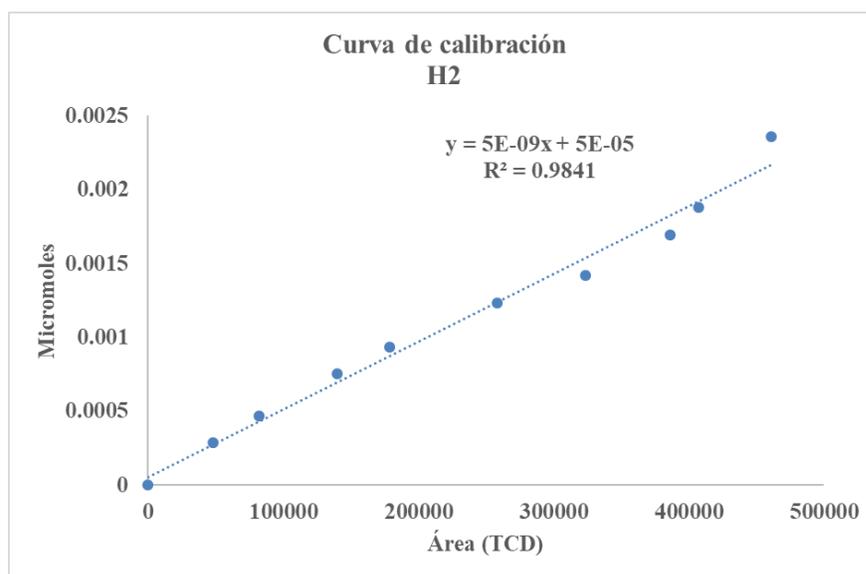
Tabla A.III- 1 Composición de la mezcla de gases utilizada para la elaboración de las curvas de calibración.

Compuesto	% en peso
H ₂	5.33
CO	5.01
CO ₂	5.02
CH ₄	5.33
N ₂	Balance

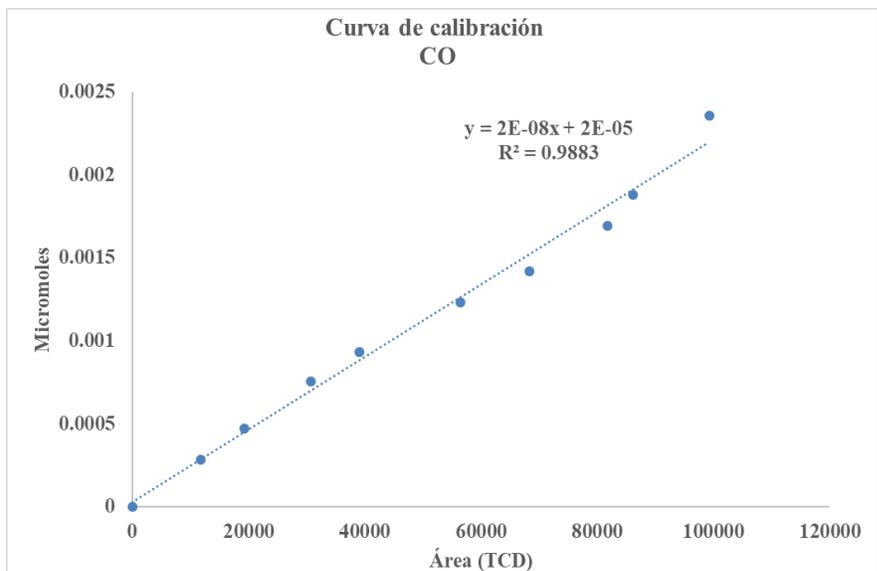
Las curvas se construyeron con ayuda del CREC-RISER, en el cual se hacía fluir la mezcla, para poder tomar un volumen de la caja de vacío e inyectarlo al cromatógrafo. Se registraron diversos volúmenes de inyección de la mezcla al GC el cual se relacionó con la señal detectada en este. El número de moles se calculó con la ecuación de gases ideales, multiplicada por la fracción de la mezcla de H₂ o cualquier componente a identificar en el GC.

Los resultados de las curvas se muestran a continuación:

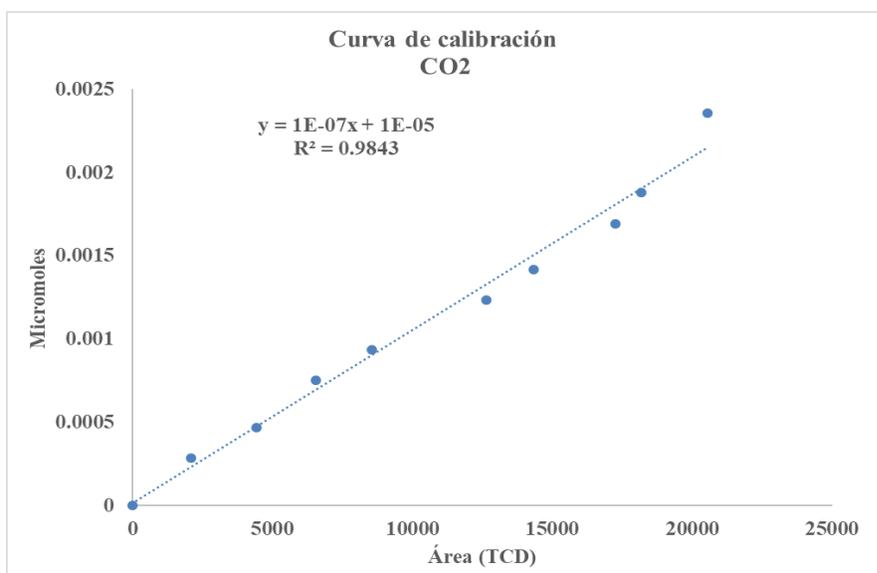
a) Hidrógeno.



b) CO.



c) CO₂.



d) CH₄.

