



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Evaluación de las condiciones de operación para el proceso de gasificación del bagazo de caña panelera

Yudy Alejandra Ovalle Melo

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería Química y Ambiental
Bogotá, Colombia
2022

Evaluación de las condiciones de operación para el proceso de gasificación del bagazo de caña panelera

Yudy Alejandra Ovalle Melo

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:
Magíster en Ingeniería - Ingeniería Química

Directora:

Dr.-Ing. Sonia Lucía Rincón Prat

Codirector:

Prof. Julio César Vargas Sáenz

Línea de Investigación:

Aprovechamiento energético

Grupo de Investigación:

Biomasa y Optimización Térmica de Procesos

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería

Departamento de Ingeniería Química y Ambiental

Bogotá, Colombia

2022

Dedicatoria

A mi abuelo Luis María.

Agradecimientos

A Dios, quien me regala el don de la vida para desde la academia mostrar la perfección de su obra.

A la Dr.-Ing. Sonia Rincón y al Prof. Julio César Vargas por su confianza, paciencia y apoyo en el desarrollo de este proyecto.

A mi mamá, por su permanencia, apoyo y amor en todo el tiempo dedicado para el desarrollo de esta investigación.

A la Universidad Nacional de Colombia donde se llevó a cabo el desarrollo teórico y experimental de este trabajo.

Al Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación, por el financiamiento del proyecto: Evaluación del potencial de producción de gas de síntesis y energía a partir de bagazo de caña de la industria Panelera de Cundinamarca, por medio del cual se financió la presente investigación.

Resumen

Evaluación de las condiciones de operación para el proceso de gasificación del bagazo de caña panelera

El objetivo de este trabajo es estudiar la descomposición del bagazo de caña panelera en el proceso de pirólisis, gasificación y oxidación de su carbonizado. Para alcanzar este objetivo, se realiza un estudio experimental a escala laboratorio en un sistema de reacción termoquímico, el cual permite la medición de la pérdida de masa de la materia prima al modificar la temperatura, el tiempo, la atmósfera reaccionante (inerte, agua, oxígeno), así como también, cuantificar los productos resultantes e identificar la composición del gas efluente en cada proceso. Los datos experimentales obtenidos permiten el análisis y estudio del comportamiento de la materia prima bajo diferentes condiciones de proceso, obteniendo como resultados una serie de 4 reacciones paralelas e independientes en el proceso de pirólisis, una única contribución al someter al carbonizado de bagazo de caña panelera a la gasificación con vapor de agua, y finalmente una serie de dos etapas en el proceso de combustión de carbonizado de bagazo de caña panelera. Para cada uno de los procesos estudiados se evalúa la influencia de parámetros de operación como: agente de reacción, tasa de calentamiento y distribución carbonizado/biomasa, y se estiman los valores de los parámetros cinéticos ligados a cada proceso.

Palabras clave: Gasificación, Bagazo de caña panelera, Pirólisis, Condiciones de operación, Parámetros cinéticos.

Abstract

Assessment of the Operating Conditions for Panela Cane Bagasse Gasification Process

The objective of this work is to study the decomposition of panela cane bagasse in the process of pyrolysis, gasification, and oxidation of its char. To achieve this objective, an experimental study is carried out on a laboratory scale in a thermochemical reaction system, which allows measuring the loss of mass of the raw material with the increase in temperature, change the reacting atmosphere (water, inert, oxygen), as well as quantifying the resulting products and identifying the composition of the effluent gas in each process. The experimental results allow the analysis and study of the behavior of the raw material under different process conditions, which allows the identification of a series of 4 parallel and independent reactions in the pyrolysis process, a single contribution by subjecting the carbonized of panela cane bagasse to gasification with water vapor, and finally a series of two reactions in the combustion process of carbonized bagasse from panelera cane. For each of the processes studied, the influence of some operating parameters is evaluated and the values of kinetic parameters that govern each process are estimated.

Keywords: Gasification, Panela cane bagasse, Pyrolysis, Operational conditions, Kinetic parameters.

Contenido

Agradecimientos	iv
Resumen	v
Abstract	vi
Lista de figuras	ix
Lista de tablas	xv
Lista de símbolos	xix
Introducción	1
1 Bagazo de caña panelera en Colombia y gasificación.	2
1.1 Materia prima: bagazo de caña panelera	2
1.1.1 Generalidades del bagazo de caña	2
1.1.2 Bagazo de caña panelera en Colombia	3
1.2 Proceso de transformación: Gasificación de biomasa	4
1.2.1 Secado	4
1.2.2 Pirólisis	5
1.2.3 Gasificación del carbonizado	5
1.2.4 Tipos de gasificadores	6
1.3 Cinética de reacción	7
1.3.1 Modelo de reacción de pirólisis	8
1.3.1.1 Métodos para la determinación de parámetros cinéticos en la pirólisis de biomasa	10
1.3.2 Modelo de reacción de gasificación y combustión	13
1.3.2.1 Métodos para la determinación de parámetros cinéticos en la gasificación de carbonizados	16
1.3.2.2 Método para la determinación de parámetros cinéticos en la combustión de carbonizados	17
1.3.3 Alcance del proyecto	18

2	Materiales y métodos	19
2.1	Sistema de reacción termoquímico	19
2.2	Puesta a punto del sistema de reacción termoquímico	19
2.2.1	Determinación de la fuerza ejercida por el gas en el crisol	21
2.2.2	Calibración del caudal de vapor de agua	22
2.3	Plan experimental de los procesos termoquímicos estudiados para el bagazo de caña panelera	23
2.3.1	Pirólisis de bagazo de caña panelera	23
2.3.2	Gasificación y combustión de carbonizados	24
2.3.3	Gasificación a diferentes condiciones de operación	26
3	Estudio cinético de la transformación termoquímica del bagazo de caña panelera	29
3.1	Resultados de la caracterización de combustibles para el bagazo de caña panelera	29
3.2	Cinética de pirólisis de bagazo de caña panelera	32
3.2.1	Trabajo experimental	32
3.2.2	Tratamiento de los datos experimentales	33
3.2.3	Resultados y discusión	35
3.2.3.1	Experimento de referencia	35
3.2.3.2	Influencia de la variación de la tasa de calentamiento	38
3.2.4	Determinación de los parámetros cinéticos	39
3.2.4.1	Método isoconversional Kissinger-Ankhaire-Sunose (KAS)	39
3.2.4.2	Método de ajuste	42
3.3	Cinética de gasificación y combustión de carbonizado de bagazo de caña panelera	44
3.3.1	Trabajo experimental	44
3.3.2	Tratamiento de los datos experimentales	45
3.3.3	Resultados y discusión	46
3.3.3.1	Gasificación con vapor de agua	46
3.3.3.2	Combustión	51
3.3.4	Determinación de los parámetros cinéticos	56
3.3.4.1	Gasificación con vapor de agua	56
3.3.4.2	Combustión	59
4	Influencia de los parámetros de operación sobre el proceso de gasificación y las características del gas resultante	63
4.1	Trabajo experimental	63
4.2	Agente de reacción	64
4.3	Distribución carbonizado/biomasa	69
4.4	Tasa de calentamiento	73
5	Conclusiones y recomendaciones	78
5.1	Conclusiones	78

5.2 Recomendaciones	79
Anexo A: Técnicas de caracterización de biomasa	80
Análisis próximo	80
Análisis elemental	80
Composición química	81
Poder calorífico	81
Densidad	81
Anexo B: Descripción del sistema de reacción termoquímico	83
Sistema de preparación y alimentación del agente de reacción	83
Sistema de procesamiento de la muestra	84
Sistema de preparación y análisis de gases	84
Sistema de recolección y almacenamiento de datos	85
Anexo C: Pruebas preliminares a la ejecución experimental del estudio cinético	86
Cinética de la pirólisis de bagazo de caña panelera	86
Variación del tamaño de muestra	87
Variación del tamaño de partícula	88
Cinética de la gasificación de carbonizado de bagazo de caña panelera	90
Anexo D: Curvas de ajuste para cinéticas de reacción	92
Bibliografía	96

Lista de Figuras

0	.	
1-1	Secuencia de reacción y rutas potenciales para el proceso de gasificación. Adaptado de [7].	5
1-2	Dependencia de la velocidad de reacción de una reacción heterogénea (sólido-gas) con la temperatura. Adaptado de [13; 50].	13
2-1	Esquema del sistema de termogravimetría (TGA) y del análisis en continuo de los gases generados	20
2-2	Influencia de la fuerza de empuje sobre el valor registrado de la masa del crisol para experimento sin biomasa; $\Phi_V = 1,4$ L/min, $\kappa = 5$ °C/min y $T_f = 950$ °C.	21
2-3	Masa de vapor de agua suministrado y masa de agua recogida en función del tiempo, bajo un flujo de arrastre de 1,4 L/min con 30 vol.- % de vapor de agua a 850 °C.	22
2-4	Programa de calentamiento para experimentos de la gasificación con vapor de agua y combustión de carbonizado de bagazo de caña panelera, en atmósfera reactante a diferentes temperaturas de gasificación. $\Phi_V = 1,4$ L/min, $T_f = 950$ °C.	24
2-5	Programa de calentamiento para experimentos de simulación del proceso de gasificación de bagazo de caña panelera a diferentes condiciones de operación. $\Phi_V = 1,4$ L/min, $T_f = 800$ °C.	27
3-1	Fracción de material orgánico (w_{bm}) y fracción libre de agua y cenizas (w_{daf}) para el experimento PE-P-TC-002. $m = 1$ g, $D_p = 0,5 - 1$ mm, $\kappa = 5$ °C/min, $\Phi_V = 1,4$ L/min, $T_f = 950$ °C.	34
3-2	Curva de pérdida de masa y generación acumulada de gases para experimento de referencia de pirólisis de bagazo de caña panelera. $m = 1$ g, $D_p = 0,5 - 1$ mm, $\kappa = 5$ °C/min, $\Phi_V = 1,4$ L/min, $T_f = 950$ °C.	35
3-3	Flujo de masa de reacción y flujo de generación másico para CO, CO ₂ , CH ₄ y H ₂ en la pirólisis de bagazo de caña panelera. $m = 1$ g, $D_p = 0,5 - 1$ mm, $\kappa = 5$ °C/min, $\Phi_V = 1,4$ L/min, $T_f = 950$ °C.	36
3-4	Distribución de productos para la pirólisis de bagazo de caña panelera, en base seca. $m = 1$ g, $D_p = 0,5 - 1$ mm, $\kappa = 5$ °C/min, $\Phi_V = 1,4$ L/min, $T_f = 950$ °C.	37

3-5	Variación de la masa (a) y flujos de reacción (b) para la pirólisis de bagazo de caña panelera en función de la temperatura a diferentes tasas de calentamiento. $m = 1\text{g}$, $D_p = 0,5 - 1\text{ mm}$, $\Phi_V = 1,4\text{ L/min}$, $T_f = 950\text{ }^\circ\text{C}$	38
3-6	Curva de generación de CH_4 , H_2 , CO , CO_2 para la pirólisis de bagazo de caña panelera en función de la temperatura a diferentes tasas de calentamiento. $m = 1\text{g}$, $D_p = 0,5 - 1\text{ mm}$, $\Phi_V = 1,4\text{ L/min}$, $T_f = 950\text{ }^\circ\text{C}$	40
3-7	Relación funcional de la energía de activación para diferentes grados de reacción para el proceso de pirólisis de bagazo de caña panelera por medio del método isoconversional KAS.	41
3-8	Energía de activación E_a calculada y promedio respecto a la fracción de material orgánico w_{bm} para la pirólisis de bagazo de caña panelera.	42
3-9	Curva experimental y modeladas de los flujos másicos de reacción para el experimento de referencia PE-P-TC-002. $m = 1\text{g}$, $D_p = 0,5 - 1\text{ mm}$, $\Phi_V = 1,4\text{ L/min}$, $T_f = 950\text{ }^\circ\text{C}$	43
3-10	Curva de pérdida de masa y generación de gases para experimento de referencia de gasificación de carbonizado de bagazo de caña panelera con vapor de agua. $T_g = 850\text{ }^\circ\text{C}$, $D_p = 0,5 - 1\text{ mm}$, $\Phi_V = 1,4\text{ L/min}$, $C_{ag} = 50\text{ vol.-%}$	47
3-11	Flujo de generación másico para CO , CO_2 , CH_4 y H_2 en la gasificación de carbonizado de bagazo de caña panelera con vapor de agua. $T_g = 850\text{ }^\circ\text{C}$, $D_p = 0,5 - 1\text{ mm}$, $\Phi_V = 1,4\text{ L/min}$, $C_{ag} = 50\text{ vol.-%}$	48
3-12	Influencia de la concentración de vapor de agua en la variación de la masa durante la gasificación de carbonizado de bagazo de caña panelera. Condiciones constantes para los experimentos: $\Phi_V = 1,4\text{ L/min}$, $T_g = 850\text{ }^\circ\text{C}$, $D_p = 0,5 - 1\text{ mm}$	49
3-13	Influencia de la temperatura en la variación de la masa durante la gasificación de carbonizado de bagazo de caña panelera. Condiciones constantes para los experimentos: $\Phi_V = 1,4\text{ L/min}$, $C_{ag} = 50\text{ }%$, $D_p = 0,5 - 1\text{ mm}$	50
3-14	Curva de pérdida de masa y formación de gases para experimento de referencia de combustión de carbonizado de bagazo de caña panelera. $\Phi_V = 1,4\text{ L/min}$, $C_{ag} = 22,3\text{ vol.-%}$, $D_p = 0,5 - 1\text{ mm}$, $T_g = 750\text{ }^\circ\text{C}$	52
3-15	Flujo de generación másico para CO , CO_2 , CH_4 y H_2 en la combustión de carbonizado de bagazo de caña panelera. $\Phi_V = 1,4\text{ L/min}$, $C_{ag} = 22,3\text{ vol.-%}$, $T_g = 750\text{ }^\circ\text{C}$, $D_p = 0,5 - 1\text{ mm}$	52
3-16	Influencia de la concentración de oxígeno en la variación de la masa durante la combustión de carbonizado de bagazo de caña panelera. Condiciones constantes para los experimentos: $\Phi_V = 1,4\text{ L/min}$, $T_f = 750\text{ }^\circ\text{C}$, $D_p = 0,5 - 1\text{ mm}$	54
3-17	Influencia de la temperatura en la variación de la masa durante la combustión de carbonizado de bagazo de caña panelera. Condiciones constantes para los experimentos: $\Phi_V = 1,4\text{ L/min}$, $C_{ag} = 22,3\text{ }%$, $D_p = 0,5 - 1\text{ mm}$	55

3-18 Linealización de los datos de gasificación de bagazo de caña panelera con vapor de agua a diferentes concentraciones de vapor de agua (a) y temperaturas de gasificación (b). Condiciones constantes para los experimentos: $\Phi_V = 1,4$ L/min, $D_p = 0,5 - 1$ mm.	57
3-19 Regresiones lineales para el cálculo de los parámetros cinéticos iniciales n , E_a y k_0 en la gasificación de bagazo de caña panelera con vapor de agua. Condiciones constantes para los experimentos: $\Phi_V = 1,4$ L/min, $D_p = 0,5 - 1$ mm.	58
3-20 Curva experimental y curva del modelo empleado para la gasificación de carbonizado de bagazo de caña panelera. $\Phi_V = 1,4$ L/min, $C_{ag} = 50$ vol.-%, $T_g = 850$ °C, $D_p = 0,5 - 1$ mm.	59
3-21 Curva experimental y curva del modelo empleado para la combustión de carbonizado de bagazo de caña panelera. $\Phi_V = 1,4$ L/min, $C_{ag} = 22,3$ vol.-%, $T_g = 750$ °C, $D_p = 0,5 - 1$ mm.	60
3-22 Curva del modelo empleado para el proceso global y cada una de las contribuciones consideradas para la combustión de carbonizado a diferentes condiciones (a) $T_g = 750$ °C y $C_{ag} = 10$ %, (b) $T_g = 550$ °C y $C_{ag} = 22,3$ %, (c) $T_g = 700$ °C y $C_{ag} = 22,3$ %, y (d) $T_g = 750$ °C y $C_{ag} = 15$ % . Condiciones constantes para los experimentos: $\Phi_V = 1,4$ L/min, $\kappa = 5$ °C/min, $D_p = 0,5 - 1$ mm.	62
4-1 Esquematización de la distribución de la muestra en el crisol en ensayos de gasificación con vapor de agua y combustión. Capas (a), mezclado homogéneo (b).	64
4-2 Curvas de pérdida de masa para experimentos de gasificación con oxígeno y vapor de agua. Condiciones constantes para los experimentos: $\Phi_V = 1,4$ L/min, $T_g = 800$ °C, $\kappa = 3$ °C/min, $D_p = 0,5 - 1$ mm.	64
4-3 Flujo de generación másico para CO, CO ₂ , CH ₄ y H ₂ , curva de pérdida de masa y ruta de calentamiento en la gasificación con vapor de agua . $\Phi_V = 1,4$ L/min, $C_{ag} = 22,3$ vol.-%, $T_g = 800$ °C, $\kappa = 3$ °C/min, $D_p = 0,5 - 1$ mm.	65
4-4 Flujo de generación másico para CO, CO ₂ , CH ₄ y H ₂ , curva de pérdida de masa y ruta de calentamiento en la combustión de bagazo de caña panelera. $\Phi_V = 1,4$ L/min, $C_{ag} = 22,3$ %, $T_g = 800$ °C, $\kappa = 3$ °C/min, $D_p = 0,5 - 1$ mm.	66
4-5 Composición de los gases efluentes para cada una de las etapas de descomposición y el proceso completo, en la gasificación con vapor de agua y combustión de bagazo de caña panelera.	68
4-6 Curvas de pérdida de masa para experimentos de combustión con distribución homogénea y en capas para la biomasa y su carbonizado. Condiciones constantes para los experimentos: $T_g = 800$ °C, $\Phi_V = 1,4$ L/min, $\kappa = 3$ °C/min, $C_{ag} = 22,3$ vol.-%, $D_p = 0,5 - 1$ mm.	70

4-7	Flujo de generación másico para CO, CO ₂ , CH ₄ y H ₂ , curva de pérdida de masa y ruta de calentamiento en la combustión de bagazo de caña panelera. $\Phi_V = 1,4$ L/min, $C_{ag} = 22,3\%$, $T_g = 800$ °C, $\kappa = 3$ °C/min, Ordenamiento de la muestra: homogéneo, $D_p = 0,5 - 1$ mm.	71
4-8	Composición de los gases effluentes para cada una de las etapas de descomposición y el proceso completo, en la combustión de bagazo de caña panelera y su carbonizado con distribución de muestra homogénea y en capas.	72
4-9	Curvas de pérdida de masa para experimentos de combustión a 3 °C/min y 7 °C/min. Condiciones constantes para los experimentos: $\Phi_V = 1,4$ L/min, $T_g = 800$ °C, Distribución de la muestra = homogénea, $C_{ag} = 22,3\%$, $D_p = 0,5 - 1$ mm.	74
4-10	Flujo de generación másico para CO, CO ₂ , CH ₄ y H ₂ y curva de pérdida de masa en relación a la temperatura, para la combustión de bagazo de caña panelera. $\Phi_V = 1,4$ L/min, $C_{ag} = 22,3\%$, $T_g = 800$ °C, $\kappa = 3$ °C/min, $D_p = 0,5 - 1$ mm.	75
4-11	Flujo de generación másico para CO, CO ₂ , CH ₄ y H ₂ y curva de pérdida de masa en relación a la temperatura, para la combustión de bagazo de caña panelera. $\Phi_V = 1,4$ L/min, $C_{ag} = 22,3\%$, $T_g = 800$ °C, $\kappa = 7$ °C/min, $D_p = 0,5 - 1$ mm.	75
4-12	Composición de los gases effluentes para cada una de las etapas de descomposición y el proceso completo, en la combustión de bagazo de caña panelera y su carbonizado a diferentes tasas de calentamiento.	76
C.1	Curva de secado para el bagazo de caña panelera. $m = 1$ g, $D_p \leq 1$ mm, $\Phi_V = 1,4$ L/min, $\kappa = 5$ °C/min y $T_f = 105$ °C.	87
C.2	Ruta de calentamiento para experimentos de la pirólisis de bagazo de caña panelera, en atmósfera inerte. $\Phi_V = 1,4$ L/min, $T_f = 950$ °C.	88
C.3	Pérdida de masa (a) y derivada de la pérdida de masa (b) en función de la temperatura, para experimentos con diferentes alturas de lecho. $\kappa = 5$ °C/min, $D_p = 0,5$ mm - 1mm, $\Phi_V = 1,4$ L/min, $T_f = 950$ °C.	89
C.4	Pérdida de masa (a) y derivada de la pérdida de masa (b) en función de la temperatura, para experimentos con diferentes diámetros de partícula. $\kappa = 5$ °C/min, $m = 1$ g, $\Phi_V = 1,4$ L/min, $T_f = 950$ °C.	90
C.5	Curva de calibración para regulador de flujo marca Cole-parmer, con número de referencia YV-32935-12 y capacidad de regulación de 0 a 5 L/min.	91
D.1	Curva experimental y curvas del modelo empleado para pirólisis de bagazo de caña panelera a diferentes condiciones (a) $\kappa = 3$ °C/min y (b) $\kappa = 7$ °C/min. Condiciones constantes para los experimentos: $m = 1$ g, $D_p = 0,5 - 1$ mm, $\Phi_V = 1,4$ L/min, $T_f = 950$ °C.	93

-
- D.2 Curva experimental y curva del modelo empleado para gasificación con vapor de agua a diferentes condiciones (a) $T_g = 850$ °C y $C_{ag} = 50$ %, (b) $T_g = 850$ °C y $C_{ag} = 30$ %, (c) $T_g = 800$ °C y $C_{ag} = 50$ vol.-% y (d) $T_g = 900$ °C y $C_{ag} = 50$ %. Condiciones constantes para los experimentos: $\Phi_V = 1,4$ L/min, $\kappa = 5$ °C/min, $D_p = 0,5 - 1$ mm. 94
- D.3 Curva experimental y curva del modelo empleado para combustión de carbonizado de bagazo de caña panelera a diferentes condiciones (a) $T_g = 750$ °C y $C_{ag} = 10$ %, (b) $T_g = 750$ °C y $C_{ag} = 15$ %, (c) $T_g = 550$ °C y $C_{ag} = 22,3$ % y (d) $T_g = 700$ °C y $C_{ag} = 22,3$ %. Condiciones constantes para los experimentos: $\Phi_V = 1,4$ L/min, $\kappa = 5$ °C/min, $D_p = 0,5 - 1$ mm, 95

Lista de Tablas

0 .

1-1	Tipos de reacciones de gasificación	6
1-2	Revisión de modelos de reacción para la pirólisis de biomasa	9
1-3	Reacciones involucradas en el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood.	14
1-4	Simplificación del mecanismo de Langmuir-Hinshelwood.	15
2-1	Nomenclatura para los experimentos realizados en el desarrollo del proyecto.	23
2-2	Plan experimental para el estudio de la pirólisis de bagazo de caña panelera.	24
2-3	Plan experimental para el estudio de la gasificación de carbonizado de bagazo de caña panelera.	25
2-4	Plan experimental para el estudio de la combustión del carbonizado de bagazo de caña panelera.	26
2-5	Plan experimental para el estudio de la gasificación de bagazo de caña panelera a diferentes condiciones de operación	27
3-1	Resultados para el análisis próximo, análisis elemental y otras propiedades del bagazo de caña panelera utilizado en el presente trabajo.	30
3-2	Datos reportados en literatura para el análisis próximo para el bagazo de caña de azúcar o panelera.	30
3-3	Datos reportados en literatura para el análisis elemental para el bagazo de caña de azúcar o panelera.	31
3-4	Distribución de productos de la pirólisis de bagazo de caña panelera a diferentes tasas de calentamiento.	39
3-5	Parámetros cinéticos obtenidos para el proceso de pirólisis de bagazo de caña panelera, considerando un esquema de 4 reacciones paralelas e independientes.	44
3-6	Composición del gas resultante para el experimento de referencia de la gasificación de bagazo de caña panelera. $T_g = 850\text{ }^\circ\text{C}$, $D_p = 0,5 - 1\text{ mm}$, $\Phi_V = 1,4\text{ L/min}$, $C_{ag} = 50\text{ vol.-%}$	48
3-7	Composición del gas resultante de la gasificación de bagazo de caña panelera para experimentos a diferentes concentraciones del agente de reacción.	50
3-8	Composición del gas resultante de la gasificación de bagazo de caña panelera para experimentos a diferentes temperaturas de gasificación.	51

3-9	Composición del gas resultante para el experimento de referencia de la combustión del carbonizado de bagazo de caña panelera. $\Phi_V = 1,4 \text{ L/min}$, $C_{ag} = 22,3 \text{ vol.-%}$, $T_g = 750 \text{ °C}$, $D_p = 0,5 - 1 \text{ mm}$	53
3-10	Composición del gas resultante de la combustión del carbonizado de bagazo de caña panelera para experimentos a diferentes concentraciones del oxígeno.	54
3-11	Composición del gas resultante de la combustión del carbonizado de bagazo de caña panelera para experimentos a diferentes temperaturas de reacción	56
3-12	Parámetros cinéticos para la reacción de gasificación de bagazo de caña panelera.	58
3-13	Parámetros cinéticos para la reacción de combustión del carbonizado de bagazo de caña panelera para el experimento de referencia.	60
4-1	Propiedades de los gases efluentes para la combustión y gasificación con vapor de agua del bagazo de caña panelera.	69
4-2	Propiedades de los gases efluentes para la combustión de bagazo de caña panelera y su carbonizado con distribución de muestra homogénea y en capas.	73
4-3	Propiedades de los gases efluentes para la combustión de bagazo de caña panelera a diferentes tasas de calentamiento	77
A.1	Normas de caracterización análisis próximo	80
A.2	Densidad a condiciones normales de presión y temperatura ($p = 1 \text{ bar}$, $T = 273,15 \text{ K}$) para los principales componentes del gas de síntesis producto de la gasificación de biomasa.	82
C.3	Pruebas preliminares para el estudio de la cinética de pirólisis de bagazo de caña panelera	86

Lista de símbolos

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
a	Coefficiente	1	
D_p	Diámetro de partícula	mm	
C	Concentración	1	$\frac{V_{ag}}{V}$
E_a	Energía de activación	$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	Ecuación 1 – 2
H	Entalpía	J	$U + PV$
H_o	Poder calorífico superior	$\frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$	ver DIN 51857
k_0	Factor Pre-exponencial	s^{-1}	
M_i	Peso molecular del componente i	$\frac{\text{kg}}{\text{mol}}$	
m	Masa	kg	
\dot{n}	Flujo molar	$\frac{\text{mol}}{\text{s}}$	$\frac{\text{mol}}{\text{t}}$
\dot{m}	Flujo de masa	$\frac{\text{kg}}{\text{s}}$	$\frac{\text{m}}{\text{t}}$
n	Cantidad de materia	mol	
R	Constante de los gases ideales	$\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$	
P	Presión	Pa	$\frac{\vec{F} \cdot \vec{n}}{A}$
T	Temperatura	K, °C	
t	Tiempo	s	
x_i	Fracción de la cantidad de materia	1	$\frac{n_i}{n}$
\dot{V}	Flujo volumétrico	$\frac{\text{L}}{\text{s}}$	$\frac{V}{t}$
V	Volumen	m^3	$\int dr^3$
w_i	Fracción en masa del componente i	1	$\frac{m_i}{m_0}$

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
α	Conversión	1	Ecuación 1 – 12
κ_i	Constante de la reacción i	$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$	
κ	Tasa de calentamiento	$\frac{\text{K}}{\text{s}}$	$\frac{dT}{dt}$
ν	Coefficiente estequiométrico	1	ver DIN 13345
Φ_V	Flujo volumétrico	$\frac{\text{L}}{\text{min}}$	$\frac{\Delta V}{\Delta t}$
Φ	Grado de llenado	1	

Subíndices

Subíndice	Término
a	Contenido de cenizas
ag	Agente de reacción
bm	Materia orgánica
c	Contenido de carbono
corr	Corregido
df	Base seca
daf	Base seca libre de cenizas
f	Final
flot	Flotación
g	Fase gaseosa
l	Fase líquida
p	Pirolizado
s	Fase sólida
t	Total
0	Estado de referencia
∞	Último valor

Superíndices

Superíndice	Término
-------------	---------

n	Grado de reacción
---	-------------------

s	Coefficiente de tiempo
---	------------------------

Abreviaturas

Abreviatura	Término
-------------	---------

KAS	Kissinger-Akhaïra-Sunose
-----	--------------------------

Introducción

Esta tesis de maestría se desarrolla dentro del proyecto: Evaluación del potencial de producción de gas de síntesis y energía a partir de bagazo de caña de la industria Panelera de Cundinamarca, del Ministerio de Ciencia, Tecnología, e Innovación, MINCIENCIAS. El objetivo principal es estudiar el proceso de gasificación, abarcando la caracterización de la materia prima, el estudio cinético de diferentes procesos para el bagazo de caña panelera: pirólisis, combustión y gasificación con vapor de agua; y un análisis comparativo del proceso de gasificación variando de las condiciones de operación.

Para estudiar el comportamiento del bagazo de caña en los diferentes procesos termoquímicos, se realiza una caracterización cinética utilizando un sistema de reacción termoquímico que permite la medición y cuantificación de la pérdida de masa de la muestra y la generación de gases. A partir de los datos obtenidos experimentalmente se identifican los modelos que describen cada proceso, y se estiman los valores de los parámetros cinéticos de los mismos. Para finalizar, se identifica la influencia al variar la tasa de calentamiento, el agente de reacción y la distribución biomasa/carbonizado en el proceso de gasificación de bagazo de caña panelera.

El primer capítulo relaciona los conceptos involucrados en el planteamiento, desarrollo y ejecución de la tesis, para esto, describe la materia prima, el proceso de transformación con sus diferentes etapas, y los modelos utilizados para el estudio de la cinética de reacción. Posteriormente, en el capítulo 2, se exponen los materiales y métodos utilizados en cada etapa experimental, el equipo de termogravimetría utilizado, y los planes experimentales de cada etapa.

En el capítulo 3 se relacionan y los resultados obtenidos para la caracterización de la materia prima, el estudio cinético de la pirólisis del bagazo de caña panelera, y la combustión y gasificación del carbonizado de bagazo de caña panelera. Así mismo, en este capítulo se relaciona el tratamiento de los datos, los resultados, y la discusión de los mismos para cada etapa. En seguida, el capítulo 4 muestra los resultados de la última fase experimental, en donde se varían las condiciones de operación del proceso de gasificación. Allí también se relaciona el análisis comparativo realizado con base en los hallazgos identificados después de ejecutar el plan experimental. Finalmente el capítulo 5, involucra las conclusiones del proyecto, así como también, las recomendaciones para futuras investigaciones.

1 Bagazo de caña panelera en Colombia y gasificación.

En este capítulo se presenta el contexto en el cual se lleva a cabo la presente Tesis de Maestría. Para esto, se describe el bagazo de caña panelera como materia prima, y la importancia de esta agroindustria en Colombia y en el departamento de Cundinamarca. Así mismo, se presenta la gasificación como alternativa para el aprovechamiento tecnológico de esta biomasa, describiendo las generalidades de cada una de sus etapas y las tecnologías de gasificación. Finalmente, se introduce el estudio de la cinética de reacción, mencionando los modelos y métodos empleados en la determinación de los parámetros cinéticos.

1.1. Materia prima: bagazo de caña panelera

1.1.1. Generalidades del bagazo de caña

El bagazo de caña es el mayor residuo agroindustrial resultante de la extracción del jugo de caña utilizado para la producción de azúcar, panela o etanol carburante. Éste representa cerca del 30 % en peso de la caña procesada, que dependiendo del método de extracción, varía en sus propiedades fisicoquímicas: forma, granulometría, composición química y contenido de humedad. La composición del bagazo de caña se ve influenciada principalmente por las condiciones de cultivo, cosecha y transporte de la caña [45]. Sin embargo, al ser una biomasa sus componentes predominantes se mantienen: celulosa, hemicelulosa y lignina.

En la industria de refinación para la producción de azúcar y alcohol, la disposición y uso del bagazo de caña están ampliamente estudiados. Actualmente, la cogeneración de energía es uno de los métodos más utilizados, donde por combustión se obtiene calor, que a su vez permite la generación de vapor, moviendo así, las turbinas para la producción de electricidad [61]. Dicha electricidad contribuye con el abastecimiento energético requerido en el proceso, incrementando la sostenibilidad del mismo [25]. De igual forma, otras alternativas de aprovechamiento han surgido: producción de biocombustibles, productos químicos, biomateriales, entre otras [30; 33; 37; 53]. Por medio de éstas, no sólo se busca generar un beneficio económico, sino también, mitigar los impactos medioambientales generados actualmente por este residuo.

En el cultivo de caña se encuentran dos variedades principalmente: la caña de azúcar y la caña

panelera. Las condiciones del cultivo son similares: altitudes entre los 700 y 2000 m.s.n.m, temperaturas entre los 20 y 30°C, suelos franco y franco-arcillosos, con pH entre 6,1 y 7,7, y, brillo solar necesario entre 5 y 8 horas diarias. En el cultivo de caña panelera se busca alcanzar características como: baja floración, alto contenido de sacarosa, resistencia al volcamiento, a la sequía, a plagas y enfermedades, entre otras [6; 14]. A pesar de que la caña panelera no presenta grandes diferencias en las características fisicoquímicas en relación a la caña de azúcar, las oportunidades de utilización están condicionadas a la cadena agroindustrial (cultivo, cosecha, procesamiento) y al desarrollo tecnológico del proceso productivo.

1.1.2. Bagazo de caña panelera en Colombia

En los últimos 10 años la producción nacional promedio de la caña panelera fue de 1 millón de t anual, lo cual convierte a la industria panelera en una de las más importantes en el territorio. Actualmente, representa el 12 % de los cultivos agroindustriales [16], genera 350.000 empleos directos y más de 650.000 empleos indirectos [20]. Los departamentos con mayor participación en la producción de esta caña son: Antioquia, Cundinamarca y Santander. Con cerca de 41.000 ha plantadas y 83.330 t producidas durante el primer semestre de 2019, Cundinamarca es el segundo mayor productor de panela a nivel nacional [15].

La transformación de la caña panelera se lleva a cabo en trapiches. En estas locaciones se extrae el jugo de caña en molinos, cuya eficiencia varía según el nivel de tecnificación. Si bien es cierto que en la refinación de la caña de azúcar, el bagazo es aprovechado de forma controlada como fuente energética del proceso, la industria panelera no tiene el mismo nivel de desarrollo. El bagazo residual se utiliza como fuente térmica por combustión directa, para evaporar el agua y concentrar los azúcares extraídos. De forma artesanal, la combustión se lleva a cabo en la hornilla panelera (con parrillas formadas por un conjunto de barrotes tendidos horizontalmente, separados de tal forma que permitan el flujo de aire requerido para la combustión), ceniceros contruidos con excavaciones directas en la tierra; y una puerta de alimentación [42].

En ocasiones, la combustión se realiza adicionando materiales como madera o caucho neumático, lo que permite aumentar la energía térmica generada. Cerca del 88 % de los trapiches en Colombia tienen una capacidad de producción menor a 100 kg de panela por hora [22], esta capacidad de producción se puede asociar a un proceso artesanal, con bajo nivel de industrialización. Estudios concluyen que los trapiches con bajo desarrollo tecnológico aprovechan únicamente el 30,4 % de la energía producida durante la combustión, lo cual representa una baja eficiencia de aprovechamiento [62].

La combustión artesanal del bagazo de caña panelera, aunque brinda una solución parcial al

requerimiento energético del proceso y aporta a la sostenibilidad del mismo, presenta factores negativos como las emisiones contaminantes descargadas al ambiente, la afectación de la atmósfera circundante a los trapiches, y el aumento de la carga contaminante con el uso de otros materiales, lo que impulsa la búsqueda de otras alternativas de utilización.

Así mismo, el nivel de tecnificación del trapiche influye también en el contenido de humedad del bagazo obtenido. Un mayor contenido de humedad favorece la proliferación de hongos y bacterias, lo que aumenta la velocidad de degradación de este residuo [17]. Como solución a esto, se cuenta con depósitos conocidos como bagaceras, donde se lleva a cabo un secado a condiciones ambientales por convección natural de aire, requiriendo grandes espacios cubiertos y ventilados. Adicionalmente, altos porcentajes de humedad disminuyen el poder calorífico del bagazo de caña, ya que durante el proceso de secado se requiere mayor cantidad de calor para la remoción del agua, lo cual se traduce en menores eficiencias energéticas a lo largo del proceso.

1.2. Proceso de transformación: Gasificación de biomasa

La gasificación es la conversión de un material sólido a una mezcla gaseosa de mayor densidad energética que la materia prima, en presencia subestequiométrica de un agente oxidante. El gas obtenido, denominado “gas de síntesis” se puede utilizar como combustible, o como materia prima para la elaboración de productos químicos. La gasificación produce gases combustibles de mayor poder calorífico que el gas obtenido por combustión, lo que permite un mejor aprovechamiento del residuo y mayor eficiencia en la obtención de energía térmica y eléctrica [13].

Una característica propia de la gasificación es el requerimiento de un agente de reacción. A diferencia de la pirólisis, donde el medio de reacción es inerte, en la gasificación se busca que el medio circundante a la materia prima, interactúe con ésta, con el fin de obtener gases de bajo peso molecular como CO e H₂ [7]. Los agentes de reacción más utilizados son: aire, vapor de agua, oxígeno y dióxido de carbono.

La Figura 1-1, involucra las diferentes etapas del proceso de gasificación de biomasa: secado, pirólisis, y reducción del carbonizado. A continuación se describe cada una de ellas y sus principales características.

1.2.1. Secado

Dependiendo del tipo de biomasa y su proceso de transformación, el contenido de humedad puede variar entre 30 % y 90 % en peso. Dicha característica delimita el uso de las tecnologías de gasificación. Por ejemplo, en los gasificadores de corriente ascendente se utilizan biomásas

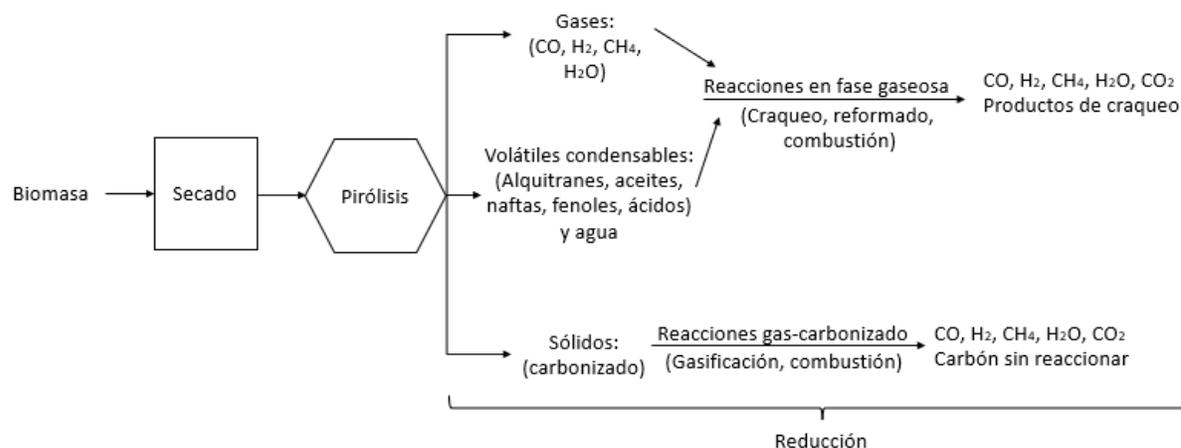


Figura 1-1: Secuencia de reacción y rutas potenciales para el proceso de gasificación. Adaptado de [7].

con hasta un 50 % de humedad, mientras que los gasificadores de lecho fluidizado admiten contenidos menores al 10 % [44; 57]. El secado se lleva a cabo a temperaturas por encima de 100 °C donde la humedad se remueve de forma irreversible de la biomasa. Así mismo, a medida que aumenta la temperatura, los compuestos de bajo peso molecular también conocidos como extractos, se volatilizan hasta cerca de los 200 °C [7].

1.2.2. Pirólisis

La pirólisis también conocida como etapa de desvolatilización tiene lugar entre 350 °C y 650 °C. Esta etapa no requiere de un agente de reacción adicional y en la mayoría de los casos se desarrolla en atmósfera inerte. Con el incremento de la temperatura, se da la transformación del sólido en nuevas especies, dando como resultado: residuo sólido, volátiles condensables, y gases. La distribución de estos productos depende principalmente de las condiciones de operación en que se lleva a cabo la pirólisis. La fase gaseosa contiene en su mayoría: H₂ y CO, y, en menor proporción CO₂ y CH₄. Así mismo, la fase líquida se compone principalmente por agua, alquitranes, que hacen referencia a compuestos orgánicos pesados insolubles en agua, y compuestos oxigenados solubles en agua. Finalmente, el carbonizado está constituido mayoritariamente por el carbón fijo presente en la biomasa y las cenizas [41].

1.2.3. Gasificación del carbonizado

La gasificación del carbonizado ocurre posterior a la pirólisis. Ésta se lleva a cabo en presencia de un agente oxidante y corresponde a la oxidación parcial de un sólido orgánico a temperaturas entre 800 °C y 1000 °C [50]. Las reacciones que se presentan en esta etapa pueden ser de carácter homogéneo o heterogéneo (Tabla 1-1). Las reacciones de combustión, metanación, la reacción de Boudouard y de gasificación con agua, son las principales reacciones heterogéneas

y refieren a la interacción entre el carbonizado y el medio de reacción. Las reacciones homogéneas, en fase gaseosa, pueden ser de reformado, combustión, y desplazamiento, entre otras. [7; 31].

Tabla 1-1: Tipos de reacciones de gasificación

Tipos de reacciones de gasificación	
Reacciones de combustión	$C + 1/2 O_2 \rightarrow CO$
	$C + O_2 \rightarrow CO_2$
	$CO + 1/2 O_2 \rightarrow CO_2$
	$H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$
Reacción de Boudouard	$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$
Reacción agua-gas	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$
Reacción de metanación	$C + 2 H_2 \rightarrow CH_4$
Reacción de desplazamiento de CO	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$
Reacción de reformado agua-metano	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$
Reacción de reformado metano-dióxido de carbono	$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2 H_2$

1.2.4. Tipos de gasificadores

Dependiendo de la tecnología de gasificación, las etapas previamente descritas, se desarrollan en diferentes tiempos y lugares en el reactor. Cada tecnología de gasificación se caracteriza por presentar diferentes parámetros de proceso (tiempos de residencia, tasas de calentamiento, gradientes de temperatura, etc.) que determinan la distribución de los productos obtenidos. Los gasificadores se clasifican con base en la disposición del sólido en gasificadores de 1) Lecho Fijo: Contra-corriente, co-corriente y de flujo cruzado, y gasificadores de 2) Lecho Móvil: fluidizado, de arrastre, rotatorio. [41]

Reactor de lecho fijo: Se caracteriza por su simplicidad, y facilidad de operación, que, combinadas con sus bajos costos de operación, lo hacen uno de los tipos de gasificadores más utilizados [4]. En esta configuración, la materia prima se soporta en una rejilla mientras que el agente de reacción la atraviesa, después de que los gases calientes producidos evacúan el reactor. La energía requerida puede ser provista desde el interior por el mismo proceso, o por una fuente externa. La naturaleza del gasificador refiere que la materia prima no debe ser aglomerante, de forma tal que se sea un lecho permeable [57]. La transferencia de calor de los reactores de lecho fijo tiende a ser baja, ya que la distribución de la materia prima disminuye la homogeneidad en la temperatura, y la composición de los productos a lo largo de la sección del gasificador [7]. El rendimiento de este tipo de reactores es relativamente bajo, sin embargo, su eficiencia térmica puede ser alta según la configuración que presente

(corrientes paralelas o contracorriente), debido a que la temperatura del gas de salida tiende a ser baja, lo cual resulta en cantidades significativas de metano y alquitranes. Se pueden clasificar en: contra-corriente, co-corriente y de flujo cruzado, según la dirección en la que se alimenta el agente de reacción y el sólido. Estas configuraciones influyen en la distribución y composición de los fracciones obtenidas [57].

Horno rotatorio: Está conformado por un reactor cilíndrico en rotación, con un ángulo de inclinación entre su sección de entrada y salida. Se caracteriza por su elevada tolerancia a la variación de las propiedades físicas y químicas de las materias primas a procesar, y a la disminución de los gradientes de temperatura en el reactor. En cuanto al calentamiento, puede realizarse en contacto directo entre el medio de calentamiento y el producto procesado, o por calentamiento indirecto. Dependiendo del tipo de calentamiento, la relación longitud/diámetro varía entre 5 y 12 para calentamiento directo y entre 5 y 10 para calentamiento indirecto. Debido a la rotación continua del reactor, el contacto de la materia prima con el medio de reacción se incrementa [34]. Por lo anterior, su funcionamiento es independiente del tamaño de grano del material que se procesa. Adicionalmente, presenta condiciones adecuadas para la transferencia de calor y masa entre las fases, así como también, el control de los tiempos de residencia tanto de la fase volátil como de la fase sólida [38].

Reactor de lecho fluidizado: Se destaca por su buen índice de mezclado y la uniformidad en la temperatura a lo largo de la sección del reactor, en este, los gránulos de materia prima se mantienen semi-suspendidos con el paso del agente de reacción a velocidades establecidas, reduciendo el riesgo de aglomeraciones [7]; los sólidos fluyen rápida y repetidamente desde el fondo hacia la cima, mientras el gas circula uniformemente. Es por lo anterior, que en los gasificadores de lecho fluidizado la secuencia de las diferentes etapas (secado, pirólisis, oxidación y reducción) no es obvia así como en los gasificadores de lecho fijo [57]. Por otro lado, esta tecnología requiere que las materias primas estén finamente molidas en pequeñas partículas, así mismo, el flujo de gas debe ser lo suficientemente alto para mantener los sólidos suspendidos sin dirigirlos hacia la cima del sistema [57]. El reactor de lecho fluidizado involucra altas tasas de calentamiento y altas tasas de transferencia de masa. Sin embargo, presenta mayor generación de alquitranes, así como también, elevados costos de operación y mantenimiento.

1.3. Cinética de reacción

El estudio de la cinética de reacción es fundamental en el escalamiento industrial, diseño de reactores y estudio de procesos en general. Su objetivo principal es determinar una expresión matemática que permita predecir la concentración de las especies químicas involucradas en el tiempo, teniendo en cuenta las condiciones de operación. Para esto, se establece un

mecanismo que involucre las diferentes reacciones de transformación que tienen lugar durante el proceso.

En los procesos de transformación termoquímica de biomasa la determinación exacta del mecanismo de reacción es difícil, debido a la complejidad y variabilidad de la materia prima y las diferentes etapas intermedias que se pueden presentar. Por lo anterior, se utilizan modelos de conversión simplificados que permiten la aproximación a la cinética del proceso.

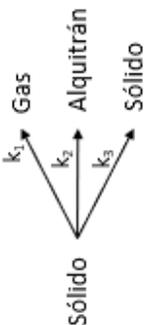
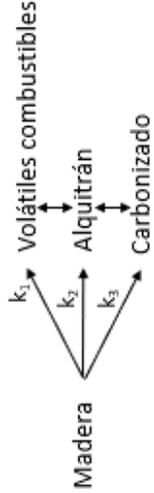
1.3.1. Modelo de reacción de pirólisis

La pirólisis de biomasa produce fracciones de compuestos sólidos, líquidos y gaseosos. La biomasa está compuesta por polímeros de C, H, O y otros elementos, por lo que, durante la descomposición química se presentan una gran cantidad de reacciones múltiples, consecutivas, y competitivas. El estudio de la cinética de reacción para la pirólisis de biomasa, permite el desarrollo de diferentes modelos, no sólo involucrando la descomposición de la materia prima, sino también, de los principales polímeros que la componen: celulosa, hemicelulosa y lignina. Estos modelos cinéticos usualmente se expresan según el rendimiento hacia las fracciones obtenidas.

A continuación se describen los modelos de reacción para la pirólisis de biomasa y algunos de sus macropolímeros (Celulosa), relacionados en la Tabla **1-2**:

- **Modelo cinético de un paso:** Es el modelo cinético más simple utilizado para la expresar la descomposición de la biomasa en la pirólisis. En éste, se asume que la descomposición de la materia se da en una sola reacción, produciendo material volátil y carbonizado en una reacción de primer orden. Las reacciones de segundo orden se ven obstaculizadas por la fase sólida, dado lo anterior, es importante considerar que la velocidad de reacción es mayor en la superficie del sólido que en el interior. [60].
- **Modelo de tres reacciones paralelas:** El modelo cinético de tres reacciones paralelas e independientes se utiliza para describir la pirólisis a tasas de calentamiento moderadas. Este considera que la descomposición de la biomasa se da a través de la descomposición de sus tres componentes principales sin que haya interacción alguna entre ellos [46]. Usualmente se presentan tres zonas (o pseudocomponentes), cada una asociada con la desvolatilización de los componentes principales: celulosa, hemicelulosa y lignina [28].
- **Modelo de seis reacciones independientes de primer orden:** Este modelo integra la descripción de los fenómenos físicos y químicos involucrados en la pirólisis de madera seca, y el modelo simplificado de secado. Éste involucra un esquema de seis reacciones independientes. Los componentes son numerados según incrementa su estabilidad térmica, empezando por los componentes asociados a la hemicelulosa,

Tabla 1-2: Revisión de modelos de reacción para la pirólisis de biomasa

Modelo	Mecanismo de reacción	Materia prima	Técnica de análisis
Modelo cinético de un paso [60; 43]	Biomasa \longrightarrow Volátiles + carbonizado	Celulosa	TGA - MS
Modelo de tres reacciones paralelas [46]	<p>Biomasa \longrightarrow Volátiles + carbonizado</p> <p>*Biomasa = xCelulosa + yHemicelulosa + zLigninia</p>	Madera de haya Aserrín Cascarilla de arroz	TGA - DTG
Modelo de seis reacciones independientes de primer orden [2]	$S_{v1} \xrightarrow{k_1} G \uparrow$ $S_{v2} \xrightarrow{k_2} G \uparrow$ $S_{v3} \xrightarrow{k_3} G \uparrow$ $S_{v4} \xrightarrow{k_4} G \uparrow$ $S_{v5} \xrightarrow{k_5} G \uparrow$ $S_{v6} \xrightarrow{k_6} G \uparrow$	Madera de pino	Reactor de acero
Modelo de reacciones competitivas [11]		Celulosa Madera	Reactor Pyrex
Modelo de tres reacciones primarias y dos reacciones secundarias [54]		Celulosa	Reactor Pyrex
Modelo semiglobal de reacción [35; 9]		Materiales lignocelulósicos	TGA

seguido a esto los asociados a la celulosa, y los últimos corresponden en su mayoría a la lignina. Las seis reacciones fueron determinadas experimentalmente como de primer orden [2].

- **Modelo de reacciones competitivas:** Este modelo ha sido utilizado para describir la pirólisis de madera y de celulosa. Involucra tres reacciones competitivas de primer orden, para la formación de sólido, líquido y gas. El modelo de reacción predice la pérdida de peso de forma acertada para un intervalo de temperatura entre 250 °C y 360 °C . El modelo divide la desvolatilización en reacciones de formación para cada uno de los grupos, entendiendo que la conversión de la materia prima se da hacia las tres fracciones y no sólo a uno de ellos, ya que las energías de activación son de orden similar [1; 11].
- **Modelo de tres reacciones primarias y dos reacciones secundarias:** Al igual que el modelo de reacciones competitivas, este modelo presenta tres reacciones primarias que conducen a la formación de carbonizado, alquitrán y volátiles combustibles. Posteriormente se consideran dos reacciones secundarias entre los productos previamente generados, donde se forma más carbonizado y gases combustibles. Shafizadeh [54] explica la formación de cada uno de los productos a partir de las macromoléculas presentes en la biomasa y la transformación de éstas por acción de la temperatura.
- **Modelo semiglobal de reacción:** Koufopoulos et al. [35] plantean un modelo semi-global de reacción, éste consta de una etapa inicial que describe las reacciones que ocurren a baja temperatura, dando como resultado un producto intermedio. Asumiendo que las condiciones de operación involucran altas temperaturas y bajos tiempos de residencia, esta etapa no está asociada a alguna pérdida de masa. Posteriormente, el producto intermedio se descompone por medio de dos reacciones competitivas para generar carbonizado y productos volátiles (condensables y no condensables). Así mismo, Font et al. [24] estudia la cinética de reacción para la pirólisis flash de cáscara de almendra, asumiendo reacciones de primer orden. Dentro de sus resultados menciona el buen ajuste de los rendimientos para el total de cada una de las fracciones obtenidas (sólido, líquido y gas). De igual forma, resalta que las tres fracciones resultantes de la pirólisis pueden ser interpretadas como el resultado de tres reacciones paralelas.

1.3.1.1. Métodos para la determinación de parámetros cinéticos en la pirólisis de biomasa

Para la determinación de los parámetros cinéticos del proceso, se utiliza el modelo semiglobal de reacción, donde cada uno de los macropolímeros característicos de la biomasa (celulosa, hemicelulosa y lignina) se asocian con reacciones de descomposición que dan formación a los productos volátiles condensables, gases y carbonizado. En la metodología se utilizan dos

métodos: el método isoconversional Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) y el método de ajuste. Los métodos actúan como complementarios en la estimación de los parámetros. Por medio del método isoconversional KAS, se estima la variación de la energía de activación a lo largo del proceso de pirólisis, obteniendo como resultado un intervalo de valores que son utilizados como punto de partida para la ejecución del método de ajuste, el cual busca minimizar la diferencia entre los datos experimentales y los datos calculados con el modelo.

En la mayoría de los casos, la velocidad de reacción se parametriza considerando 3 variables: la temperatura (T), la presión (P), y la masa en términos de la fracción (w). Sin embargo, según el procedimiento y equipo experimental la influencia de la presión puede no estudiarse y ser despreciada [63]. En la ecuación 1-1 se presenta la expresión cinética de reacción.

$$\left(\frac{dw}{dt}\right) = k(T) \cdot f(w) \quad (1-1)$$

La influencia de la temperatura está definida por la ecuación de Arrhenius (Ecuación 1-2), y la influencia de la pérdida de masa se calcula utilizando una ecuación de ley de potencias como la mostrada en la Ecuación 1-3.

$$k(T) = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (1-2)$$

$$f(w) = w^n \quad (1-3)$$

Donde w corresponde a la fracción másica en un tiempo determinado. El grado de reacción n se considera 1 ya que diferentes investigaciones han logrado acertadas aproximaciones al emplearlo [29; 38; 5]. A partir de lo anterior, la ecuación de la cinética de reacción se expresa como se muestra a continuación:

$$\left(\frac{dw}{dt}\right) = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot w \quad (1-4)$$

- *Método isoconversional KAS*

Los métodos isoconversionales parten de la suposición de que en un intervalo específico de conversión constante, la velocidad de reacción dependerá únicamente de la temperatura [63]. El método de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) es uno de los métodos integrales de isoconversión, éstos métodos se basan en la resolución de la integral del cambio en la masa en función de la temperatura (dw/dT), bajo la suposición de que la energía de activación

permanece constante durante todo el intervalo de integración. El método KAS se relaciona por medio de la Ecuación 1-5 [38].

$$\ln \left(\frac{k}{T^2} \right) = \ln \left(\frac{k_0 R}{E_a k} \right) - \left(\frac{E_a}{RT} \right)_{w,i} \quad (1-5)$$

Para la determinación de la energía de activación, se seleccionan valores de conversión fraccional entre 0,1 y 0,8 con paso de 0,1 entre éstos, ya que por fuera de este intervalo los errores pueden incrementarse [63]. Posteriormente, se grafica el $\ln(k/T^2)$ vs. el inverso de la temperatura ($1/T$) a diferentes tasas de calentamiento y los valores de conversión seleccionados. Las pendientes de la regresión lineal de cada curva equivalen a la relación E_a/R , por lo que a partir de éstas se determina el valor de energía de activación para cada valor de conversión establecido.

- *Método de ajuste*

Por medio de este método se determinan los parámetros cinéticos asociados a un modelo de reacción específico que se asume que representa la dependencia de la pérdida de masa a lo largo del proceso. Este método minimiza la diferencia entre los datos experimentales y los datos calculados por medio de la ecuación de velocidad de reacción (Ecuación 1-4). Dicha minimización se realiza por medio del método de mínimos cuadrados (Ecuación 1-6) [63].

$$\sum (y_{exp} - y_{calc})^2 = \min \quad (1-6)$$

En el presente trabajo se implementó el modelo semi-global de reacción. Como se mencionó anteriormente, este propone un esquema de reacciones paralelas e independientes, una por cada compuesto representativo de la biomasa [24; 35] .

Los métodos no lineales requieren unos valores iniciales estimados para la energía de activación y el factor pre-exponencial; para esto, la ecuación de estado sólido (Ecuación 1-4) se deriva obteniendo como resultado la Ecuación 1-7. A partir de esta ecuación es posible determinar los parámetros iniciales para cada una de las reacciones identificadas en la curva experimental.

$$\ln \left(\frac{\left(\frac{dw_{bm}}{dt} \right)}{w} \right) = \ln k_0 - \left(\frac{E_a}{RT} \right) \quad (1-7)$$

Entonces, w del modelo y su derivada son calculados por medio de la Ecuación 1-8 y la Ecuación 1-9 respectivamente.

$$w_{i,daf+\Delta T} = \Delta T \cdot \left(\frac{k_0}{k} \right) \cdot \exp \left(\frac{E_a}{RT} \right) \cdot w_{i,daf} + w_{i,daf} \quad (1-8)$$

$$\left(\frac{dw_{daf}}{dt}\right) = \left(\frac{k_0}{k}\right) \cdot \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \cdot w_{i,daf} \quad (1-9)$$

Para concluir, se modifican los parámetros iniciales hasta que la diferencia entre la curva experimental y la curva del modelo sea la mínima posible.

1.3.2. Modelo de reacción de gasificación y combustión

El modelo de gasificación y combustión de carbonizados involucra un conjunto de reacciones de carácter endotérmico o exotérmico entre el carbonizado, el agente de reacción y los productos intermedios que se relacionan en la Tabla 1-1 [55]. La reactividad del carbonizado cambia según el rango de temperatura en el que se encuentre, es decir, la velocidad de reacción se ve influenciada por las diferencias de temperatura que se pueden presentar a lo largo del proceso, dicha relación se puede evidenciar en la Figura 1-2.

A bajas temperaturas la velocidad de reacción es únicamente función de la temperatura y la concentración del agente de reacción, es decir, la cinética de reacción está sujeta a la velocidad del paso limitante (régimen I). A continuación, al aumentar la temperatura los diferentes gradientes de concentración al interior de la partícula empiezan a tomar relevancia, por lo cual, la velocidad de reacción no sólo dependerá de la temperatura y la concentración del agente de reacción, sino también, del tamaño de partícula (régimen II). Finalmente, a altas temperaturas la velocidad de reacción es mucho mayor que la velocidad de difusión, por lo cual no sólo se presentan gradientes entre la partícula y el agente de reacción, sino también, gradientes de temperatura en la partícula (régimen III) [13; 50].

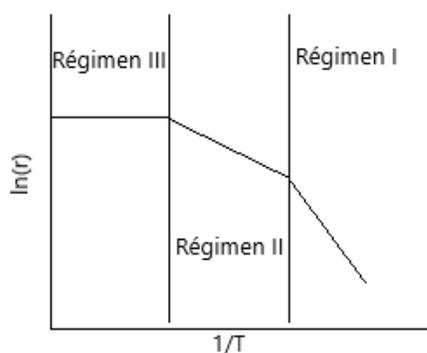


Figura 1-2: Dependencia de la velocidad de reacción de una reacción heterogénea (sólido-gas) con la temperatura. Adaptado de [13; 50].

Por otro lado, en cuanto a la determinación de la velocidad de reacción, existen diferentes modelos cinéticos que permiten predecirla, éstos se pueden clasificar en modelos estructurales o modelos volumétricos. Los modelos estructurales describen ya sea la matriz interna sólida o

la estructura porosa interna, durante la conversión con una velocidad de reacción superficial constante. Por otra parte, los modelos volumétricos predicen la conversión local del carbonizado dentro del grano, bajo la suposición de que la difusividad y la velocidad de reacción volumétrica son independientes a la conversión local de carbonizado [27].

Así pues, para la determinación de los parámetros cinéticos se han planteado diferentes métodos, dentro de los más utilizados se encuentran: el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, mecanismo de ley de potencias y el modelo aleatorio de poros.

- **Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood y ley de potencias:** Este mecanismo supone que el agente de reacción se adsorbe inicialmente a la matriz sólida y luego reacciona. Las reacciones heterogéneas sólido-gas se describen en 3 pasos (Tabla 1-3).

1.	$A_g + * \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} A^*$	El reactante gaseoso es adsorbido en el centro activo (*) en la superficie del sólido
2.	$A^* \xrightleftharpoons[k_4]{k_3} B^*$	Las especie adsorbidas reaccionan entre ellas, con la matriz sólida o con especies también presentes en la fase gaseosa.
3.	$B^* \xrightleftharpoons[k_6]{k_5} B_g + *$	Finalmente los productos son desorbidos de la matriz sólida

Tabla 1-3: Reacciones involucradas en el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood.

Para cada una de las reacciones simples se plantea la ecuación de velocidad, siguiendo la teoría de Langmuir-Hinshelwood la cual manifiesta que el número de reacciones que involucren adsorción es proporcional a la cantidad de sitios activos libres en la superficie del sólido y las reacciones de desorción son proporcionales a la cantidad de sitios activos ocupados en el sólido [50].

Teniendo en cuenta el mecanismo descrito en la Tabla 1-3, se pueden plantear 6 ecuaciones de velocidad, una para cada reacción. Éstas involucran el grado de llenado (Φ), el cual hace referencia al número de moles absorbidas totales en relación al número de moles absorbidas en la primera capa. La suma del grado de llenado de A (Φ_A) y de B (Φ_B) junto con la cantidad de sitios activos vacíos (Φ_0) debe ser igual a 1. Sin embargo, considerando que la reacción 4 y la reacción 6 (reacciones inversas 2 y 3) pueden ser despreciables, y que el grado de llenado de B tiende a ser muy bajo dado a la alta velocidad de la reacción 5, entonces el mecanismo de reacción se simplifica de la siguiente forma:

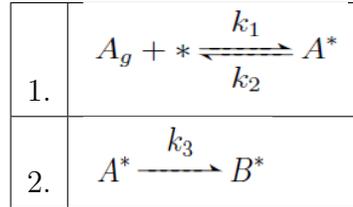


Tabla 1-4: Simplificación del mecanismo de Langmuir-Hinshelwood.

A partir de lo anterior y aplicando el concepto de paso limitante sobre la reacción del ítem 2 de la Tabla 1-4, la velocidad de reacción se expresa así:

$$r_3 = \frac{k_3 K p_a}{1 + K p_a} \quad (1-10)$$

Donde K es el coeficiente de adsorción y hace referencia a la relación entre la constante de reacción 1 y la constante de reacción k_2 .

Las expresiones de ley de potencias son utilizadas para la determinación de los parámetros cinéticos considerando los postulados cinéticos para reacciones pseudo homogéneas. En estas expresiones se desprecian los efectos causados por la adsorción de las especies químicas y las variaciones estructurales del sólido, de tal forma que se determina una única velocidad de reacción cuando el proceso se lleva a cabo a temperatura constante [50]. La velocidad de reacción acostumbra a ser expresada en términos de flujo R_{ij} como se muestra en la Ecuación 1-11:

$$R_{ij} = r_{ij}O = \frac{dn_{ij}}{dt} \quad (1-11)$$

- **Modelo de granos:** Fue el primer modelo usado para describir las reacciones sólido-gas con una frontera de reacción móvil, propuesto por Szekei y Evans [59], el modelo de granos representa el primer acercamiento a la incorporación de parámetros estructurales, en el esquema de reacción. Por lo anterior, el sistema se puede representar con dos grupos de variables: propiedades del material (independientes de la estructura) y parámetros estructurales (tamaño de grano, porosidad, tamaño de poro, etc). El modelo asume que una partícula porosa consiste en un ensamble de granos no porosos y la reacción tiene lugar en la superficie de dichos granos. El espacio entre los granos constituye la red de poros, el comportamiento de reducción del núcleo aplica para cada uno de los granos durante la reacción. Este modelo predice un velocidad de reacción monótonamente decreciente dado a que el área superficial del cada grano retrocede durante la reacción [23].
- **Modelo aleatorio de poros:** Este modelo propuesto por Bathia y Perlmutter [8], fue desarrollado en términos de la distribución del tamaño de poro en el sólido reactante. El modelo utiliza la estructura porosa como parámetro (m) para caracterizar la reactividad

del sólido. La conversión se relaciona con el área del poro, lo cual refiere un incremento en la velocidad de reacción con el aumento del tamaño de poro al inicio de la reacción. Este efecto se ve opacado en etapas posteriores con la intersección de las superficies en crecimiento lo que resulta en la disminución de la velocidad de reacción. Esta aproximación ofrece una explicación parcial a las diferencias comúnmente reportadas en la variación de éste parámetro incluso en corridas con la misma sustancia [8].

1.3.2.1. Métodos para la determinación de parámetros cinéticos en la gasificación de carbonizados

Para la determinación de los parámetros cinéticos de esta etapa, se utilizó una expresión de ley de potencias despreciando la influencia de la variación de la estructura del sólido. La velocidad de reacción se expresa en términos de conversión, definida ésta por la Ecuación 1-12.

$$\alpha = \frac{w_0 - w_i}{w_0} \quad (1-12)$$

Donde w_0 corresponde a la fracción inicial de material sólido equivalente a 1, y w_i hace referencia a la fracción másica del material en un instante i . A partir de lo anterior, la velocidad de reacción está descrita por la Ecuación 1-13.

$$R_{C,waf} = \frac{d\alpha}{dt} = (1 - \alpha)^s K_v C_{ag}^n \quad (1-13)$$

La velocidad de reacción (Ecuación 1-13) involucra tres términos: el primero $(1 - \alpha)^s$ relaciona la pérdida de masa en el tiempo, el segundo (K_v) representa la influencia de la temperatura en el proceso y es equivalente a la ecuación de Arrhenius, y el tercero, (C_{ag}) relaciona la influencia de la concentración del agente de reacción en el proceso. Teniendo en cuenta lo anterior, los parámetros cinéticos a calcular son: s , k_0 , E_a , y n . Para ello, se determinan unos parámetros de energía de activación (E_a), factor pre-exponencial (k_0) y orden de reacción (n) iniciales integrando la Ecuación 1-13 y asumiendo $s = 1$, obteniendo la Ecuación 1-14.

$$\ln(1 - \alpha) = K_v C_{ag}^n t \quad (1-14)$$

Según la variable considerada, la Ecuación 1-14 se transforma aplicando logaritmo natural en ambos lados, para determinar el orden de reacción (n), la energía de activación (E_a) y el factor pre-exponencial (k), obteniendo las Ecuaciones 1-15 y 1-16.

Para experimentos a temperatura constante y con variación de la concentración del agente de reacción:

$$\ln(m) = \ln(K_v) + n \ln(C_{ag}) \quad (1-15)$$

Donde m corresponde a la pendiente de la gráfica de $\ln(1-\alpha)$ vs. t para los experimentos con concentración del agente de reacción variable y temperatura constante. Así pues, al graficar el $\ln(m)$ vs $\ln(C_{ag})$ se obtiene que la pendiente de la línea representa el orden de reacción.

Para experimentos con concentración del agente de reacción constante y con variación de la temperatura de reacción:

$$\ln(m) = \ln(k_0 * C_{ag}^n) - \frac{Ea}{R} \frac{1}{T} \quad (1-16)$$

Donde m corresponde a la pendiente de la gráfica de $\ln(1-\alpha)$ vs t para los experimentos con temperatura variable y concentración del agente de reacción constante. Así pues, al graficar el $\ln(m)$ vs $1/T$ se obtiene que a partir de la pendiente se puede determinar la energía de activación inicial y por medio del intercepto de la gráfica con el eje y el factor pre-exponencial inicial.

Una vez los parámetros iniciales se determinan, se calcula la curva de pérdida de masa del modelo, y por medio de la minimización del error (Ecuación 1-6) se reduce la diferencia entre los datos experimentales y los datos del modelo, teniendo como variables los 4 parámetros cinéticos, para así determinar los valores que mejor se ajustan.

1.3.2.2. Método para la determinación de parámetros cinéticos en la combustión de carbonizados

La determinación de los parámetros cinéticos se realiza considerando que el proceso involucra dos etapas de descomposición. Para esto se plantea la velocidad de reacción en términos de la fracción másica (w_{daf}) como se muestra en la Ecuación 1-17.

$$R_{C,waf} = \frac{dw}{dt} \quad (1-17)$$

A partir de la Ecuación 1-17 se calcula el w del modelo por medio de la Ecuación 1-18.

$$w = 1 - K_v C_{ag}^n (1 - \exp(-k \cdot t^s)) \quad (1-18)$$

En esta ecuación se identifican tres términos: el primero (K_v) y el segundo (C_{ag}^n), al igual que en la gasificación con vapor de agua, involucran la influencia de la temperatura y la concentración del oxígeno respectivamente. El tercero involucra la influencia del tiempo en la velocidad de reacción, ya que al ocurrir a velocidades de reacción tan altas, es necesario involucrar dos parámetros que ajusten la pérdida de masa en tiempos tan cortos. A partir de lo anterior, se identifican 5 parámetros cinéticos por cada contribución identificada: s , k_0 , Ea , k , y n .

Después de establecer el modelo, se calcula la curva de descomposición másica, minimizando la diferencia entre los datos experimentales y los datos del modelo con ayuda de un método iterativo, y así determinar los parámetros cinéticos involucrados en el proceso.

1.3.3. Alcance del proyecto

El estudio del aprovechamiento de residuos agroindustriales con fines energéticos, es una de las ramas que durante los últimos años ha tomado más fuerza, con el fin de desarrollar fuentes alternativas de energía dentro del marco de la mitigación del cambio climático, así como también, para aportar con la sustentabilidad de los procesos.

La presente tesis de maestría se desarrolla dentro de las investigaciones del grupo de investigación en Biomasa y Optimización Térmica de procesos (BIOT) del Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica, y del grupo de investigación en Procesos Químicos y Bioquímicos del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental. Se desarrolla el estudio del proceso de gasificación como alternativa de aprovechamiento del bagazo de caña resultante de la industria panelera en el departamento de Cundinamarca. Se espera que el presente trabajo aporte al conocimiento del proceso y el comportamiento de esta materia prima en las diferentes etapas de la gasificación.

En primera instancia, se realiza la caracterización físico-química de la materia prima, esto con el fin de determinar las propiedades más influyentes en el proceso. Dicha caracterización se realiza por medio de normas estandarizadas para así obtener resultados comparables con otros materiales. Posteriormente, se realiza una caracterización cinética de la pirólisis del bagazo de caña panelera, y de la combustión y gasificación con vapor de agua del carbonizado de bagazo de caña panelera, allí se determinan los parámetros cinéticos involucrados en cada uno de los procesos.

Finalmente, se evalúa la gasificación de la biomasa a diferentes condiciones de operación, con el fin de analizar las propiedades del gas de síntesis resultante, y así determinar la influencia de los parámetros de operación en éste.

2 Materiales y métodos

En el capítulo 2 se expone la metodología ejecutada en cada una de las etapas experimentales. Inicialmente, se describe la puesta a punto del sistema de reacción termoquímico, teniendo en cuenta cada uno de los equipos, líneas de flujo y sistemas que lo componen. En segunda instancia, se muestran los planes de experimentación establecidos en el proyecto, describiendo las condiciones de operación para cada una de las pruebas.

2.1. Sistema de reacción termoquímico

El sistema de reacción termoquímico permite el estudio de la transformación de la biomasa por medio de la medición gravimétrica de la masa en función del tiempo y la temperatura, éste equipo se utiliza para realizar estudios termogravimétricos. El análisis termogravimétrico es una técnica analítica utilizada para determinar la estabilidad térmica de un material, y su fracción de componentes volátiles condensables y no condensables. Se realiza por medio del seguimiento a la pérdida de masa de una muestra en función del incremento de la temperatura y el tiempo bajo condiciones controladas [47]. Las condiciones establecidas buscan disminuir las reacciones secundarias, así como también, las restricciones asociadas a problemas de transferencia de calor y de masa.

En el presente proyecto se desarrollan tres etapas experimentales: pirólisis de biomasa, gasificación con vapor de agua y combustión de carbonizado, y gasificación de biomasa. Para llevar a cabo dichas etapas se necesita la adecuación y puesta a punto del sistema de reacción termogravimétrico. Para el desarrollo del proyecto, el equipo disponible está configurado para estudiar la pirólisis de biomasa en atmósfera inerte, por lo cual, se requiere adicionar los sistemas de alimentación de vapor de agua y de oxígeno.

En la Figura 2-1 se esquematiza el sistema de reacción termoquímico implementado. Este se compone de 4 partes principales: preparación y alimentación del agente de reacción, transformación de la muestra, análisis de los gases producidos y recolección y almacenamiento de datos (variación de la masa, fracción volumétrica de los gases y la temperatura de la muestra). En el Anexo B se presenta detalladamente la descripción de cada una de las partes que conforma el equipo.

2.2. Puesta a punto del sistema de reacción termoquímico

Para la puesta a punto del equipo se realiza el ensamble y ajuste de las partes faltantes que permiten la ejecución de los experimentos planteados. Una vez están ensamblados, se procede

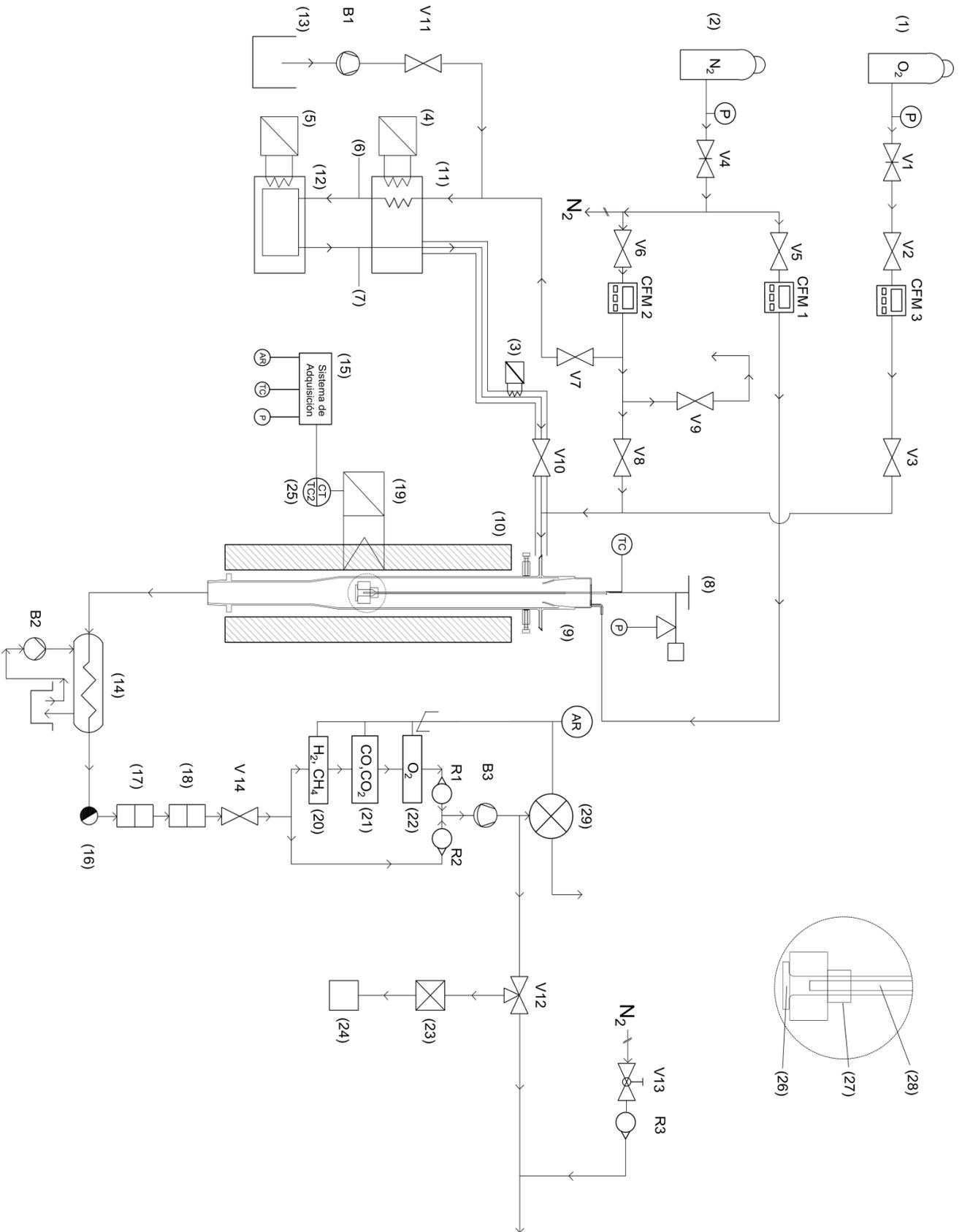


Figura 2-1: Esquema del sistema de termogravimetría (TGA) y del análisis en continuo de los gases generados

a realizar pruebas para identificar posibles fugas o filtraciones al sistema. Posteriormente, y una vez el sistema está completo, se realizan 2 pruebas preliminares: la primera permite la determinación de la fuerza ejercida por el gas sobre el crisol, y la segunda es la calibración del flujo de vapor de agua suministrado al sistema. Paralelo a esto, se tuvo en cuenta la hermeticidad y alineación del reactor. Estos factores se monitorizaron por medio de la concentración de oxígeno y el ruido en la señal de la masa respectivamente.

2.2.1. Determinación de la fuerza ejercida por el gas en el crisol

Esta prueba se llevó a cabo con el fin de determinar la influencia de la fuerza de empuje del gas sobre el valor de la señal de la masa del crisol, a medida que aumenta la temperatura. La prueba se realiza sin biomasa y bajo las mismas condiciones del experimento de referencia de la pirólisis (Ver Tabla 2-2). La Figura 2-2 presenta la variación de la masa a medida que aumenta la temperatura del sistema.

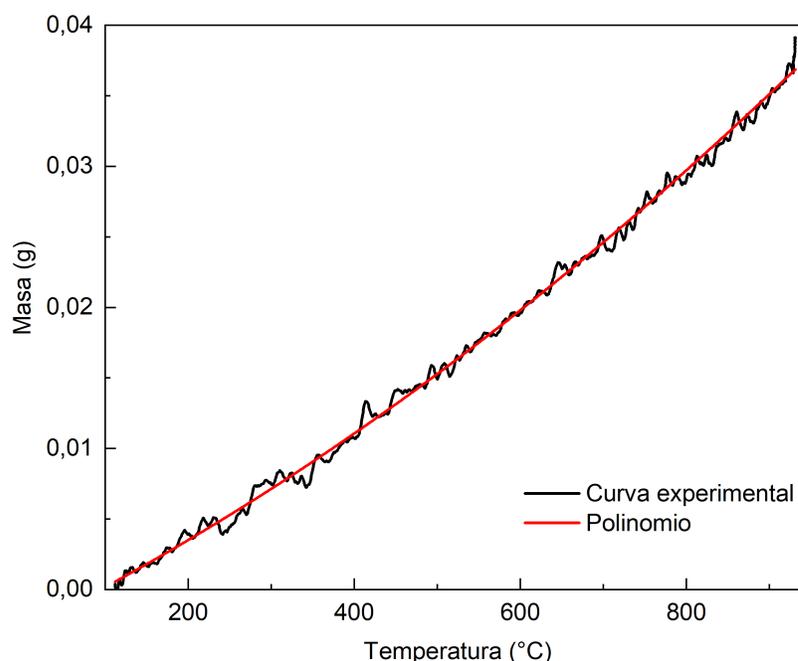


Figura 2-2: Influencia de la fuerza de empuje sobre el valor registrado de la masa del crisol para experimento sin biomasa; $\Phi_V = 1,4$ L/min, $\kappa = 5$ °C/min y $T_f = 950$ °C.

En la Figura 2-2 se evidencia el incremento del valor registrado en la masa con el aumento de la temperatura, esto se explica por la influencia que tiene la temperatura sobre las propiedades del gas (volumen, viscosidad, densidad, entre otras) lo cual modifica la relación entre la fuerza de arrastre del gas y la fuerza de gravedad del crisol.

La Ecuación 2-1 representa la relación en el cambio de la señal de la masa registrada en función de la temperatura y se utiliza para eliminar dicho efecto de las corridas experimentales:

$$m_{flot} = -0,00288 + 0,0000289 T + 0,0000000147 T^2 \quad (2-1)$$

2.2.2. Calibración del caudal de vapor de agua

Para la calibración del caudal de vapor de agua, se incrementó la temperatura del sistema hasta 850 °C, después de un periodo de estabilización se suministra el vapor de agua a una concentración de 30 vol.-% , durante 1 hora y 15 minutos con un flujo de 20,6 ml/h. El matraz para la recolección de agua condensada ubicado a la salida del reactor, se pesa cada 15 minutos. La Figura 2-3, muestra la masa de agua recolectada y suministrada al sistema de reacción (por medio del valor establecido en la bomba) en función del tiempo.

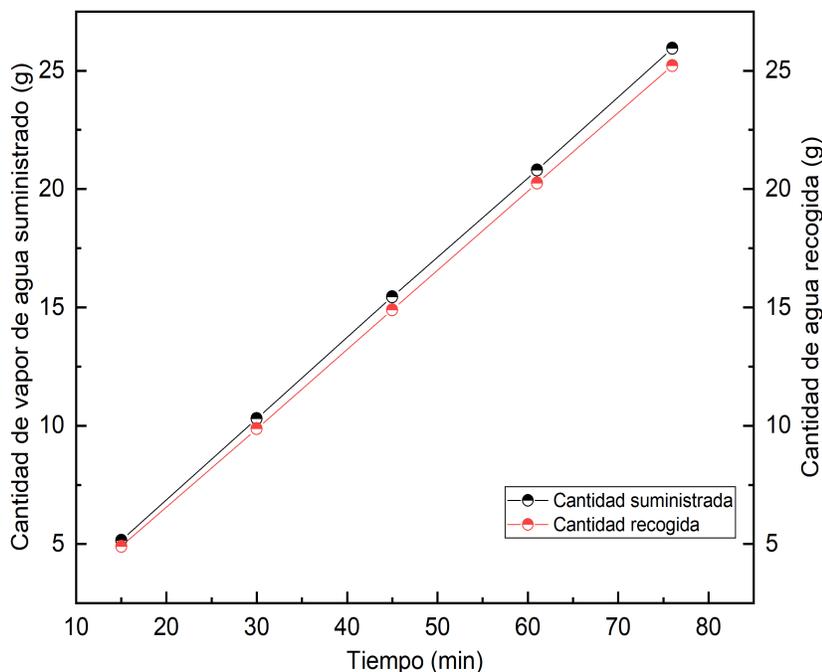


Figura 2-3: Masa de vapor de agua suministrado y masa de agua recogida en función del tiempo, bajo un flujo de arrastre de 1,4 L/min con 30 vol.-% de vapor de agua a 850 °C.

En la Figura 2-3 se observa que el sistema de suministro de vapor de agua es estable, presentando una diferencia promedio del 3,28 % por debajo entre el agua recogida y el agua suministrada, lo que se relaciona con el agua no condensable asociada al agua requerida para saturar el nitrógeno de la mezcla, así como también, a la cantidad de fluido remanente en el reactor.

2.3. Plan experimental de los procesos termoquímicos estudiados para el bagazo de caña panelera

La fase experimental consta de tres etapas: cinética de pirólisis, cinética de combustión y gasificación con vapor de agua de carbonizado, y gasificación de bagazo de caña panelera. Para cada una de las etapas experimentales se plantearon diferentes pruebas preliminares: Determinación del tiempo de secado, variación del tamaño de muestra, variación del diámetro de partícula y calibración del flujo de suministro de O₂, (Ver Anexo C), y, un plan experimental con ensayos a diferentes condiciones.

En lo que se refiere a las diferentes pruebas experimentales llevadas a cabo, la Tabla 2-1 muestra la nomenclatura que se adopta para nombrar cada experimento considerando las diferentes etapas.

Tabla 2-1: Nomenclatura para los experimentos realizados en el desarrollo del proyecto.

Tipo de prueba	Proceso termoquímico	Variable	Número de ensayo
P: Preliminar PE: Plan experimental	P: Pirólisis de biomasa	TS: Tiempo de secado	001 002 003 004 005
	GC: Gasificación de carbonizado	TM: Tamaño de muestra	
	CC: Combustión de carbonizado	DP: Diámetro de partícula	
	GB: Gasificación de biomasa	TC: Tasa de calentamiento	
		TG: Temperatura de gasificación	
	CA: Concentración del agente de reacción		

Por lo tanto, un experimento identificado como PE-P-TC-001 se trata de un experimento del plan experimental para la pirólisis de biomasa, que evalúa la variación de la tasa de calentamiento en el ensayo número 001.

2.3.1. Pirólisis de bagazo de caña panelera

El objetivo de esta etapa experimental es realizar un estudio detallado de la pirólisis del bagazo de caña panelera. A partir de los resultados de las pruebas preliminares (Anexo C), se determinan las condiciones de operación que reducen los problemas de transferencia de masa y calor tanto en dentro de la partícula de bagazo, como dentro del lecho de la muestra. Posteriormente se determinan los parámetros cinéticos del proceso y se asume que están regidos por las reacciones químicas y no hay influencia de fenómenos de transporte. El plan experimental ejecutado para esta etapa se presenta en la Tabla 2-2.

Tabla 2-2: Plan experimental para el estudio de la pirólisis de bagazo de caña panelera.

Variación de la tasa de calentamiento				
Experimento	Tasa de calentamiento (°C/min)	Flujo de N ₂ (L/min)	Diámetro de partícula (mm)	Tamaño de muestra (g)
PE-P-TC-001	3			
PE-P-TC-002	5	1,4	0,5 - 1	1
PE-P-TC-003	7			

2.3.2. Gasificación y combustión de carbonizados

Al igual que en la etapa experimental anterior, el objetivo del estudio de la gasificación y combustión de carbonizados es determinar los parámetros cinéticos involucrados en cada proceso. En esta etapa se evaluó la influencia de dos parámetros: la concentración del agente de reacción y la temperatura de reacción.

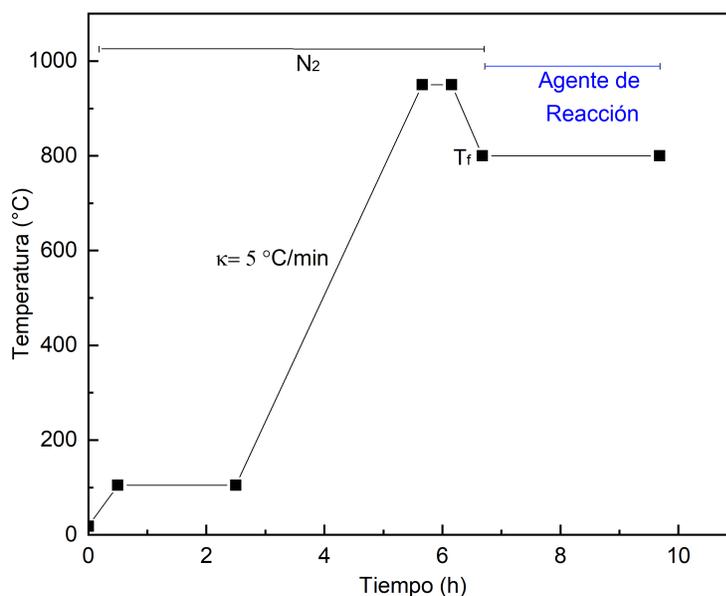


Figura 2-4: Programa de calentamiento para experimentos de la gasificación con vapor de agua y combustión de carbonizado de bagazo de caña panelera, en atmósfera reactante a diferentes temperaturas de gasificación. $\Phi_V = 1,4$ L/min, $T_f = 950$ °C.

La Figura 2-4 establece el programa de calentamiento para los experimentos con carbonizado de bagazo de caña panelera. Considerando que el estudio cinético de la gasificación se realizará sobre el carbonizado del bagazo de caña panelera, es necesario primero obtener el carbonizado en condiciones de una atmósfera inerte, para una vez que se llegue a la temperatura de

reacción se alimenta el agente de reacción.

Por lo anterior, la Figura 2-4 exhibe cómo la muestra se lleva desde temperatura ambiente hasta 105 °C y se mantiene a esa temperatura por 2 horas para llevar a cabo el secado, al terminar este periodo, se lleva hasta 950 °C a una tasa de calentamiento de 5 °C/min. Posteriormente, se lleva a la temperatura de gasificación estipulada y se suministra el agente de reacción, se mantiene bajo estas condiciones por un periodo de máximo 3 horas.

Los planes experimentales planteados para el estudio de la gasificación con vapor de agua y combustión de carbonizados se muestran en las Tablas 2-3 y 2-4 respectivamente.

Tabla 2-3: Plan experimental para el estudio de la gasificación de carbonizado de bagazo de caña panelera.

Variación temperatura de gasificación				
Experimento	Temperatura de gasificación (°C)	Concentración (vol.- %)	Flujo de arrastre (L/min)	Diámetro de partícula (mm)
PE-G-TG-001	800			
PE-G-TG-002	850	50	1,4	1
PE-G-TG-003	900			
Variación concentración del agente de reacción				
Número de experimento	Concentración (vol.- %)	Temperatura de gasificación (°C)	Flujo de arrastre (L/min)	Diámetro de partícula (mm)
PE-G-CA-001	20			
PE-G-TG-002	30	850	1,4	1
PE-G-CA-002	50			

Para definir las concentraciones a las cuales evaluar la gasificación con vapor de agua, se estudia un rango significativo de la presencia de este agente de reacción. Dado lo anterior, se seleccionaron porcentajes de 20 vol.- %, 30 vol.- % y 50 vol.- % para vapor de agua en nitrógeno.

En cuanto al oxígeno, se mantienen las mismas moles oxidantes utilizadas en la gasificación con vapor de agua, considerando que cada molécula de oxígeno aporta que cada molécula de agua. Teniendo en cuenta lo anterior, se evaluaron concentraciones de 10 vol.- %, 15 vol.- % y 22,3 vol.- %, esta última concentración fue establecida considerando que el analizador de oxígeno cuenta con un rango de medición de 0 a 25 vol.- % por lo que la fracción volumétrica equivalente para el 50 vol.- % de agua (25 vol.- % de oxígeno) estaría sobre el límite permitido por el equipo. Adicionalmente, se establecieron temperaturas de gasificación de 800 °C, 850 °C, y 900 °C para el vapor de agua, y de 550 °C, 600 °C y 750 °C para el oxígeno.

Tabla 2-4: Plan experimental para el estudio de la combustión del carbonizado de bagazo de caña panelera.

Variación temperatura de gasificación				
Experimento	Temperatura de gasificación (°C)	Concentración (vol.- %)	Flujo de arrastre (L/min)	Diámetro de partícula (mm)
PE-C-TG-004	550			
PE-C-TG-005	600	22,3	1,4	1
PE-C-TG-006	750			
Variación concentración del agente de reacción				
Número de experimento	Concentración (vol.- %)	Temperatura de combustión (°C)	Flujo de arrastre (L/min)	Diámetro de partícula (mm)
PE-C-CA-004	10			
PE-C-CA-005	15	750	1,4	1
PE-C-TG-005	22,3			

2.3.3. Gasificación a diferentes condiciones de operación

En la última etapa experimental se evalúa la gasificación del bagazo de caña panelera y su carbonizado, simulando diferentes condiciones de operación en el sistema de reacción termoquímico. En la Tabla 2-5 se relaciona el plan experimental propuesto para esta etapa. Para la elaboración del plan experimental se consideraron las siguientes variables:

- **Agente de reacción:** Teniendo en cuenta que los gasificadores pueden operar con diferentes agentes de reacción según el proceso y el producto de interés, y a partir de los resultados obtenidos en el estudio cinético de la gasificación del carbonizado de bagazo de caña panelera, se propone variar el tipo de agente de reacción manteniendo constantes las moles oxidantes tanto del vapor de agua como del oxígeno en la atmósfera del reactor, con concentraciones del 50 vol.- % y del 22,3 vol.- % respectivamente.
- **Tasa de calentamiento:** Al igual que el agente de reacción, la tasa de calentamiento influye tanto en la distribución de los productos obtenidos, como en los gradientes de temperatura que se puedan presentar en el proceso. Dado que las tasas de calentamiento están limitadas por la capacidad de operación del horno, se trabaja como tasa alta 7 °C/min y como tasa baja 3 °C/min.
- **Distribución carbonizado/biomasa:** Al buscar condiciones de operación similares a las de tecnologías de gasificación, se propone hacer el estudio no sólo tomando como muestra el bagazo de caña panelera, sino también su carbonizado. Teniendo en cuenta lo anterior, se proponen dos tipos de ordenamientos entre la biomasa y su carbonizado: por capas y mezclado de forma homogénea.

Tabla 2-5: Plan experimental para el estudio de la gasificación de bagazo de caña panelera a diferentes condiciones de operación

Número de experimento	Tasa de calentamiento (°C/min)	Ordenamiento de la muestra	Agente de reacción
PE-S-001	3	Capas	O ₂ al 22,3 vol.- %
PE-S-002	3	Mezclado	O ₂ al 22,3 vol.- %
PE-S-003	3	Capas	Vapor de agua al 50 vol.- %
PE-S-004	7	Mezclado	O ₂ al 22,3 vol.- %
PE-S-005	7	Mezclado	Vapor de agua al 50 vol.- %

Después de definir las variables a evaluar, se establece el programa de calentamiento. La Figura 2-5 la esquematiza.

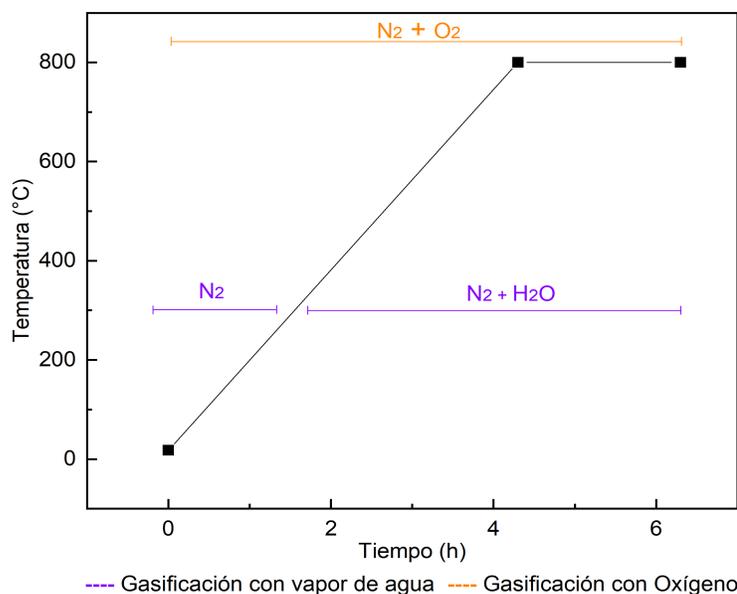


Figura 2-5: Programa de calentamiento para experimentos de simulación del proceso de gasificación de bagazo de caña panelera a diferentes condiciones de operación. $\Phi_V = 1,4$ L/min, $T_f = 800$ °C.

Para el oxígeno, el medio de reacción permanece constante desde el inicio del experimento, es decir, 22,3 vol.- % de oxígeno es alimentado a lo largo de toda la prueba. Por otro lado, y considerando los procesos de condensación que puede sufrir el vapor de agua a lo largo del reactor, este agente de reacción se suministra a 250 °C, esto con el fin de asegurar que la

muestra no adquiera humedad con el suministro del vapor de agua y también, para evitar condensación del mismo en las paredes del reactor. La muestra se lleva desde temperatura ambiente hasta 800 °C a la tasa de calentamiento establecida, y allí permanece por un periodo de máximo 2 horas.

3 Estudio cinético de la transformación termoquímica del bagazo de caña panelera

La importancia del estudio de las cinéticas de los procesos radica en que permite describir la relación entre la velocidad de reacción del proceso y las variables que influyen en ésta, lo cual resulta en un eficiente escalamiento a nivel industrial. En el capítulo 3 se presenta y discute los resultados obtenidos tanto para la caracterización de la materia prima, como para la cinética de pirólisis, combustión y gasificación con vapor de agua del bagazo de caña panelera y su carbonizado. Para esto, se relaciona información específica del trabajo de laboratorio de cada uno de los experimentos ejecutados, el tratamiento de los datos obtenidos, y la discusión y observaciones sobre éstos. Finalmente, se presentan los modelos cinéticos y los parámetros encontrados para cada proceso termoquímico.

3.1. Resultados de la caracterización de combustibles para el bagazo de caña panelera

Como caracterización inicial, se determinó la humedad de la muestra en estado como se recibe, en una balanza analizadora de humedad marca Ohaus MB45. En este caso el bagazo no tuvo ningún tipo de molienda o reducción de tamaño, por el contrario, se analizó en su estado fibroso. El valor reportado para esta propiedad fue de 45 %. Posteriormente, para su preservación y almacenamiento la muestra fue pre-secada a temperatura de 105 °C, hasta alcanzar valores entre el 5 % y 7 % de humedad.

La muestra fue caracterizada en términos de análisis próximo, análisis elemental, poder calorífico superior, fluorescencia de rayos X y adicionalmente se determinó el contenido de proteína cruda. La muestra fue molida y tamizada según el requerimiento de cada norma. Las técnicas de caracterización empleadas son relacionadas en el Anexo A. En la tabla **3-1** se muestran los valores obtenidos para las diferentes propiedades determinadas para el bagazo de caña panelera.

Tabla 3-1: Resultados para el análisis próximo, análisis elemental y otras propiedades del bagazo de caña panelera utilizado en el presente trabajo.

Análisis próximo (%)		**Análisis elemental (%)	
Humedad	7,4	Nitrógeno	4,79
*Material volátil	86,12	Carbono	33,28
*Carbón fijo	12,22	Hidrógeno	4,59
*Cenizas	1,59	Oxígeno	57,34
Poder calorífico superior (J/g)		16.620	
Composición (%)			
Proteína cruda	1,1	Extracto Etéreo	0,6
Silicio	0,87	Calcio	0,66
Potasio	0,46	Hierro	0,26
Azufre	0,07	Magnesio	0,05
*Base Seca		**Base Seca libre de cenizas	

Al comparar los resultados del análisis próximo con lo reportado en la literatura, las propiedades determinadas para el análisis próximo están dentro de los valores reportados en otros estudios. En la Tabla **3-2** se relacionan las caracterizaciones del bagazo realizadas en otras investigaciones.

Tabla 3-2: Datos reportados en literatura para el análisis próximo para el bagazo de caña de azúcar o panelera.

Autor	País de origen	Cenizas* (%)	Carbón Fijo* (%)	Material Volátil* (%)	Humedad (%)
Salinas et al. [52]	Brasil	17,6	12,50	69,90	53,50
Rodríguez [51]	Colombia	1,6	16,30	82,10	50,00
Cabrera et al. [10]	Colombia	6,44	10,54	83,02	16,03
Suárez [58]	Colombia	2,26	0,8	96,89	6,70
Kumar et al. [56]	India	3,28	11,95	84,78	5,40
Munir et al. [40]	Pakistán central	5,20	13,30	81,50	-
Edreis et al. [18]	Sudán	4,76	12,19	83,00	7,32
Munir et al. [40]	Sureste de Pakistán	12,6	15,80	71,60	-
Khatami et al. [32]	USA	4,18	7,70	87,76	4,40

*Base Seca

En general, el análisis próximo para el bagazo de caña de azúcar, muestra valores entre 4,4 % y 16,03 % de humedad para la muestra en base como se determina y cercano al 50 % para la muestra como se recibe, esta propiedad es directamente dependiente de la eficiencia del equipo utilizado en la molienda de la caña. Así mismo, para las cenizas, material volátil y carbón fijo, los valores reportados están entre 1,6 % y 17,6 %, 69,9 % y 96,8 %, y, 0,8 % y 16,3 %, respectivamente.

A partir de la Tabla **3-1** y la Tabla **3-2**, se evidencia que la muestra utilizada en este proyecto presenta un contenido de cenizas bajo en comparación con lo reportado para la caña de azúcar. En cuanto al carbón fijo y el material volátil, presenta valores promedio en relación a lo reportado, sin embargo, al comparar el material volátil con el reportado específicamente para la caña panelera [58], se evidencia que está por encima de éste. Así mismo, a partir de la Tabla **3-2** se puede decir que a pesar de que el bagazo tenga el mismo origen, sus propiedades pueden variar significativamente, lo que se relaciona principalmente con sus condiciones de siembra y cultivo.

Por otro lado, la Tabla **3-3** muestra los valores reportados para el análisis elemental del bagazo de caña de azúcar o de panela en diferentes países.

Tabla 3-3: Datos reportados en literatura para el análisis elemental para el bagazo de caña de azúcar o panelera.

Autor	País de origen del bagazo	C	N	H	O
Erlich et al. [19]	Brasil	47,0	0,21	5,9	46,8
Salina et al. [52]	Brasil	48,2	0,24	6,5	44,9
Rodríguez [51]	Colombia	48,3	0,43	8,3	42,8
Cabrera et al. [10]	Colombia	55,4	1,08	2,8	40,6
Suárez [58]	Colombia	49,2	0,18	6,5	43,99
Erlich et al. [19]	Cuba	46,9	0,18	5,5	47,4
Kumar et al. [56]	India	44,7	0,24	5,8	48,9
Faleeva et al. [21]	Rusia	39,5	0,31	2,9	57,2
Khatami et al. [32]	USA	46,2	0,21	5,9	47,5

Base Seca libre de cenizas

A diferencia del análisis próximo, los valores reportados para la composición elemental del bagazo de caña, son más homogéneos. El carbono en promedio reporta un porcentaje del 48 %, mientras que el nitrógeno y el oxígeno están cerca del 0,2 % y 46 %, respectivamente. En cuanto al hidrógeno la dispersión de los valores es mayor, y el intervalo identificado para este elemento está entre 2,8 % y 8,3 %. Así mismo, a partir de la Tabla **3-3** se evidencia que la muestra utilizada en el presente trabajo, tiene una composición elevada de nitrógeno en

comparación con lo reportado, así como también, el carbono presente en la muestra no es tan representativo como en los demás estudios. Estas diferencias representan un hallazgo importante ya que pueden repercutir en la descomposición térmica de la biomasa, así como también, en los productos generados (concentraciones representativas de óxidos nitrogenados NO_x).

3.2. Cinética de pirólisis de bagazo de caña panelera

3.2.1. Trabajo experimental

A continuación se relacionan las actividades ejecutadas para la realización de las pruebas de pirólisis. La referencia que se hace a las partes o equipos de la termobalanza, involucra la misma numeración de la Figura 2-1.

1. Previo al inicio experimental se realiza la purga y calibración del punto cero de los analizadores de gases. Para esto, se suministró de forma continua 1,4 L/min de nitrógeno grado 5 directamente a la línea que atraviesa los analizadores, por medio de la salida regulada por la válvula V9. El flujo se alimenta por un periodo de 40 minutos hasta alcanzar valores menores a 0,1 vol.-% en los analizadores. Al iniciar la ejecución del plan experimental, se utilizan diferentes muestras patrón con los gases de análisis, para calibrar los equipos, el procedimiento se ejecuta según lo establecido en el manual de operación de los analizadores (20, 21, 22), esta acción se realiza una única vez.
2. Para cada prueba, la muestra se prepara y acondiciona según lo estipulado en el plan experimental. Una vez lista, se pesa junto con el crisol en una balanza marca Ohaus Adventurer PA214 de precisión 0,1 mg. Posteriormente se realiza el montaje del crisol (27) en el soporte (26) dentro del reactor (10), de forma tal, que se garantice la alineación y concentricidad del soporte con el reactor y su tapa. El soporte a su vez está suspendido de la balanza (8), por lo que la buena alineación definirá la lectura acertada de la señal obtenida. Esta actividad se realiza previo al inicio del programa de calentamiento.
3. Paralelo a lo anterior, se establece la alimentación del flujo de arrastre, ajustando las cantidades correspondientes en los controladores de flujo másico CMF1 y CMF2. La bomba de diafragma (B3) se activa para que inicie el arrastre de nitrógeno a través del sistema, el flujo de succión se regula por los rotámetros R1 y R2, de tal forma que la concentración de oxígeno en el sistema sea menor a 0,1 vol.-%.
4. Una vez el crisol está alineado y el nitrógeno fluyendo a lo largo de todo el sistema, se tara la balanza (8), se programa la ruta de calentamiento en el controlador del horno eléctrico (TC/TC2) como se muestra en la Figura C.2, y se inicia el experimento.
5. Inmediatamente después de que la ruta de calentamiento termina, se suspende el suministro de energía eléctrica al horno, manteniendo el flujo de nitrógeno durante el enfriamiento hasta alcanzar temperatura ambiente. Una vez el sistema se enfría, el matraz de condensación de líquidos (16) se pesa para cuantificar los volátiles condensados retenidos en éste, y se pesa también el crisol (27) para cuantificar el residuo sólido.

6. Para finalizar, los datos correspondientes a masa, temperatura y concentración de los gases, se extraen del sistema de almacenamiento para su posterior tratamiento y análisis.

3.2.2. Tratamiento de los datos experimentales

La información recolectada por el sistema de adquisición se trata matemáticamente considerando dos variables: la masa registrada y la concentración de los gases generados, en función del tiempo y la temperatura. El tratamiento a los datos se realiza mediante los programas EXCEL[®] y ORIGINPRO[®].

Inicialmente el valor de la masa registrada se corrige restando la influencia de la fuerza de arrastre ejercida por el flujo del gas sobre el crisol, utilizando el Polinomio 2-1. Dicho cálculo se presenta en la Ecuación 3-1.

$$m_{corr} = m - m_{flot} \quad (3-1)$$

Donde m corresponde a la masa registrada en el tiempo durante el ensayo. Una vez se determina la masa corregida (m_{corr}), ésta se expresa en base libre de humedad y de cenizas (Ecuación 3-2). El procesamiento matemático se hace sobre los datos registrados después de que la etapa de secado ha finalizado. A partir de la masa inicial libre de agua y cenizas ($m_{daf,0}$) se halla la fracción másica libre de agua y de cenizas para cada valor registrado w_{daf} (Ecuación 3-3).

$$m_{daf} = m_{corr} + m_0 - m_a \quad (3-2)$$

$$w_{daf} = \frac{m_{daf}}{m_{daf,0}} \quad (3-3)$$

Al finalizar el ensayo experimental, se asume que todo el material orgánico (m_{bm}) de la biomasa ha reaccionado y que el residuo sólido remanente en el crisol corresponde a la masa del sólido pirolizado ($m_{p,\infty}$). El material orgánico se puede calcular para cada valor registrado de m en el tiempo, partiendo de que la señal obtenida en la termobalanza corresponde a la suma del material orgánico que no ha reaccionado y al pirolizado sólido que ya se formó. También se puede asumir que el carbonizado formado corresponde a la relación de $m_{p,\infty}$ entre $m_{bm,0}$ en todo momento. Utilizando las Ecuaciones 3-4 y 3-5, se calcula la masa de material orgánico (m_{bm}) y su respectiva fracción (w_{bm}) [29].

$$m_{bm} = m_{bm,0} \frac{m_{daf} - m_{p,\infty}}{m_{bm,0} - m_{p,\infty}} \quad (3-4)$$

$$w_{bm} = \frac{m_{bm}}{m_{bm,0}} \quad (3-5)$$

La figura 3-1 muestra la variación de la fracción másica en base libre de agua y cenizas (w_{daf}), así como también, la variación de la fracción de material orgánico en el tiempo, para el experimento PE-P-TC-002.

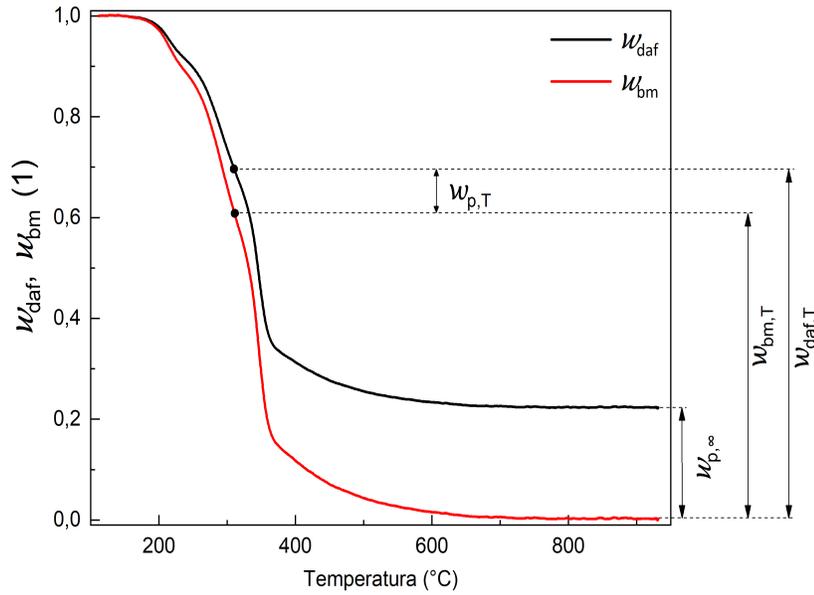


Figura 3-1: Fracción de material orgánico (w_{bm}) y fracción libre de agua y cenizas (w_{daf}) para el experimento PE-P-TC-002. $m = 1\text{g}$, $D_p = 0,5 - 1\text{ mm}$, $\kappa = 5\text{ °C/min}$, $\Phi_V = 1,4\text{ L/min}$, $T_f = 950\text{ °C}$.

Por otro lado, en cuanto al tratamiento de los datos de la formación de gases, las fracciones volumétricas son transformadas en flujos másicos, empleando la ecuación de gases ideales (Ecuación 3-6), donde \dot{V}_i y \dot{n}_i corresponden al flujo volumétrico y molar del gas i , respectivamente.

$$\dot{n}_i = \frac{\dot{m}}{M_i} = \frac{P_{atm} \dot{V}_i}{RT_{atm}} \quad (3-6)$$

Posteriormente, reemplazando $\dot{V}_i = \dot{V}_t \cdot x_i$ en la Ecuación 3-6 y derivando en función del tiempo, se obtiene la Ecuación 3-7 que expresa la variación de la masa del gas i en el tiempo.

$$\frac{dm_i}{dt} = M_i \frac{P_{atm}}{RT_{atm}} x_i \dot{V}_t \quad (3-7)$$

Con el fin de determinar la variación de la fracción másica del gas (dw_i) en función de la temperatura, la Ecuación 3-7 se divide por la tasa de calentamiento (κ) y la masa inicial libre

de humedad y cenizas ($m_{daf,0}$), obteniendo la Ecuación 3-8.

$$\frac{dw_i}{dT} = \frac{M_i}{m_{0,daf}} \frac{p_{atm}}{RT_{atm}} \frac{x_i}{\kappa} \dot{V}_t \quad (3-8)$$

Al integrar la Ecuación ?? entre la temperatura de secado (T_{sec}) y la temperatura final (T_∞), se puede estimar la fracción total producida del gas i .

$$w_{i,daf} = \int_{T_{sec}}^{T_\infty} \frac{dw_i}{dT} \quad (3-9)$$

3.2.3. Resultados y discusión

3.2.3.1. Experimento de referencia

A continuación se muestran los resultados obtenidos para el experimento PE-P-TC-002 (ver Tabla 2-2), que será tomado como experimento de referencia. La Figura 3-2 muestra la curva de pérdida de masa para el bagazo de caña panelera en función de la temperatura, así como también, la fracción másica de los gases generados.

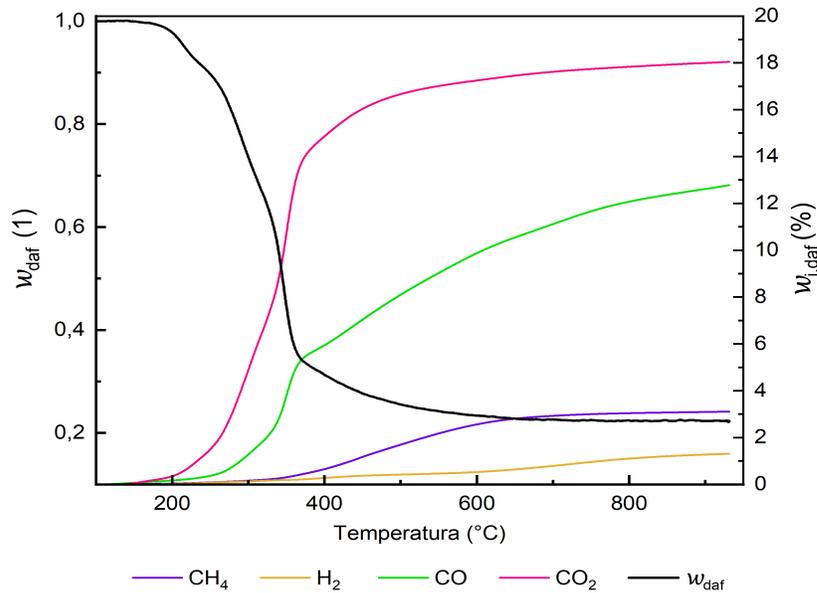


Figura 3-2: Curva de pérdida de masa y generación acumulada de gases para experimento de referencia de pirólisis de bagazo de caña panelera. $m = 1g$, $D_p = 0,5 - 1 \text{ mm}$, $\kappa = 5 \text{ }^\circ\text{C/min}$, $\Phi_V = 1,4 \text{ L/min}$, $T_f = 950 \text{ }^\circ\text{C}$.

En la Figura 3-2 se evidencia que la mayor descomposición del bagazo ocurre entre 180 °C y 500 °C. En este intervalo de temperatura se identifican diferentes cambios de pendiente en la curva de pérdida de masa, lo cual se asocia con las diferentes reacciones que se presentan en

el proceso. Adicionalmente, la pérdida de masa no es representativa a temperaturas mayores a 600 °C, por lo que se infiere que ya todo el material orgánico ha reaccionado. Por otro lado, la formación de CO y CO₂ se da principalmente antes de los 400 °C, mientras que la formación de H₂ y CH₄ empieza hacia los 380 °C.

En la Figura 3-3 se muestra la variación de la masa del sólido y los gases en función de la temperatura.

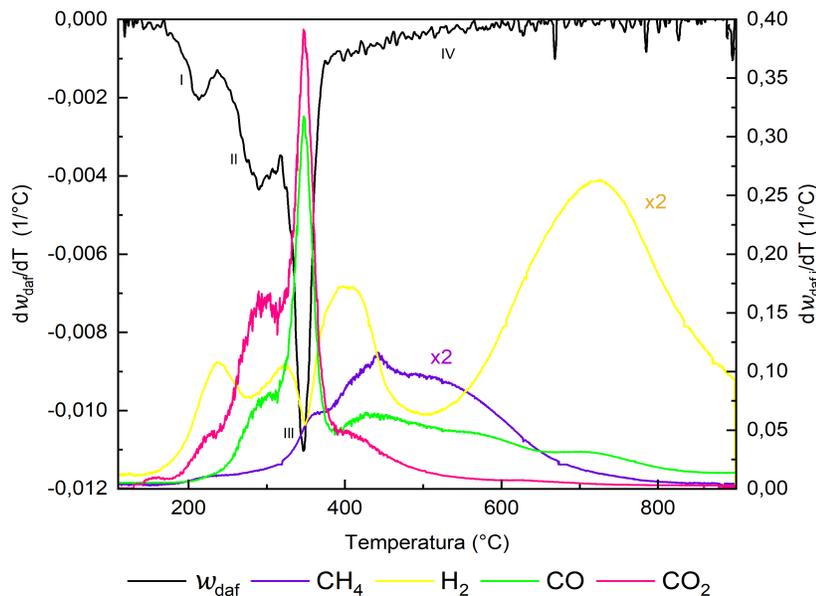


Figura 3-3: Flujo de masa de reacción y flujo de generación másico para CO, CO₂, CH₄ y H₂ en la pirólisis de bagazo de caña panelera. $m = 1\text{g}$, $D_p = 0,5 - 1\text{ mm}$, $\kappa = 5\text{ °C/min}$, $\Phi_V = 1,4\text{ L/min}$, $T_f = 950\text{ °C}$.

A partir de los flujos de reacción de la masa y de generación de gases (Figura 3-3), se identifican 3 picos de forma definida. El primero (I) se aloja entre 170 °C y 235 °C, el segundo (II) entre 235 °C y 320 °C, y el último (III) se identifica entre 320 °C y 376 °C. Alrededor de los 400 °C, se puede observar la presencia de un pico (IV) de menor contribución que se prolonga hasta los 600 °C. El segundo (II), tercer (III) y cuarto (IV) pico se pueden asociar con la descomposición de hemicelulosa, celulosa y lignina, respectivamente, considerando las temperaturas en las cuales se registra cada uno de éstos [12]. A partir de 600 °C, se puede afirmar que la variación de la señal de la masa permanece constante, sin embargo, la producción de hidrógeno permite sugerir la presencia de reacciones de descomposición de alquitranes y/o de componentes de la ceniza.

La Figura 3-3 muestra los flujos de generación de gases para el CO; CO₂, H₂, y CH₄. En cuanto a la formación del CO y el CO₂ se da en el pico comprendido entre 320 °C y 376 °C, sin embargo, también hay formación significativa entre 230 °C y 320 °C. Se puede observar que la formación de ambos gases a estas temperaturas se da de forma simultánea.

Adicionalmente, la formación de dióxido y monóxido de carbono se comportan de forma independiente entre los 200 °C y 240 °C, y a temperaturas superiores a 400 °C, respectivamente.

Por otro lado, en cuanto a la generación de hidrógeno y metano, en la Figura 3-3 se puede observar que la formación del metano se da entre 320 °C y 680 °C con un máximo de producción hacia los 440 °C. La formación del hidrógeno por el contrario se distribuye en diferentes picos. Se pueden identificar 3 de ellos, el primero ubicando entre 190 °C y 350 °C, con dos máximos: uno a 240 °C y el otro a 327 °C, el segundo entre 350 °C y 450 °C, y finalmente el tercer pico de mayor longitud se ubica temperaturas mayores a 500 °C.

Al comparar con diferentes estudios de termogravimetría para el bagazo de caña de azúcar reportados en la literatura [26; 49; 58; 65], la presencia del pico ubicado a bajas temperaturas (170 a 230 °C) no es usual. En la mayoría de los casos, la descomposición de la materia prima inicia hacia los 250 °C, por lo cual, puede afirmarse que ese pico refiere a la degradación de compuestos propios de éste bagazo de caña panelera, y puede ser un factor diferenciador de la cinética de reacción del proceso. Teniendo en cuenta el intervalo de temperatura en el que este pico se ubica, se puede asociar con algún tipo de extracto, considerando la formación de hidrógeno y dióxido de carbono, y la cantidad de proteína reportada en la Tabla 3-1.

Finalmente, la distribución de los productos obtenidos para el experimento de referencia se muestra en la Figura 3-4.

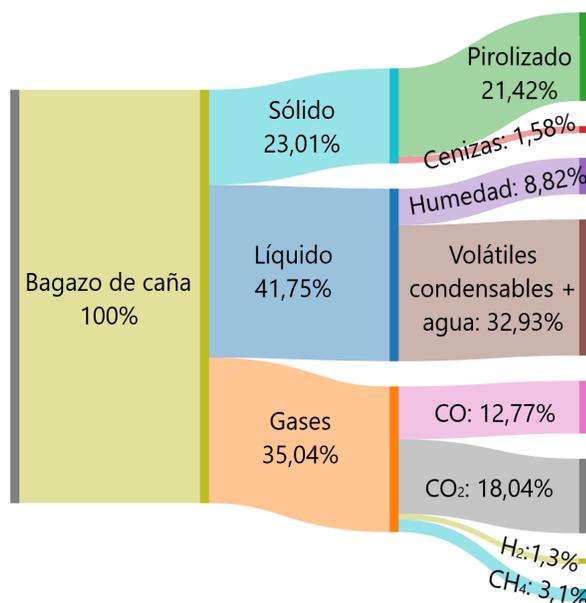


Figura 3-4: Distribución de productos para la pirólisis de bagazo de caña panelera, en base seca. $m = 1\text{g}$, $D_p = 0,5 - 1\text{ mm}$, $\kappa = 5\text{ °C/min}$, $\Phi_V = 1,4\text{ L/min}$, $T_f = 950\text{ °C}$.

La fracción de producto sólido se determina teniendo en cuenta la masa remanente en el crisol seco después del experimento. El cálculo de las fracciones gaseosas se realiza ejecutando el procedimiento relacionado en la Sección 3.2.2, mientras que la cantidad de fracción líquida se

determina por diferencia, ésta fracción se discrimina en volátiles condensables que involucra la cantidad de agua generada en la pirólisis, y la masa perdida en el periodo de secado (humedad).

3.2.3.2. Influencia de la variación de la tasa de calentamiento

La Figura 3-5 muestra las curvas de termogravimetría para los experimentos PE-P-TC-001, PE-P-TC-003 y el experimento de referencia (ver Tabla 2-2).

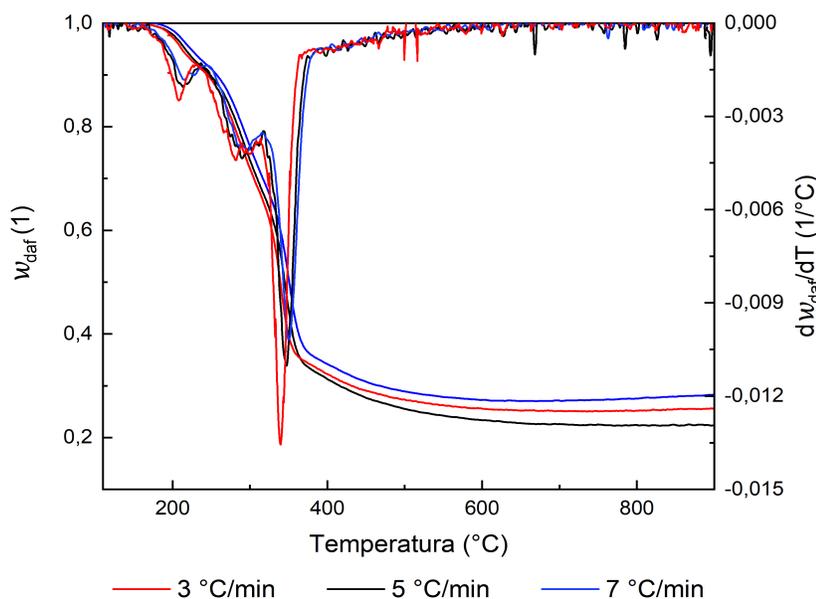


Figura 3-5: Variación de la masa (a) y flujos de reacción (b) para la pirólisis de bagazo de caña panelera en función de la temperatura a diferentes tasas de calentamiento. $m = 1\text{g}$, $D_p = 0,5 - 1\text{ mm}$, $\Phi_V = 1,4\text{ L/min}$, $T_f = 950\text{ °C}$.

La Figura 3-5 muestra la influencia de la tasa de calentamiento en el proceso. A medida que aumenta la tasa de calentamiento las curvas se van desplazando hacia temperaturas mayores, esto se puede atribuir a que el tiempo al que está expuesta la muestra a la temperatura de operación disminuye a mayor tasa de calentamiento, por lo que la degradación de la materia requiere mayores temperaturas para llevarse a cabo. Este comportamiento también se ha reportado en otros estudios termogravimétricos para biomasa [29; 35; 38; 39].

Por otro lado, el desplazamiento de las curvas también se atribuye a la diferencia entre el valor real y el valor reportado por el instrumento de medición, en este caso, el termopar ubicado en el crisol (Ver Figura 2-1). Este error es inherente al elemento de medición y se puede incrementar a mayores tasas de calentamiento, ya que se genera un incremento en el retraso con que la temperatura se mide [38].

La Figura 3-6 muestra las curvas de generación para las especies gaseosas a diferentes tasas de calentamiento. Allí se evidencia también el desplazamiento de éstas a mayores temperaturas

a medida que la tasa de calentamiento aumenta. Se observa un incremento de los valores máximos registrados para cada pico de formación. Este comportamiento es más claro en los flujos de formación del CO y CO₂.

Finalmente, en la Tabla 3-4 se presentan los resultados para la distribución de los productos según la tasa de calentamiento utilizada (3 °C/min, 5 °C/min y 7 °C/min).

Tabla 3-4: Distribución de productos de la pirólisis de bagazo de caña panelera a diferentes tasas de calentamiento.

Fracción de producto	Experimento PE-P-TC		
	001 (3 °C/min)	002 (5 °C/min)	003 (7 °C/min)
$w_{s,daf}$ (%)	26,38	23,01	29,13
$w_{l,daf}$ (%)	39,41	41,76	37,82
$w_{g,daf}$ (%)	34,21	35,24	33,05

La distribución de productos se puede ver influenciada no sólo por la tasa de calentamiento, sino también por la velocidad de evacuación del gas de síntesis generado en el proceso, ya que a mayor tiempo de permanencia de la fase volátil dentro del reactor, mayor es el contacto entre ésta y el sólido remanente, lo cual puede propiciar reacciones secundarias de recondensación favoreciendo la formación de producto sólido [29].

La Tabla 3-4 muestra que la distribución de productos no tiene una tendencia definida con el aumento de la tasa de calentamiento. Sin embargo, los datos presentan intervalos homogéneos entre sí, donde el producto sólido, líquido y gaseoso, representan en promedio el 26,1 %, 39,6 % y el 34,1 % respectivamente. Esto se puede atribuir a que la diferencia entre las tasas de calentamiento no es lo suficientemente significativa para evidenciar una diferencia en la distribución de productos.

Considerando lo anterior, se puede concluir que la fracción de líquidos es la mayoritaria entre los productos, seguidos de los gases y los sólidos. Se sugiere la evaluación de tasas de calentamiento más altas (50 °C/min a 100 °C/min) para estudiar a profundidad dicha influencia.

3.2.4. Determinación de los parámetros cinéticos

La determinación de los parámetros cinéticos se realizó a partir de los resultados experimentales de la pirólisis de bagazo de caña panelera (Sección 3.2.3).

3.2.4.1. Método isoconversional Kissinger-Ankhaire-Sunose (KAS)

Para la determinación de la variación de la energía de activación en el proceso de pirólisis, se ejecuta el procedimiento descrito para este método en la Sección 1.3.1.1.

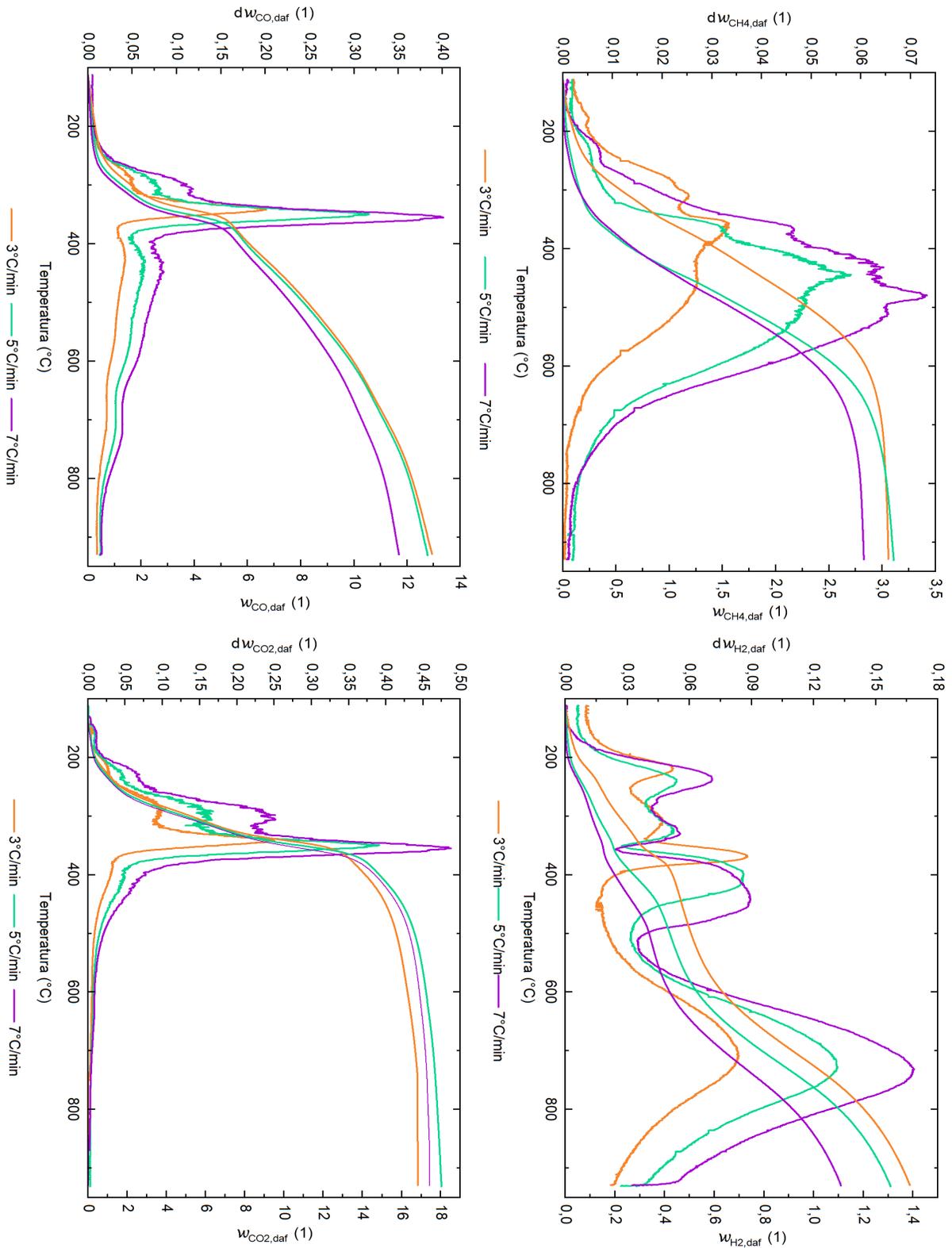


Figura 3-6: Curva de generación de CH₄, H₂, CO, CO₂ para la pirólisis de bagazo de caña panelera en función de la temperatura a diferentes tasas de calentamiento. $m = 1g$, $D_p = 0,5 - 1 \text{ mm}$, $\Phi_V = 1,4 \text{ L/min}$, $T_f = 950 \text{ }^\circ\text{C}$.

La Figura 3-7 muestra los resultados obtenidos para el método isoconvensional KAS para los 3 experimentos de la pirólisis de biomasa (Tabla 2-2).

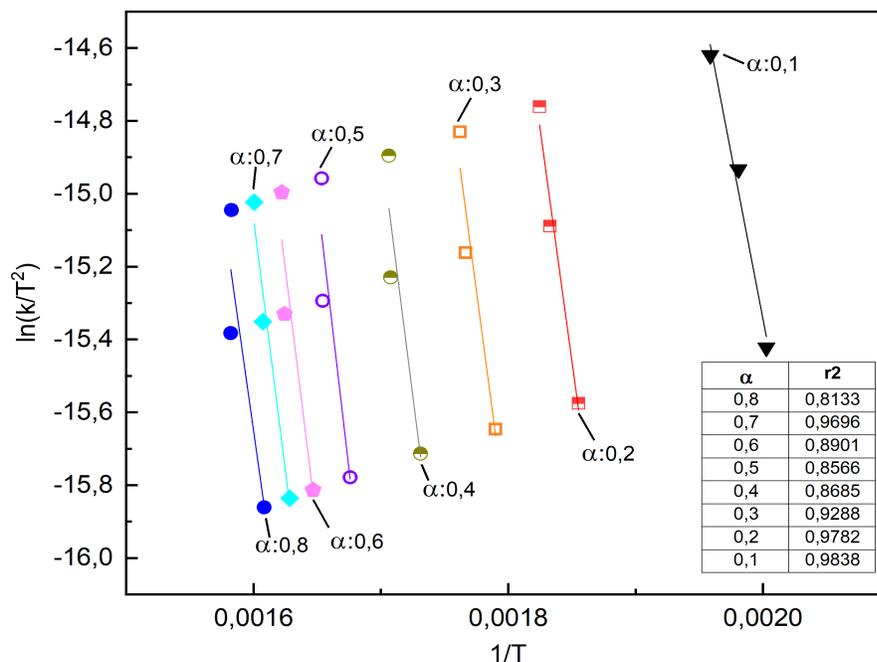


Figura 3-7: Relación funcional de la energía de activación para diferentes grados de reacción para el proceso de pirólisis de bagazo de caña panelera por medio del método isoconvensional KAS.

Las pendientes de las líneas resultantes en la Figura 3-7 representan la relación E_a/R . En esta gráfica se puede observar el ajuste que tiene la regresión en los datos para cada valor de conversión (α) por medio de los coeficientes calculados (r^2), éstos coeficientes varían entre 0,81 y 0,96. Se evidencia una tendencia donde a menor valor de conversión mayor es el coeficiente de regresión lineal del método, esto se puede relacionar con que a mayor conversión menor es la cantidad de residuo sólido en el crisol lo que equivale a mayor ruido en la medición de la masa, por lo que la dispersión de los datos en los experimentos se incrementa.

En la Figura 3-8 se observa cómo la energía de activación varía de acuerdo a la fracción de material orgánico (w_{bm}). No se identifica tendencia específica, por el contrario, la energía de activación aumenta hasta valores de 0,4 para la fracción de material orgánico (w_{bm}), y desde 0,4 hasta 0,2 la energía de activación disminuye. Dicha variación se puede relacionar por la presencia de diferentes reacciones durante el proceso de pirólisis, es decir, que la energía de activación del proceso está regida por las contribuciones de las diferentes reacciones consideradas en éste.

Con el fin de obtener un único valor de energía de activación para cada una de las posibles reacciones, se hace un promedio entre los valores de la energía de activación calculados para cada uno de los intervalos de w_{bm} que comprenden las reacciones consideradas. La

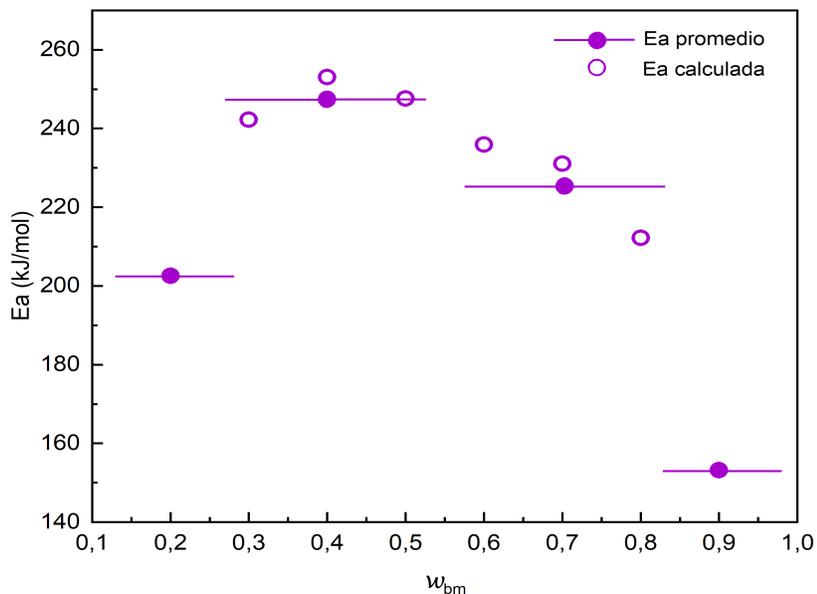


Figura 3-8: Energía de activación E_a calculada y promedio respecto a la fracción de material orgánico w_{bm} para la pirólisis de bagazo de caña panelera.

primera reacción está comprendida para el w_{bm} de 0,9 con un valor aproximado de energía de activación de 150 kJ/mol. Esta reacción se asocia con el primer pico (I) registrado en la Figura 3-5, por lo que el intervalo de temperatura en que se llevaría a cabo sería entre 170 °C y 235 °C.

La segunda reacción se estima para fracciones de w_{bm} entre 0,6 y 0,8, con un valor promedio de energía de activación de 226 kJ/mol. Esta reacción se asocia con la descomposición de hemicelulosa ya que el intervalo de temperatura está entre 235 °C y 320 °C, y corresponde al segundo pico (II) que se observa en la Figura 3-5. La tercera reacción se asocia con el tercer pico (III) de la Figura 3-5, y representaría la degradación de la celulosa. Con una energía de activación promedio de 246 kJ/mol, se lleva a cabo entre 320 °C y 376 °C y para fracciones de w_{bm} entre 0,3 y 0,5.

Por último, la variación de la energía de activación identificada en la Figura 3-8, sugiere una cuarta reacción para w_{bm} de 0,2. La energía de activación calculada para esta reacción es de 202,5 kJ/mol, y se puede asociar con la descomposición de la lignina y el último pico (IV) identificado en la Figura 3-5.

3.2.4.2. Método de ajuste

Para la determinación de los parámetros cinéticos empleando el método de ajuste, se seleccionó un modelo semi-global de reacción que involucra una serie de reacciones paralelas e independientes, cada una de estas reacciones, se describe por la ecuación cinética de reacción (Ecuación 1-7).

Primero, se calculan los parámetros iniciales para el cuarto pico de reacción por medio de la Ecuación 1-7 y se ejecuta el procedimiento descrito para este método en la sección 1.3.1.1. Una vez se determinan los parámetros cinéticos para la cuarta reacción, la curva del modelo encontrada para el pico 4 es restada de la curva experimental total, para así quitar la influencia del pico calculado. El proceso se repite con cada uno de los picos faltantes.

En la Figura 3-9 se presentan las curvas del modelo encontradas para cada reacción en el experimento de referencia para la pirólisis de bagazo de caña panelera, así como también, la curva del modelo para todo el proceso.

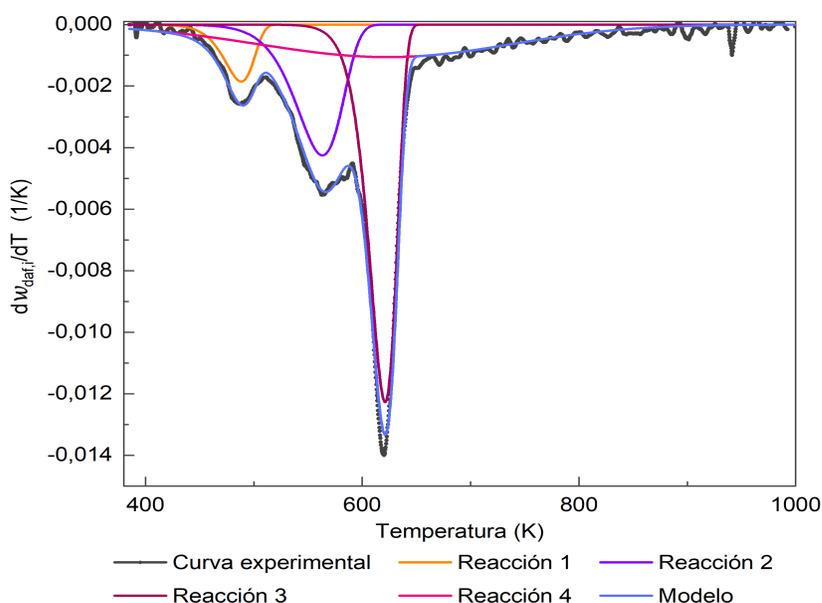


Figura 3-9: Curva experimental y modeladas de los flujos másicos de reacción para el experimento de referencia PE-P-TC-002. $m = 1\text{g}$, $D_p = 0,5 - 1\text{ mm}$, $\Phi_V = 1,4\text{ L/min}$, $T_f = 950\text{ }^\circ\text{C}$.

La Figura 3-9 involucra los diferentes flujos de reacción calculados para cada uno de los picos identificados en la curva experimental del experimento de referencia PE-P-TC-002. En ésta se evidencia que la suma de las curvas del modelo se ajusta a los datos experimentales, lo cual muestra el acercamiento que tiene el modelo para describir el proceso. Adicionalmente, se observa de forma gráfica la contribución de cada una de las reacciones, y cómo se desarrollan en el proceso.

Por otro lado, en la Tabla 3-5 se relacionan los valores de los parámetros cinéticos estimados por medio del método de ajuste.

Al comparar el valor de la energía de activación promedio estimada por el método KAS, con el valor obtenido por el método de ajuste para cada reacción identificada, se determina una diferencia promedio del 15 % para las 3 primeras reacciones (Pico I, II y III), mientras que para la última reacción la diferencia es mucho mayor. Esto se puede atribuir principalmente a que el

Tabla 3-5: Parámetros cinéticos obtenidos para el proceso de pirólisis de bagazo de caña panelera, considerando un esquema de 4 reacciones paralelas e independientes.

	energía de activación	Factor pre-exponencial	Fracción másica
	E_a (kJ/mol)	k_0 (1/s)	y_i
Reacción 1	142	9,00E+12	0,068
Reacción 2	120	5,00E+08	0,24
Reacción 3	250	6,70E+18	0,42
Reacción 4	23	5,00E-02	0,30

pico correspondiente a la reacción 4 se aloja a lo largo de todo el proceso, lo cual dificulta su asociación a un rango específico de energía de activación determinado por el método KAS.

Finalmente, después de identificar los parámetros cinéticos que rigen el proceso, cada reacción se puede asociar a la descomposición de cada uno de los principales polímeros de la biomasa: celulosa, hemicelulosa y lignina. Teniendo en cuenta las temperaturas, la reacción dos correspondería a la descomposición de la hemicelulosa, posteriormente la celulosa estaría representada por la reacción 3, y la reacción presente a lo largo de todo el proceso, indicaría la degradación térmica de la lignina. Lo anterior soportado con diferentes estudios reportados en la literatura [3; 24; 48; 60; 64].

3.3. Cinética de gasificación y combustión de carbonizado de bagazo de caña panelera

3.3.1. Trabajo experimental

En la ejecución de los experimentos para la evaluación de la gasificación y combustión del carbonizado de bagazo de caña panelera se ejecutan los procedimientos que se listan a continuación:

1. La muestra se prepara, pesa y dispone en el reactor siguiendo el mismo procedimiento explicado en el numeral 2 de la sección 3.2.1 del trabajo experimental para pirólisis.
2. En esta sección el sistema se purga con nitrógeno grado 5 por periodos de 40 minutos previo al inicio de cada corrida experimental, no sólo se purga la línea de alimentación de nitrógeno, sino también la línea que permitirá la alimentación tanto de la mezcla con vapor de agua como con oxígeno, de forma tal que el nitrógeno pasa por las válvulas V4, V5, V6, V7, V10 y V11, y los equipos que éstas involucran (11 y 12).
3. Inicialmente el sistema funciona bajo un flujo de arrastre de nitrógeno únicamente, esto con el fin de generar el carbonizado igual que en la pirólisis de bagazo de caña. Para

esto, el gas de arrastre se alimenta según el procedimiento descrito en el numeral 3 del trabajo experimental para pirólisis (Sección 3.2.1).

4. Una vez el crisol se alinea y el nitrógeno fluye a lo largo de todo el sistema, se tara la balanza (8), se programa la ruta de calentamiento en el controlador del horno eléctrico (TC/TC2), como se muestra en la Figura 2-4 y se inicia el experimento.
5. Para los experimentos con vapor de agua, una vez se alcanza la temperatura máxima en el proceso de pirólisis (950 °C) se prepara el sistema de alimentación de vapor de agua. Para esto, se establece el flujo de alimentación de agua líquida en la bomba B1, la temperatura del evaporador (11), la temperatura de la resistencia de la tubería aislada (3), y la temperatura de saturación del agua en el baño termostataado (12).
6. Al obtener el carbonizado y la estabilización del sistema en la temperatura de gasificación, se hace el cambio de válvulas:
 - Para vapor de agua: las válvulas V7, V10 y V11 se abren mientras que la V8 se cierra. Así pues, el nitrógeno es re-direccionado por el sistema de saturación de agua, de forma tal que se genere la mezcla entre los dos gases.
 - Para oxígeno: la alimentación de nitrógeno permanece por la misma línea, y con la apertura de la válvula V3 se genera el punto de mezcla entre los dos gases, justo antes de ingresar al reactor.

El flujo de arrastre permanece constante durante todo el experimento, por lo que, una vez empieza la dosificación de la mezcla con cualquiera de los agentes de reacción, la cantidad de suministro de nitrógeno por el regulador CMF2 se ajusta según el requerimiento de mezcla.
7. El tiempo en el cual el sistema permanece en la temperatura de gasificación depende de la velocidad de gasificación, que a su vez está ligada a la concentración del agente de reacción y a la temperatura de operación. Por lo cual, el sistema se mantiene bajo estas condiciones por un tiempo hasta de 3 horas.
8. Al finalizar el experimento, se ejecutan los mismos dos últimos numerales (5 y 6) del trabajo experimental para pirólisis.

3.3.2. Tratamiento de los datos experimentales

El tratamiento de los datos recolectados es similar al realizado para la el análisis cinético de la pirólisis (Sección 3.2.2). En cuanto a la señal de la masa se expresa de la misma manera en términos de w_{daf} , sin embargo, el tratamiento de los datos de formación de gases presenta algunas variaciones.

A partir de la Ecuación 3-7 se determina el flujo másico del gas en función del tiempo, que al dividirlo por la masa inicial libre de humedad y cenizas, se obtiene la Ecuación 3-10:

$$\frac{dw_i}{dt} = \frac{M_i}{m_{0,daf}} \frac{P_{atm}}{RT_{atm}} x_i \dot{V}_t \quad (3-10)$$

Al integrar la Ecuación 3-10 entre el tiempo inicial (t_0) y el tiempo final (t_∞), se puede conocer la fracción total producida del gas i .

$$w_{i,daf} = \int_{t_0}^{t_\infty} \frac{dw_i}{dt} dt \quad (3-11)$$

Adicionalmente, se calcula el poder calorífico superior del gas producido y su densidad por medio de la Ecuación 3-12 y 3-13 respectivamente.

$$H_o = \sum x_i H_{o,i} \quad (3-12)$$

$$\rho_{mezcla} = \sum x_i \rho_i \quad (3-13)$$

Los valores del poder calorífico superior y densidad para cada componente se relacionan en el Anexo A.

3.3.3. Resultados y discusión

3.3.3.1. Gasificación con vapor de agua

Experimento de referencia

El experimento PE-G-TG-002 se toma como de referencia para la gasificación del carbonizado de bagazo de caña panelera con vapor de agua.

La Figura **3-10** muestra la pérdida de masa del carbonizado en relación a la fracción másica en base libre de agua y cenizas w_{waf} , así como también, el volumen generado de cada gas.

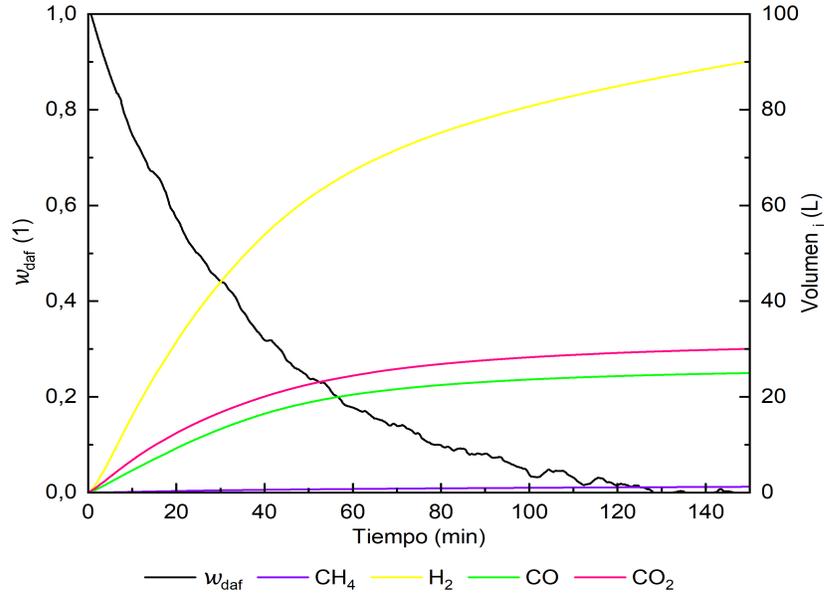


Figura 3-10: Curva de pérdida de masa y generación de gases para experimento de referencia de gasificación de carbonizado de bagazo de caña panelera con vapor de agua. $T_g = 850 \text{ }^\circ\text{C}$, $D_p = 0,5 - 1 \text{ mm}$, $\Phi_V = 1,4 \text{ L/min}$, $C_{ag} = 50 \text{ vol.-%}$.

En la Figura 3-10 se observa que la pérdida de masa tiene un comportamiento lineal durante los primeros 20 minutos. A partir del minuto 20 en adelante, la curva de descomposición empieza a tomar un comportamiento asintótico con el eje x, lo cual evidencia la influencia que tiene la cantidad de masa remanente sobre la velocidad de reacción. A partir del minuto 110, la variación en la señal de la masa no es significativa y el ruido presentado se puede atribuir a la influencia del gas de arrastre en el sistema (considerando la interacción del vapor de agua con el crisol) y el bajo peso del sólido remanente.

En relación al comportamiento de los gases, los resultados reflejan que el gas effluente está mayoritariamente compuesto por hidrógeno, seguido de dióxido de carbono y monóxido de carbono, y en una proporción menos significativa el metano.

Por otro lado, la Figura 3-11 involucra la variación de la fracción másica a lo largo de la experimentación. Ésta muestra que la máxima producción de gases se da durante los primeros 40 minutos de reacción, adicionalmente, no se diferencia a simple vista la presencia de diferentes picos de formación, por el contrario hay máximo que presenta disminución progresiva en la concentración de los gases. El balance de masa para la gasificación con vapor de agua se puede expresar de la siguiente manera:

$$m_{C,waf} + m_{H_2O,r} = m_{H_2} + m_{CH_4} + m_{CO_2} + m_{CO} + m_{H_2O,p} \quad (3-14)$$

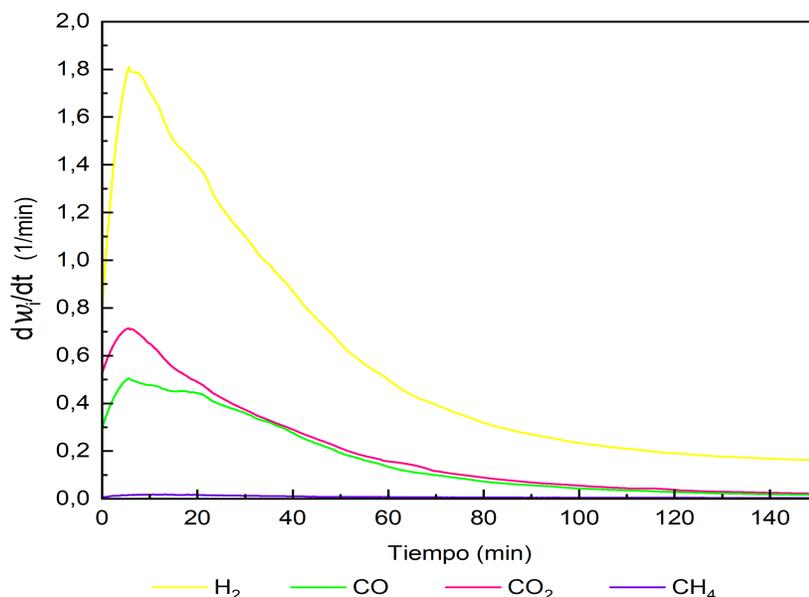


Figura 3-11: Flujo de generación másico para CO, CO₂, CH₄ y H₂ en la gasificación de carbonizado de bagazo de caña panelera con vapor de agua. $T_g = 850\text{ }^\circ\text{C}$, $D_p = 0,5 - 1\text{ mm}$, $\Phi_V = 1,4\text{ L/min}$, $C_{ag} = 50\text{ vol.-%}$.

La composición del gas effluente se muestra en la Tabla 3-6, a partir de los valores allí relacionados, se determina el poder calorífico y la densidad del gas producido (Ecuación 3-12 y Ecuación 3-13), obteniendo como resultado $10,355\text{ MJ/Nm}^3$ y $0,6781\text{ kg/Nm}^3$, respectivamente.

Tabla 3-6: Composición del gas resultante para el experimento de referencia de la gasificación de bagazo de caña panelera. $T_g = 850\text{ }^\circ\text{C}$, $D_p = 0,5 - 1\text{ mm}$, $\Phi_V = 1,4\text{ L/min}$, $C_{ag} = 50\text{ vol.-%}$.

Gas	Fracción volumétrica
	(% v/v)
H ₂	61,7
CH ₄	0,8
CO	17
CO ₂	20,4

Variación de la concentración de vapor de agua

La Figura 3-12 muestra las curvas de descomposición másica para los experimentos PE-G-CA-001, PE-G-CA-003, y el experimento de referencia, en los cuales la temperatura de gasificación permanece constante a $850\text{ }^\circ\text{C}$ y la concentración del vapor de agua varía (20 vol.-%, 30 vol.-%, 50 vol.-%).

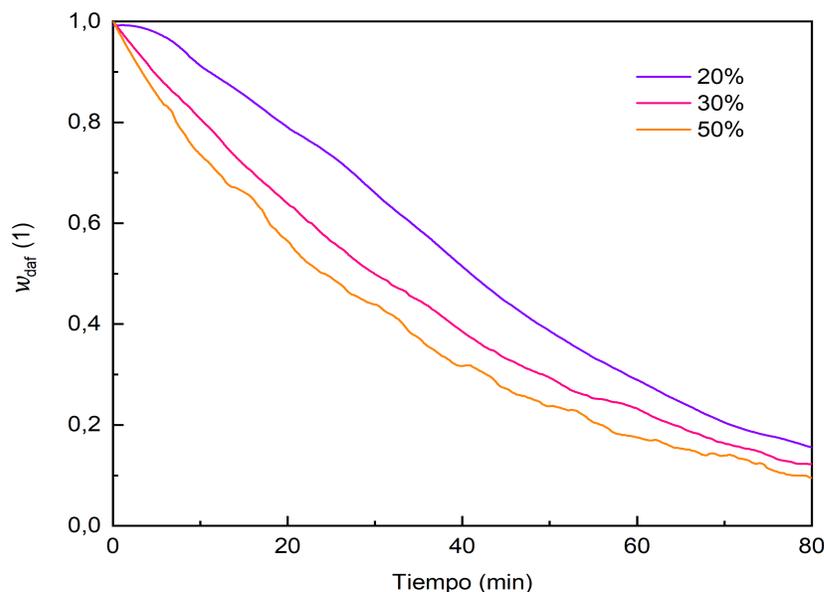


Figura 3-12: Influencia de la concentración de vapor de agua en la variación de la masa durante la gasificación de carbonizado de bagazo de caña panelera. Condiciones constantes para los experimentos: $\Phi_V = 1,4$ L/min, $T_g = 850$ °C, $D_p = 0,5 - 1$ mm.

En esta figura se puede observar que a mayor concentración de vapor de agua en la atmósfera de reacción, mayor es la velocidad en la que se lleva a cabo el proceso. Dado que esta es una reacción gas-sólido, la velocidad de reacción está sujeta a la cantidad de sitios activos del sólido que interactúan con el gas, por lo que se explica que a mayor concentración de vapor de agua se incrementa las moléculas de agua que pueden interactuar con los sitios activos del carbonizado, por lo que la reacción del carbonizado se acelera.

Por otro lado, la señal de la variación de la masa presenta mayor ruido a medida que aumenta la concentración del agente de reacción, esto se asocia a la variación en la interacción del vapor de agua con el crisol dada sus características.

La Tabla 3-7 muestra la composición del gas efluente para los tres experimentos con variación de concentración del vapor de agua. Se evidencia que la composición del gas resultante no varía significativamente entre los tres experimentos. Sin embargo, se identifica una tendencia al incremento de la fracción de hidrógeno, y disminución de metano y dióxido de carbono, a medida que aumenta la concentración de vapor de agua. Este comportamiento se puede explicar con la predominancia de reacciones de reformado de metano tanto con vapor de agua como con dióxido de carbono. A partir de la reacción del metano con agua aumenta la concentración de hidrógeno, por lo que a mayor concentración de agua, mayor formación de hidrógeno. Así mismo, la reacción de metano y dióxido de carbono refleja la disminución de estas especies y formación de hidrógeno, lo cual obedece al comportamiento evidenciado (ver Tabla 1-1).

Tabla 3-7: Composición del gas resultante de la gasificación de bagazo de caña panelera para experimentos a diferentes concentraciones del agente de reacción.

Concentración de vapor de agua	Fracción (%v/v)				Densidad (kg/m ³)	Poder Calorífico superior (MJ/m ³)
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂		
20 %	58,9	1,3	15,6	25,6	0,7634	10,23
30 %	61,4	0,7	16,8	21	0,6862	10,25
50 %	61,7	0,8	17,0	20,4	0,6781	10,35

Variación de la temperatura de gasificación

Los experimentos PE-G-TG-001, PE-G-TG-003 y el experimento de referencia, permiten comparar la influencia de la temperatura de gasificación sobre el proceso. Se evaluó un rango entre 800 °C y 900 °C. En esta serie de experimentos la concentración del vapor de agua se mantuvo constante en 50 %. En la Figura 3-13 se muestran los resultados.

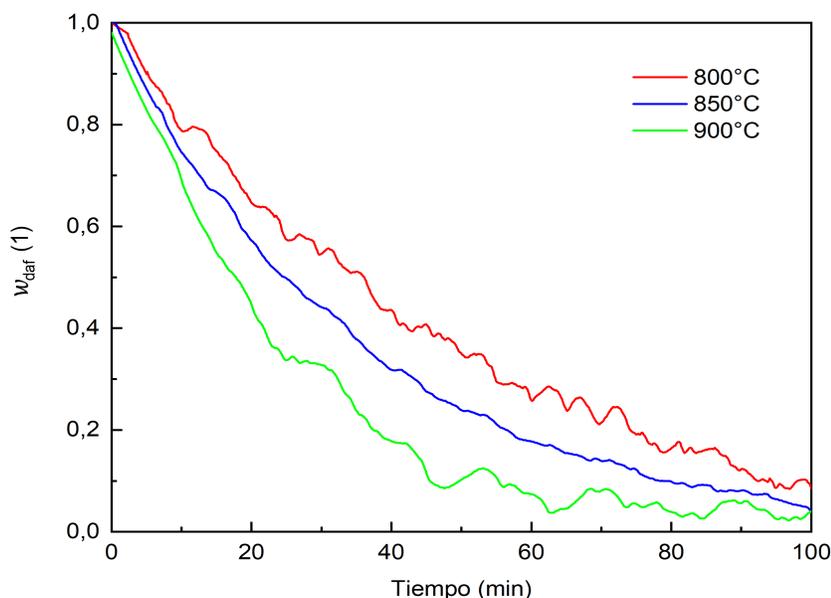


Figura 3-13: Influencia de la temperatura en la variación de la masa durante la gasificación de carbonizado de bagazo de caña panelera. Condiciones constantes para los experimentos: $\Phi_V = 1,4$ L/min, $C_{ag} = 50$ %, $D_p = 0,5 - 1$ mm.

En la Figura 3-13 se muestra cómo la velocidad de reacción está directamente ligada a la temperatura de gasificación, donde, a mayor temperatura, mayor es la velocidad de reacción. Esto se evidencia a través de las pendientes de las curvas, ya que a mayor temperatura mayor es la pendiente de la curva por lo que menor es el tiempo en que el carbonizado tarda en reaccionar.

La composición del gas obtenido en cada experimento se relaciona en la Tabla 3-8.

Tabla 3-8: Composición del gas resultante de la gasificación de bagazo de caña panelera para experimentos a diferentes temperaturas de gasificación.

Temperatura de gasificación	Fracción (%v/v)				Densidad (kg/m ³)	Poder Calorífico superior (MJ/m ³)
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂		
800 °C	62,5	0,9	15,8	20,9	0,6724	10,32
850 °C	61,7	0,8	17,0	20,4	0,6781	10,35
900 °C	57,3	0,9	19,8	22,0	0,7409	10,16

En la Tabla 3-8 se evidencia que la temperatura de gasificación no influye de forma significativa sobre la composición del gas de síntesis. Se identifica que a mayor temperatura la fracción de hidrógeno disminuye mientras que el CO₂ y el CO aumentan. Se puede inferir que las altas temperaturas favorecen la reacción reversible de reformado metano-dióxido de carbono, donde el hidrógeno reacciona con monóxido de carbono para formar dióxido de carbono. Paralelo a esto, la reacción de Boudouard puede presentarse de forma simultánea, lo cual explicaría el incremento de la fracción del monóxido de carbono en el gas resultante.

3.3.3.2. Combustión

Experimento de referencia

Para el estudio de la cinética de combustión de carbonizado de bagazo de caña panelera, se tomó como referencia el experimento número PE-C-TG-005, con el fin de compararlo con los demás ensayos realizados en esta etapa experimental.

La Figura 3-14 exhibe la pérdida de masa en la combustión del carbonizado en una atmósfera con 22,3 vol.- % de O₂. Así mismo, se muestran las curvas de generación de gases en el proceso. En ésta se observa que la pérdida de masa presenta una disminución progresiva de pendiente constante a lo largo de todo el proceso. Sobre los 500 segundos, la mayoría del carbonizado ha reaccionado, así como también, las curvas de generación de gases acumuladas no reflejan formación de éstos.

Adicionalmente, la Figura 3-14 muestra que el gas resultante está mayoritariamente compuesto por dióxido de carbono, seguido de hidrógeno. En cuanto al monóxido de carbono y el metano, la producción es minoritaria en comparación con los otros dos gases cuantificados. La distribución de los gases reflejan el comportamiento esperado, ya que en el proceso de combustión predominan las reacciones de oxidación de carbonizado.

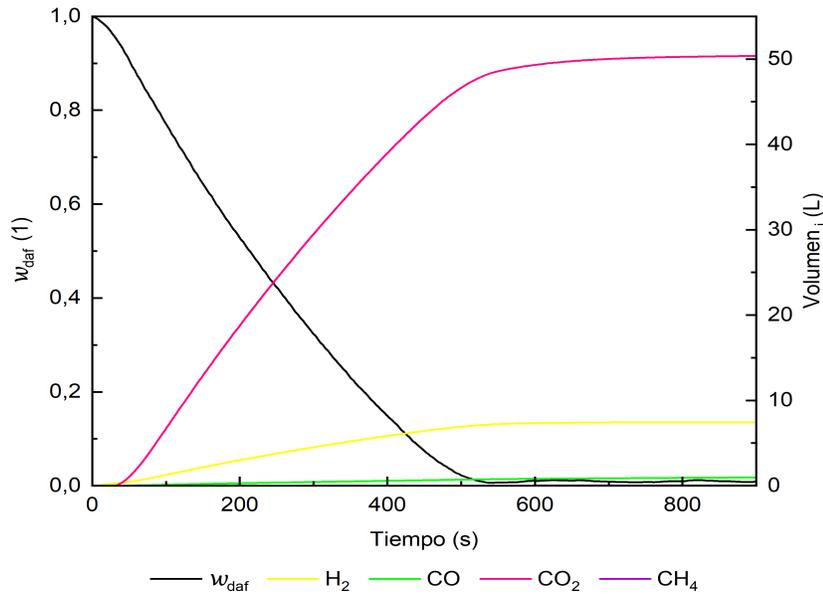


Figura 3-14: Curva de pérdida de masa y formación de gases para experimento de referencia de combustión de carbonizado de bagazo de caña panelera.

$$\Phi_V = 1,4 \text{ L/min}, C_{ag} = 22,3 \text{ vol.-%}, D_p = 0,5 - 1 \text{ mm}, T_g = 750 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Por otra parte, la Figura 3-15 relaciona la variación de la fracción másica de los gases generados a lo largo del experimento.

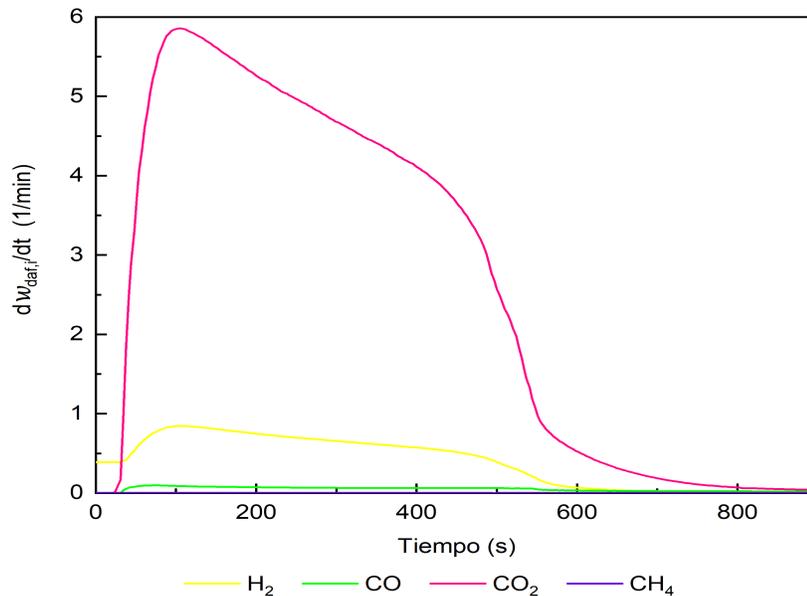


Figura 3-15: Flujo de generación másico para CO , CO_2 , CH_4 y H_2 en la combustión de carbonizado de bagazo de caña panelera.

$$\Phi_V = 1,4 \text{ L/min}, C_{ag} = 22,3 \text{ vol.-%}, T_g = 750 \text{ }^\circ\text{C}, D_p = 0,5 - 1 \text{ mm}.$$

En la Figura **3-15** se evidencia que la producción de H_2 y CO_2 tienen un pico máximo de generación alrededor de los 100 segundos después de iniciada la reacción, esto refleja la alta velocidad en que se lleva a cabo el proceso. Adicionalmente, las curvas muestran un cambio de pendiente lo que puede asociarse con una reacción de más de una etapa. El balance de masa para la combustión se puede expresar de la siguiente manera:

$$m_{C,daf} + m_{o_2} = m_{H_2} + m_{CH_4} + m_{CO_2} + m_{CO} \quad (3-15)$$

La composición del gas effluente para el experimento de referencia se muestra en la Tabla **3-9**.

Tabla 3-9: Composición del gas resultante para el experimento de referencia de la combustión del carbonizado de bagazo de caña panelera.

$\Phi_V = 1,4$ L/min, $C_{ag} = 22,3$ vol.-%, $T_g = 750$ °C, $D_p = 0,5 - 1$ mm.

Gas	Fracción (vol.- %)
H_2	12,6
CH_4	0,1
CO	1,9
CO_2	85,5

A partir de los valores reportados en la Tabla **3-9**, se determina el poder calorífico y la densidad del gas producido (Ecuación 3-12 y 3-13), obteniendo como resultado $1,87$ MJ/m³ y $1,72$ kg/m³, respectivamente.

Variación de la concentración de oxígeno

Al igual que en la gasificación con vapor de agua, el proceso de combustión se evaluó a diferentes concentraciones. La Figura **3-16** muestra las curvas de pérdida de masa para los experimentos PE-C-CA-004, PE-C-CA-005 y el experimento de referencia. En estos experimentos la temperatura de reacción permanece constante a 750 °C mientras que varía la concentración de oxígeno en la atmósfera de reacción (10 vol.-%, 15 vol.-% y 22,3 vol.-%).

La Figura **3-16** refleja que a mayor concentración del agente de reacción, mayor es la velocidad en la que se lleva cabo el proceso. Esto se atribuye a la naturaleza de la reacción, ya que al ser una reacción sólido-gas la velocidad de reacción es directamente dependiente de la presión parcial del gas, es decir, que a mayor concentración de oxígeno mayor será la ocupación de sitios activos en el sólido, lo cual se traduce en una mayor velocidad de reacción. En este caso, la diferencia es más significativa entre la concentración media (15 vol.-%) y baja (10 vol.-%), que entre la concentración media (15 vol.-%) y alta (22,3 vol.-%).

En la tabla **3-10** se presenta la composición de los gases effluentes resultantes de los experimentos previamente descritos.

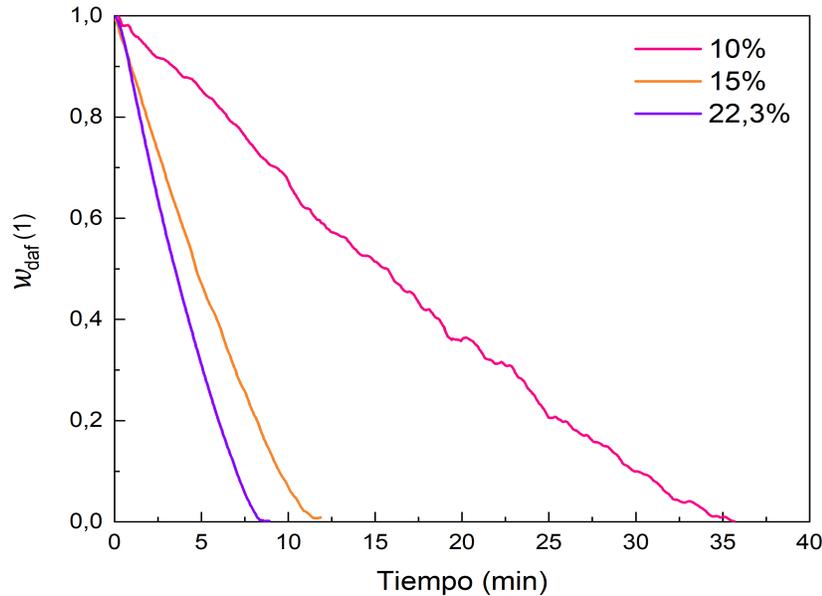


Figura 3-16: Influencia de la concentración de oxígeno en la variación de la masa durante la combustión de carbonizado de bagazo de caña panelera. Condiciones constantes para los experimentos: $\Phi_V = 1,4$ L/min, $T_f = 750$ °C, $D_p = 0,5 - 1$ mm.

% O ₂ vol.- %	Fracción (vol.- %)				Densidad (kg/m ³)	Poder Calorífico superior (MJ/m ³)
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂		
10	7,7	0,3	1,6	90,4	1,81	1,30
15	12,1	0,1	2,0	85,8	1,73	1,83
22,3	12,6	0,1	1,9	85,5	1,72	1,87

Tabla 3-10: Composición del gas resultante de la combustión del carbonizado de bagazo de caña panelera para experimentos a diferentes concentraciones del oxígeno.

En la Tabla 3-10, se evidencia que los procesos a concentraciones mayores se asemejan entre sí, mientras que la combustión a 10 vol.- % de O₂ presenta resultados con diferencias más significativas. Esto se refleja tanto en la velocidad de reacción, como en las propiedades de los gases resultantes, ya que para las concentraciones altas de oxígeno la composición tiende a ser la misma, mientras que para la atmósfera con menor concentración de O₂ la concentración de CO y H₂ disminuye, mientras que la de CO₂ aumenta.

Este comportamiento se puede relacionar con las diferentes reacciones de oxidación que se presentan en el proceso, se infiere que al aumentar la concentración de O₂ predomina la reacción de oxidación incompleta del carbonizado por encima de la completa, lo que refleja el aumento en la fracción de CO y disminución en la de CO₂.

Variación de la temperatura de combustión

Los experimentos PE-C-TG-004, PE-C-TG-006 y el experimento de referencia permiten evaluar la influencia de la temperatura a la cual se lleva a cabo el proceso de combustión de carbonizado de bagazo de caña panelera. La Figura 3-17 muestra las curvas de combustión obtenidas.

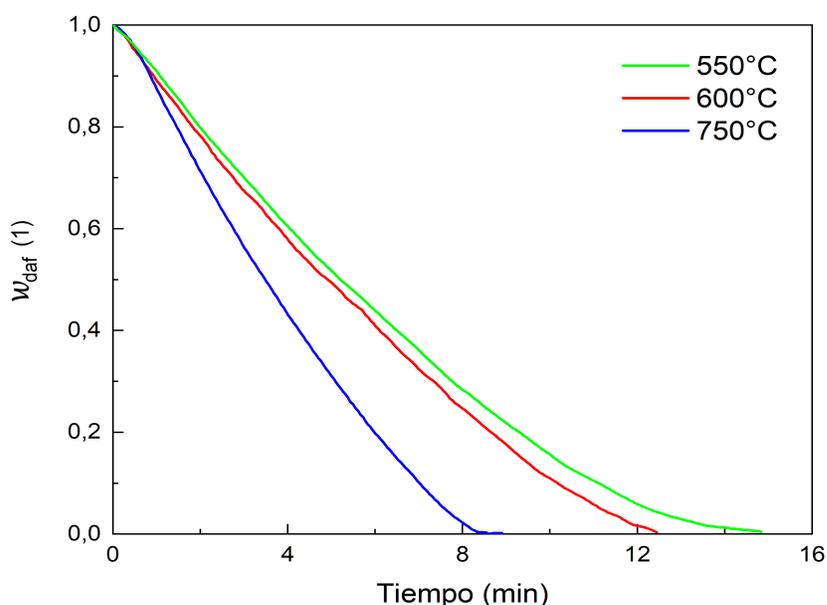


Figura 3-17: Influencia de la temperatura en la variación de la masa durante la combustión de carbonizado de bagazo de caña panelera. Condiciones constantes para los experimentos: $\Phi_V = 1,4$ L/min, $C_{ag} = 22,3\%$, $D_p = 0,5 - 1$ mm.

En la Figura 3-17 se observa la influencia de la temperatura de reacción sobre la velocidad del proceso. Se evidencia que a mayor temperatura de reacción menor es el tiempo que tarda el carbonizado en reaccionar, lo que se traduce en una mayor velocidad de reacción. Así mismo, se evidencia que la diferencia en la velocidad de reacción es proporcional a la diferencia entre las temperaturas de reacción, ya que las curvas de pérdida de masa para las temperaturas de 550 °C y 600 °C se asemejan entre sí más que la curva de reacción para 750 °C.

Por otra parte, los valores de la composición del gas resultante para los experimentos estudiados se muestran en la Tabla 3-11. A medida que aumenta la temperatura de reacción, disminuye la fracción volumétrica de monóxido de carbono. Esta disminución en la producción de monóxido de carbono, puede asociarse con las reacciones de combustión incompleta que pueden prevalecer a menores temperaturas, favoreciendo la formación de CO y disminuyendo la fracción volumétrica del CO₂.

Tabla 3-11: Composición del gas resultante de la combustión del carbonizado de bagazo de caña panelera para experimentos a diferentes temperaturas de reacción

Temperatura de gasificación	Fracción (%v/v)				Densidad (kg/m ³)	Poder Calorífico superior (MJ/m ³)
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂		
550 °C	10,5	1,5	8,9	79,1	1,69	3,05
600 °C	11	0,1	7,9	81	1,71	2,43
750 °C	12,6	0,1	1,9	85,5	1,72	1,87

Por otro lado, el aumento de la fracción volumétrica de H₂ a medida que aumenta la temperatura de reacción se asocia con reacciones de reformado de metano con dióxido de carbono, ya que a mayores temperaturas se favorece esta reacción. Adicionalmente, dicha afirmación se soporta con la disminución de la fracción de metano a altas temperaturas.

Estos resultados a pesar de ser consistentes con lo reportado por Liu et al. [36] en cuanto al incremento en la concentración de hidrógeno y la disminución de la concentración de monóxido de carbono, van en contraposición a lo reportado para la concentración de monóxido de carbono, lo cual puede asociarse con la naturaleza y características de la biomasa y su carbonizado.

3.3.4. Determinación de los parámetros cinéticos

La determinación de los parámetros cinéticos se realizó a partir de los resultados experimentales de la gasificación de carbonizado con vapor de agua y la combustión de carbonizado (Sección 3.3.3.1 y Sección 3.3.3.2, respectivamente).

3.3.4.1. Gasificación con vapor de agua

Los parámetros cinéticos de la gasificación con vapor de agua del carbonizado de bagazo de caña panelera, se determinaron siguiendo el procedimiento descrito en la Sección 1.3.2.1.

En la Figura 3-18 se muestra la linealización para los experimentos de variación de concentración (a) y de temperatura (b).

Una vez las curvas de la Figura 3-18 se linealizan, se determina la ecuación para cada una de las rectas, identificando la pendiente (m) de cada una de ellas. De forma general las regresiones lineales de la Figura 3-18 se ajustan a los datos, con la excepción del experimento llevado a cabo con 20 % de vapor de agua.

Posteriormente, en la Figura 3-19 se regresan los datos de las pendientes (m) identificadas previamente con la concentración del vapor de agua (a) y la temperatura (b). A partir de

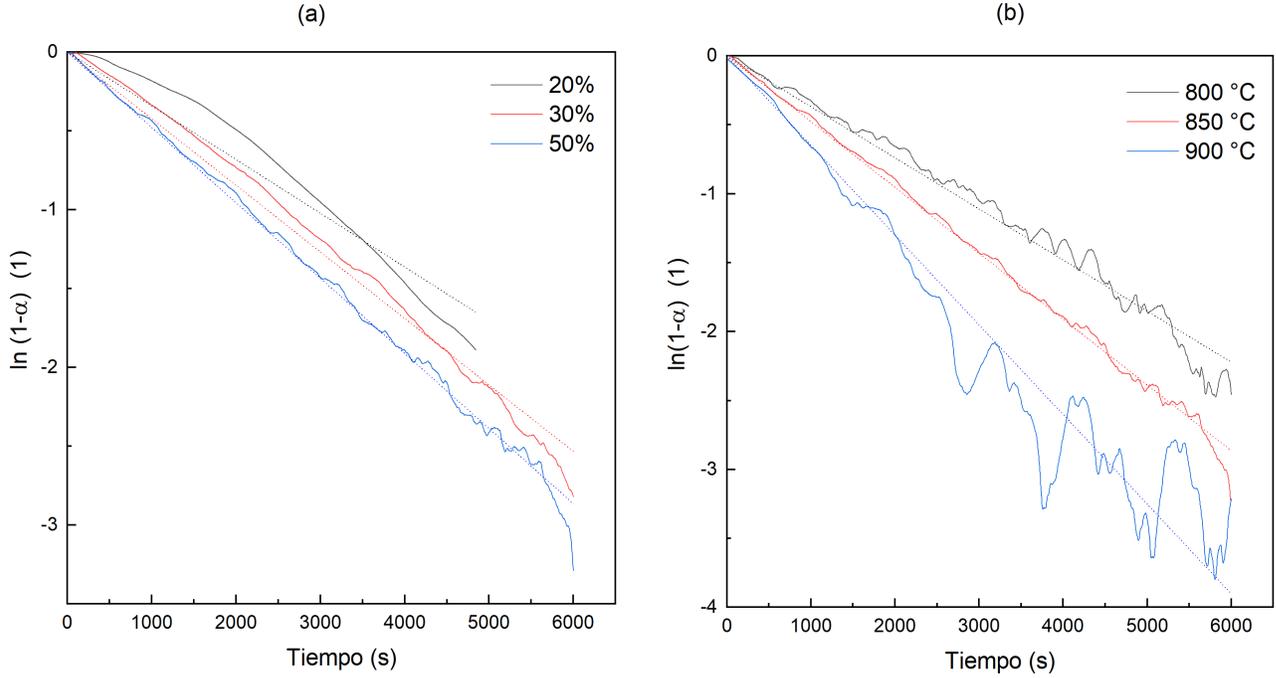


Figura 3-18: Linealización de los datos de gasificación de bagazo de caña panelera con vapor de agua a diferentes concentraciones de vapor de agua (a) y temperaturas de gasificación (b). Condiciones constantes para los experimentos: $\Phi_V = 1,4$ L/min, $D_p = 0,5 - 1$ mm.

las pendientes identificadas en cada gráfica de la Figura 3-19 se estima el valor del orden de reacción (n), la energía de activación (E_a) y el Factor Pre-exponencial (k_0), obteniendo valores de 0,36; 58,853 kJ/mol y $0,343 \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Estos valores son utilizados como valores iniciales en el método iterativo.

Una vez los parámetros cinéticos iniciales son identificados, la pérdida de masa simulada se calcula teniendo en cuenta ecuación de velocidad de reacción (Ecuación 1-13), despejando la conversión (Ecuación 3-16) y considerando la relación entre estas dos variables (Ecuación 3-17).

$$\alpha = 1 - \exp\left(\frac{K_v C_{ag}^n t}{-s}\right) \quad (3-16)$$

$$w_{waf} = 1 - \alpha \quad (3-17)$$

A partir de los datos del modelo calculados para todos los experimentos, se determina la diferencia entre éstos y los experimentales, con el fin de aplicar un método iterativo que permita minimizar la diferencia para todos los experimentos ejecutados, variando los

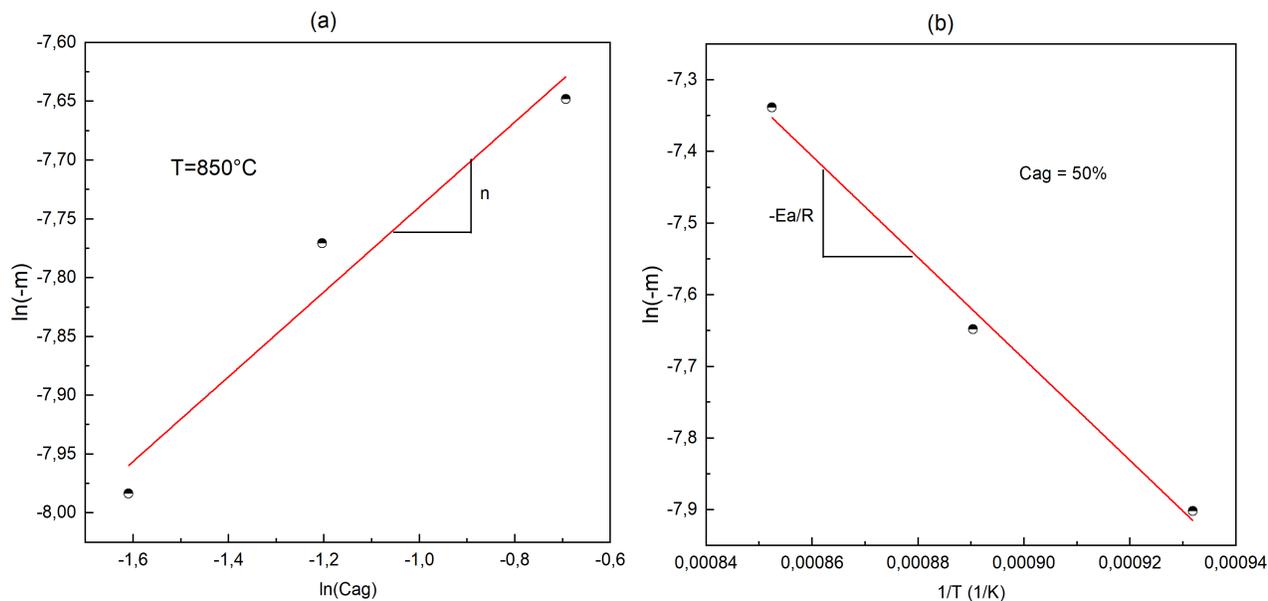


Figura 3-19: Regresiones lineales para el cálculo de los parámetros cinéticos iniciales n , E_a y k_0 en la gasificación de bagazo de caña panelera con vapor de agua. Condiciones constantes para los experimentos: $\Phi_V = 1,4$ L/min, $D_p = 0,5 - 1$ mm.

parámetros cinéticos (k_0 , E_a , n , s). Se obtiene como resultado los valores reportados en la Tabla 3-12.

Tabla 3-12: Parámetros cinéticos para la reacción de gasificación de bagazo de caña panelera.

Parámetros cinéticos	Valor
n (1)	0,513
s (1)	0,901
E_a (kJ/mol)	68,92
k_0 (1/s)	1,01

Los valores de la Tabla 3-12 muestran cómo los parámetros cinéticos estimados cambian frente los parámetros cinéticos identificados inicialmente.

Finalmente, la Figura 3-20 muestra la curva experimental y la curva del modelo obtenida para el experimento de referencia. En ésta se observa que el modelo se ajusta satisfactoriamente a los datos experimentales, por lo que se puede afirmar que el modelo utilizado predice el comportamiento de la materia prima bajo las condiciones establecidas.

Por otro lado, y considerando que los parámetros cinéticos se estimaron teniendo en cuenta

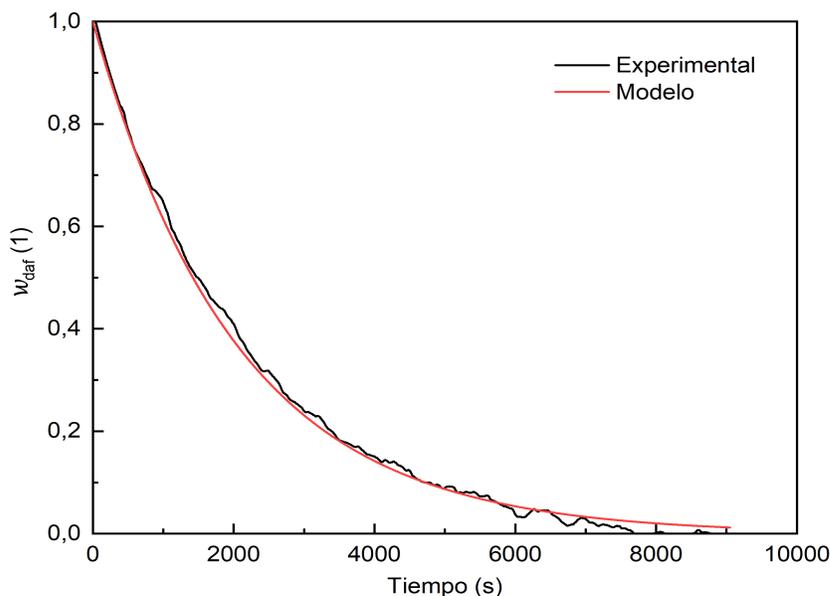


Figura 3-20: Curva experimental y curva del modelo empleado para la gasificación de carbonizado de bagazo de caña panelera. $\Phi_V = 1,4$ L/min, $C_{ag} = 50$ vol.-%, $T_g = 850$ °C, $D_p = 0,5 - 1$ mm.

las diferentes condiciones de operación, en el Anexo D se muestran las curvas experimentales y los modelos correspondientes a cada uno de los experimentos realizados en esta etapa experimental, evidenciando también que los parámetros cinéticos calculados se ajustan a procesos llevados a cabo a diferentes condiciones de operación.

3.3.4.2. Combustión

En este caso, la determinación de los parámetros cinéticos se realiza bajo lo estipulado en la Sección 2.2.2 para la combustión del carbonizado. La Tabla **3-13** presenta los valores encontrados para los diferentes parámetros cinéticos.

En la Tabla **3-13** se muestra la diferencia entre los valores de los parámetros cinéticos para cada una de las reacciones consideradas. Dentro de las diferencias presentadas, se encuentra el valor de s , el cual se incrementa para la reacción número 2 respecto a la número 1, al ser un parámetro asociado directamente a la influencia del tiempo en la reacción, se puede decir que la segunda contribución se desarrolla con una velocidad mayor a la primera. Por otro lado, se evidencia que la diferencia entre la influencia temperatura está regida principalmente por el Factor Pre-exponencial (k_0), ya que los valores difieren significativamente.

Tabla 3-13: Parámetros cinéticos para la reacción de combustión del carbonizado de bagazo de caña panelera para el experimento de referencia.

Parámetros cinéticos	1 reacción	2 reacción
n (1)	0,039	0,039
s (1)	1,44	2,79
k (1)	6,44 E-04	3,18 E-08
E_a (kJ/mol)	38	46,5
k_0 (1/s)	41	150

Esta diferencia entre los parámetros cinéticos se puede relacionar con la presencia de diferentes carbonizados que reaccionan en instantes y condiciones diferentes, lo que se ve reflejado en el comportamiento global del proceso. Por otro lado, la Figura 3-21 compara la curva de pérdida de masa experimental con la curva obtenida ejecutando el modelo propuesto.

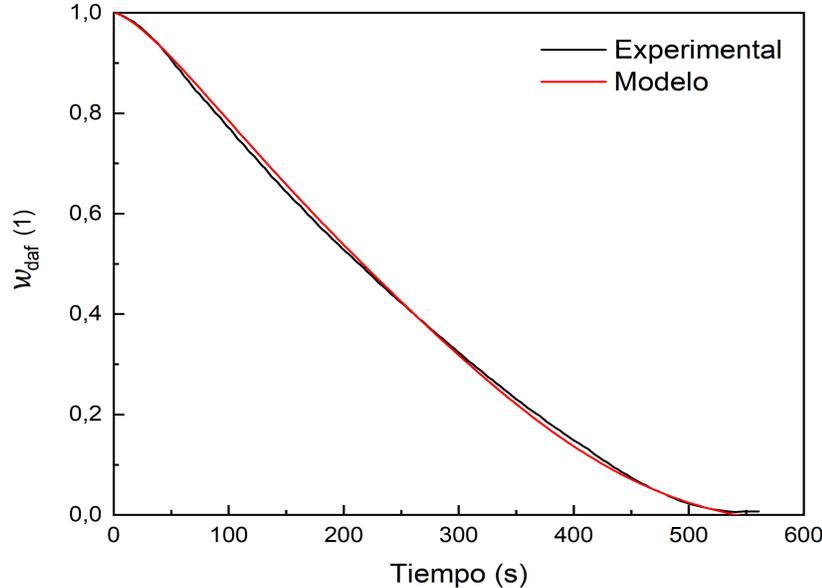


Figura 3-21: Curva experimental y curva del modelo empleado para la combustión de carbonizado de bagazo de caña panelera. $\Phi_V = 1,4$ L/min, $C_{ag} = 22,3$ vol.-%, $T_g = 750$ °C, $D_p = 0,5 - 1$ mm.

En la Figura 3-21 se evidencia cómo los valores estimados para el modelo se ajustan a los datos experimentales obtenidos para la combustión del carbonizado de bagazo de caña panelera bajo las condiciones estipuladas para el experimento de referencia PE-C-TG-005.

Por otra parte, al implementar el modelo bajo las condiciones de los demás experimentos del plan experimental, se evidencia que cada el comportamiento de cada contribución según las condiciones del proceso varía. Esto se evidencia en la Figura **3-22**.

La Figura **3-22** involucra el modelo propuesto para cada una de las contribuciones consideradas de forma independiente y según las condiciones de cada ensayo. Allí no se evidencia tendencia para cada contribución, por el contrario según la concentración del oxígeno y la temperatura de reacción, éstas varían. Es por lo anterior que el modelo propuesto se implementó de forma independiente para cada ensayo llevado a cabo. En este ajuste se determinó que la energía de activación y el Factor pre-exponencial para el proceso varía entre 35 kJ/mol y 48 kJ/mol, y entre 34 s^{-1} y 450 s^{-1} respectivamente.

En el Anexo D se muestra el ajuste obtenido para cada uno de los experimentos al implementar el modelo de forma independiente considerando las condiciones de operación.

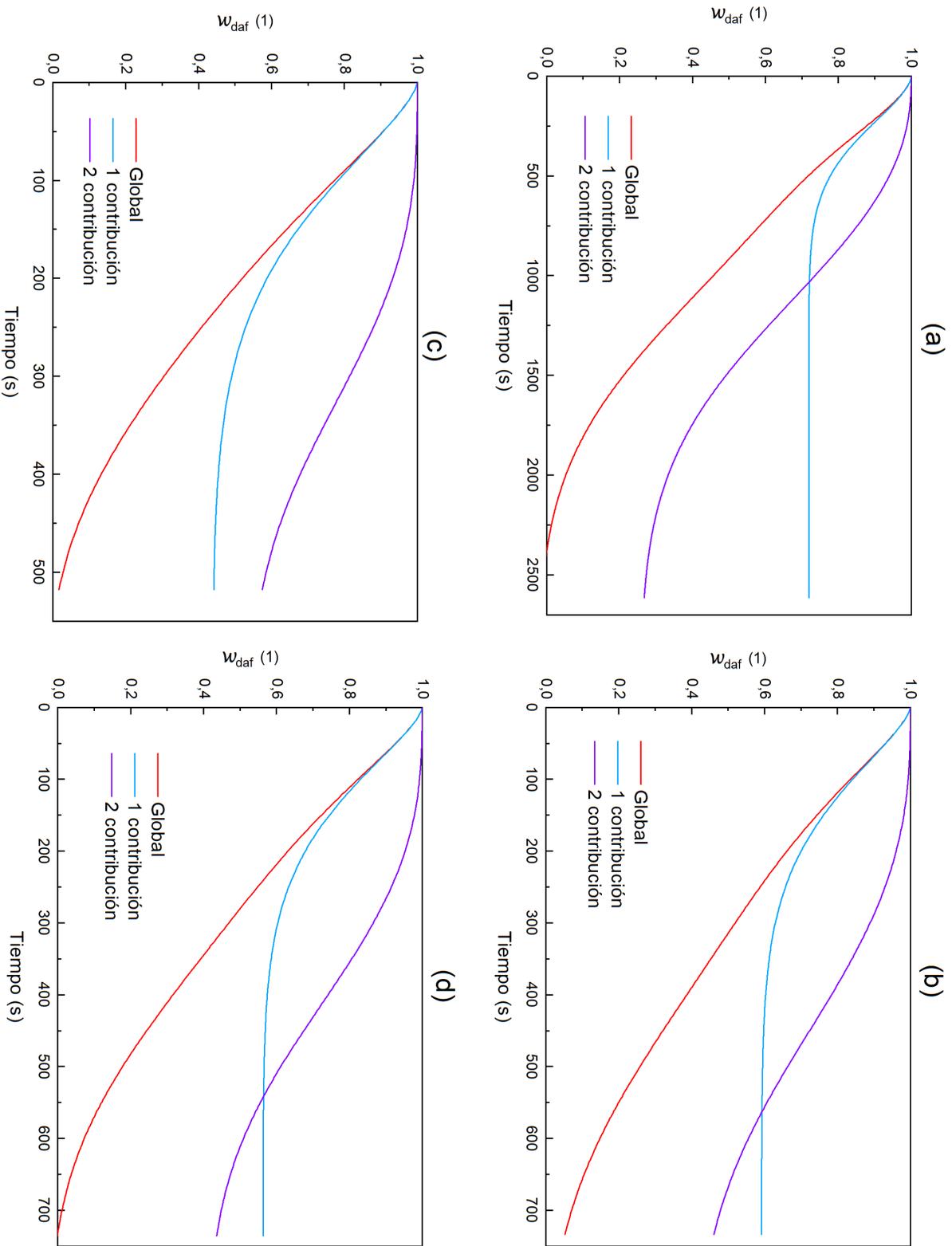


Figura 3-22: Curva del modelo empleado para el proceso global y cada una de las contribuciones consideradas para la combustión de carbonizado a diferentes condiciones (a) $T_g = 750^\circ\text{C}$ y $C_{ag} = 10\%$, (b) $T_g = 550^\circ\text{C}$ y $C_{ag} = 22,3\%$, (c) $T_g = 700^\circ\text{C}$ y $C_{ag} = 22,3\%$, y (d) $T_g = 750^\circ\text{C}$ y $C_{ag} = 15\%$. Condiciones constantes para los experimentos: $\Phi_v = 1,4 \text{ L/min}$, $\kappa = 5^\circ\text{C/min}$, $D_p = 0,5 - 1 \text{ mm}$.

4 Influencia de los parámetros de operación sobre el proceso de gasificación y las características del gas resultante

La gasificación se ve influenciada por diferentes factores, entre ellos las condiciones de operación en las que se lleva a cabo el proceso. En el capítulo 4 se exponen los resultados obtenidos al evaluar la gasificación del bagazo de caña panelera variando diferentes condiciones de operación, para así, identificar la influencia de dichos parámetros en el desarrollo del proceso y la calidad del gas resultante.

4.1. Trabajo experimental

En cuanto a las actividades llevadas a cabo para la ejecución de los ensayos experimentales de esta etapa, el alistamiento del equipo se desarrolla de la misma manera que para los experimentos de gasificación y combustión de carbonizado (ver Sección 3.3.1). Sin embargo, en cuanto a la preparación de la muestra y la dosificación del agente de reacción, se tienen en cuenta las siguientes consideraciones:

- *Preparación de la muestra:* La distribución de la muestra mantiene una relación 1:1 de bagazo de caña panelera y carbonizado de bagazo de caña panelera. La Figura 4-1 esquematiza las dos formas de contacto estudiadas. Cuando el ordenamiento de la muestra es en capas, la biomasa se encuentra en la capa inferior mientras que el carbonizado en la capa superior del crisol. Por otro lado el mezclado homogéneo busca que las partículas de biomasa y carbonizado queden distribuidas en todo el crisol y tengan contacto unas con otras. El carbonizado utilizado corresponde al generado en los ensayos experimentales del estudio de la pirólisis de bagazo de caña panelera (Sección 3.2).

- *Dosificación del agente de reacción:* Según el experimento a ejecutar, el agente de reacción se suministra al sistema a temperaturas diferentes, el oxígeno se alimenta desde el inicio de los ensayos, mientras que el vapor de agua se suministra a 250 °C de acuerdo con lo establecido en la Figura 2-5.

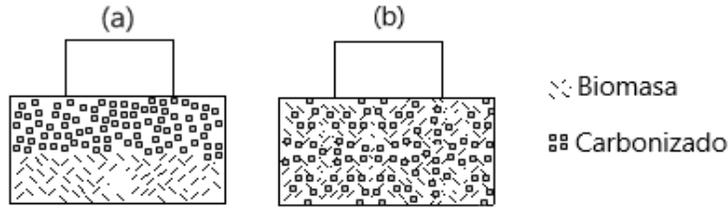


Figura 4-1: Esquematación de la distribución de la muestra en el crisol en ensayos de gasificación con vapor de agua y combustión. Capas (a), mezclado homogéneo (b).

4.2. Agente de reacción

A continuación se relacionan los resultados obtenidos para el experimento PE-S-001 y PE-S-003 (ver Tabla 2-5). En este par de experimentos el ordenamiento de la muestra y la tasa de calentamiento permanecen constantes mientras que el agente de reacción cambia. La Figura 4-2 muestra las curvas de pérdida de masa en el tiempo y la curva de calentamiento de ambos experimentos.

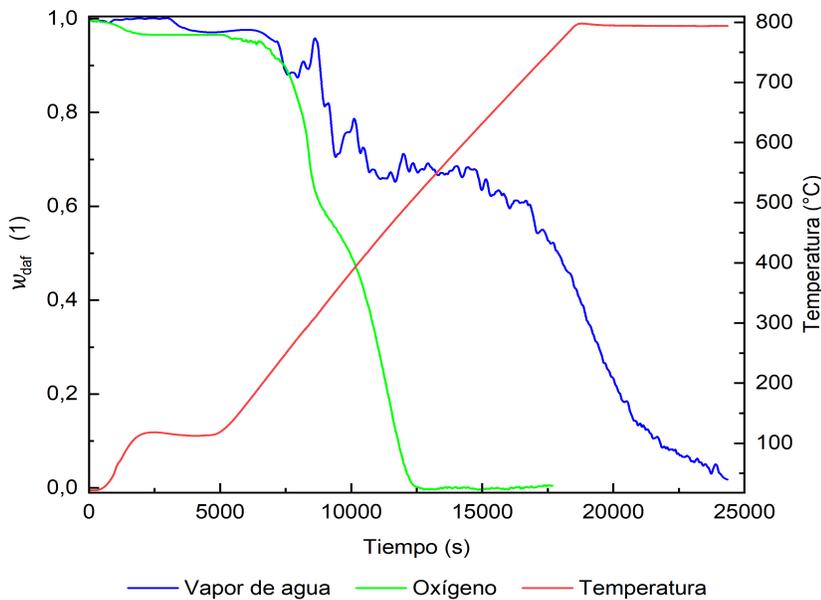


Figura 4-2: Curvas de pérdida de masa para experimentos de gasificación con oxígeno y vapor de agua. Condiciones constantes para los experimentos: $\Phi_V = 1,4$ L/min, $T_g = 800^\circ\text{C}$, $\kappa = 3$ $^\circ\text{C}/\text{min}$, $D_p = 0,5 - 1$ mm.

En la Figura 4-2 se evidencia un desplazamiento de la curva de pérdida de masa para la gasificación con vapor de agua hacia temperaturas más altas, respecto a la curva del proceso con oxígeno. Este desplazamiento se puede atribuir a la reactividad de cada agente de reacción y a la interacción de cada uno de éstos con la superficie sólida, sin embargo, dado que el

vapor de agua se suministra a 250 °C, el tiempo que toma el sistema en estabilizarse puede retrasar la descomposición y desplazarla hacia temperaturas superiores.

Por otro lado, se identifican dos etapas de descomposición principalmente, una asociada a la pirólisis comprendida entre 180 °C y 300 °C para la reacción con oxígeno, y, entre 230 °C y 650 °C para la reacción con vapor de agua. La segunda etapa, se puede asociar con las reacciones de reducción sobre el carbonizado, y ocurren a temperaturas superiores a los 320 °C para el oxígeno y a los 720 °C para el vapor de agua.

Se evidencia que el proceso con oxígeno es más rápido y ocurre en aproximadamente la mitad del tiempo que toma el proceso con vapor de agua, alcanzando la estabilidad en la masa resultante sobre los 7500 segundos y 650 °C. Así mismo, para el vapor de agua la etapa asociada con la reducción del gas sobre el carbonizado se da mayoritariamente a temperaturas más altas y de forma isotérmica, ya que ésta empieza cerca de la temperatura final del proceso (800 °C).

En cuanto al comportamiento de los gases generados en cada proceso, las Figuras 4-3 y 4-4 muestran la variación del flujo de generación de los gases en función del tiempo, para el vapor de agua y el oxígeno respectivamente, así como también, relaciona las curvas de descomposición y calentamiento correspondientes.

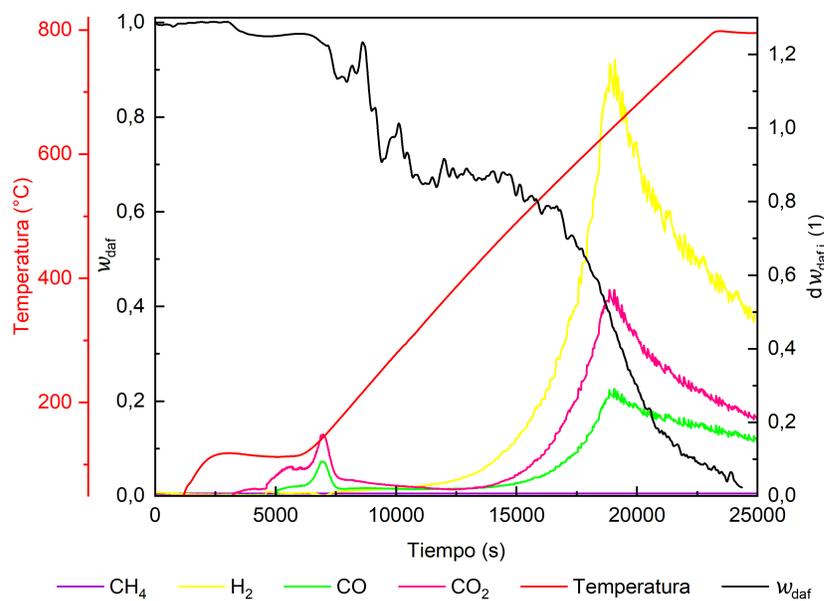


Figura 4-3: Flujo de generación másico para CO, CO₂, CH₄ y H₂, curva de pérdida de masa y ruta de calentamiento en la gasificación con vapor de agua. $\Phi_V = 1,4$ L/min, $C_{ag} = 22,3$ vol.-%, $T_g = 800$ °C, $\kappa = 3$ °C/min, $D_p = 0,5 - 1$ mm.

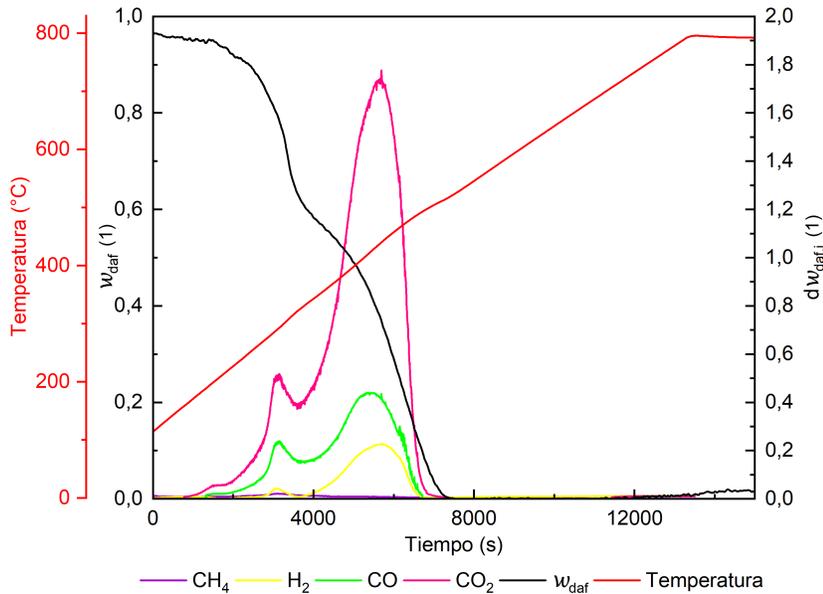


Figura 4-4: Flujo de generación másico para CO, CO₂, CH₄ y H₂, curva de pérdida de masa y ruta de calentamiento en la combustión de bagazo de caña panelera. $\Phi_V = 1,4 \text{ L/min}$, $C_{ag} = 22,3\%$, $T_g = 800^\circ\text{C}$, $\kappa = 3^\circ\text{C/min}$, $D_p = 0,5 - 1 \text{ mm}$.

En la Figura 4-3 se identifican dos intervalos definidos para la formación de gases en la gasificación con vapor de agua, la primera se ubica entre 240 °C y 380 °C y se asocia con la pirólisis que sufre la fracción de bagazo de caña contenida en la muestra. En ésta, el CO₂ presenta dos picos de formación, uno hacia 280 °C y el otro hacia 340 °C. Este comportamiento es similar para el monóxido de carbono, sin embargo, el CO₂ registra mayores fracciones volumétricas generadas. La formación de hidrógeno y metano no son representativas en dicha etapa.

Al comparar los resultados con el estudio de la pirólisis bajo una atmósfera inerte (Sección 3.2), se evidencia un comportamiento similar en cuanto a la formación de gases, ya que los flujos de generación de estas especies presentan dos picos de formación mayoritaria y dos adicionales hacia el inicio y fin de la etapa de descomposición, lo cual se puede asociar con la presencia de las 4 reacciones identificadas previamente para este proceso.

Por otro lado, en cuanto a la pérdida de masa, el proceso con vapor de agua registra una descomposición cercana al 40 % para el momento en que la pirólisis finaliza, mientras que la pirólisis bajo atmósfera inerte refleja una descomposición del 70 % al finalizar el proceso. Esta diferencia se relaciona principalmente con la presencia de carbonizado en la muestra, ya que en la pirólisis la fracción que se degrada térmicamente es la del bagazo de caña, mientras que el carbonizado permanece constante. Teniendo en cuenta la temperaturas en que se presenta la pérdida de masa y la formación paralela de gases, ésta se puede asociar con los procesos de transformación de la celulosa, hemicelulosa y lignina, polímeros más representativos de la biomasa.

A temperaturas superiores, la variación en el flujo de los gases generados registra un comportamiento diferente, el gas con mayor fracción volumétrica registrada es hidrógeno, seguido del dióxido de carbono y posteriormente el monóxido de carbono. Lo tres gases presentan un único pico de formación hacia 800 °C, dicha formación empieza a 600 °C y se relaciona con la segunda etapa de descomposición, correspondiente a la gasificación con vapor de agua. En esta etapa el material que se descompone es el carbonizado formado en la pirólisis previa y el carbonizado presente en la muestra desde el inicio del proceso. De forma general, el comportamiento del experimento PE-S-003 se desarrolla de acuerdo al proceso de pirólisis en 4 etapas, y la gasificación en una única etapa.

La Figura 4-4 exhibe el comportamiento del flujo de generación de gases para el proceso con oxígeno. En ésta se identifican dos grandes picos de formación para el CO₂, el CO y el H₂, la formación de CH₄ no es representativa. Cada uno de estos picos coincide con las dos etapas de pérdida de masa previamente identificadas. A diferencia del proceso con vapor de agua, éstas etapas ocurren sin un tiempo de separación representativo entre sí. El CO₂ es el gas mayoritario, seguido del monóxido de carbono y el hidrógeno, en ambas etapas.

En la primera etapa, el pico máximo de formación se registra alrededor de 290 °C. Previo a este pico, a 200 °C se identifica un pico de menor tamaño para el dióxido y monóxido de carbono, por lo que se puede inferir que la primera etapa de descomposición se desarrolla en dos contribuciones. Aquí se evidencia cómo el oxígeno presente en la atmósfera de reacción influencia la formación de gases, así como también, la velocidad de reacción en comparación con la pirólisis estudiada en atmósfera inerte. La pirólisis bajo atmósfera de nitrógeno se desarrolla entre 180 °C y 600 °C mientras que en la atmósfera con oxígeno el proceso se lleva a cabo entre 180°C y 300 °C.

La segunda etapa de formación de gases ocurre de forma contigua a la finalización de la primera, esto se evidencia por la cercanía entre los picos registrados. Lo anterior se atribuye a la reacción de las dos fracciones de la muestra (biomasa y carbonizado) al mismo tiempo. En ésta el flujo de formación del dióxido de carbono es tres veces el registrado en la pirólisis, mientras que para el monóxido es el doble. En cuanto a la formación de hidrógeno, la fracción volumétrica registrada en la gasificación es cerca de 10 veces más significativa que la registrada en la pirólisis. Este incremento de la contribución en la combustión, se atribuye a la cantidad de materia reaccionante, ya que en la pirólisis únicamente la mitad del material reacciona (lo correspondiente al bagazo), mientras que en la combustión, toda la muestra contenida en el crisol se encuentra reaccionando con el oxígeno.

Al comparar la combustión del carbonizado ocurrida en el experimento, con la combustión evaluada en la Sección 3.3.3.2 se identifican algunas diferencias. La primera está relacionada con la temperatura en que ocurre el proceso, en este caso el proceso de combustión empieza alrededor de los 320 °C mientras que en la combustión evaluada anteriormente se llevo a cabo de forma isotérmica a 750 °C.

Por otro lado, la velocidad de reacción se ve influenciada, ya que el proceso de combustión

en esta etapa se desarrolla en un periodo de 4000 segundos aproximadamente, mientras que el proceso a mayores temperaturas se lleva a cabo en 500 segundos. Esta diferencia se puede asociar principalmente a la temperatura en la cual se lleva a cabo el proceso, disminuyendo la velocidad a medida que disminuye la temperatura. Este comportamiento soporta lo evidenciado en la influencia de la temperatura de reacción en la Sección 3.3.3.2.

Finalmente, en cuanto a las características de los gases resultantes, la Figura 4-5 muestra la variación de la composición del gas effluente según el agente de reacción utilizado, y considerando tanto el proceso global como las dos etapas de generación de gases por separado.

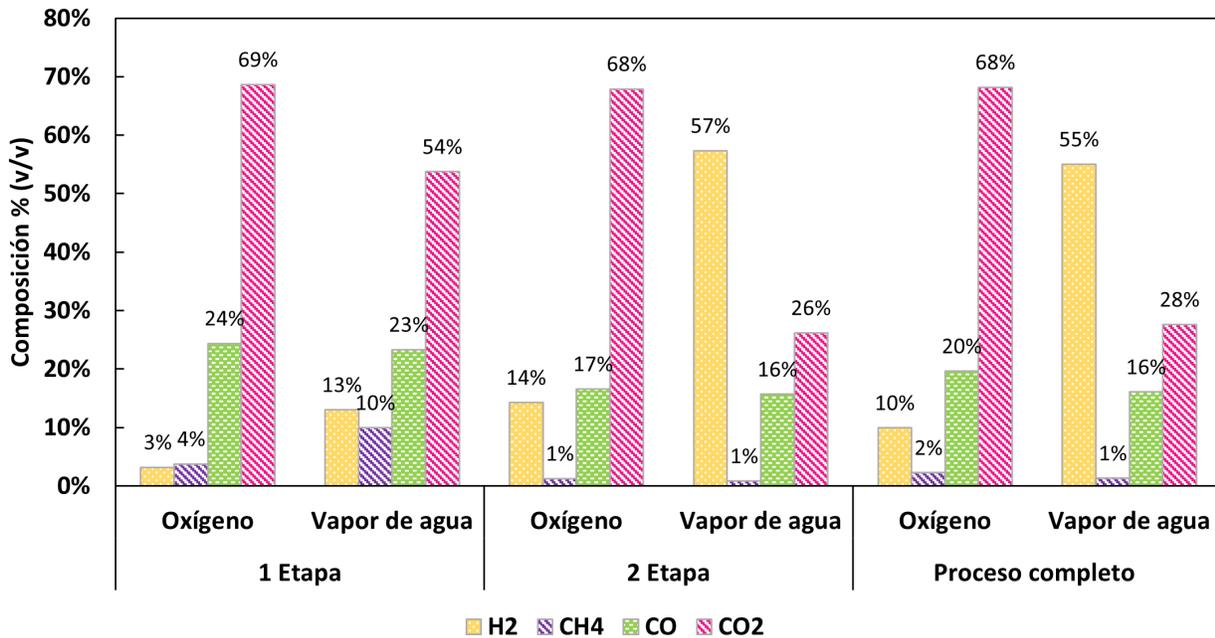


Figura 4-5: Composición de los gases effluentes para cada una de las etapas de descomposición y el proceso completo, en la gasificación con vapor de agua y combustión de bagazo de caña panelera.

A partir de la Figura 4-5 se cuantifica la diferencia en el comportamiento de los gases generados en cada una de las etapas de descomposición según el agente de reacción utilizado. Al considerar la etapa asociada a la pirólisis de la muestra (1 etapa), el CO₂ registra la mayor fracción volumétrica en ambos medios, sin embargo, la distribución de los demás gases en el proceso con vapor de agua es más equitativa respecto al proceso con oxígeno, alcanzando fracciones de 23 vol.-%, 13 vol.-% y 10 vol.-% para el CO, el H₂ y el CH₄ respectivamente.

El cambio en la distribución de las fracciones de los gases generados se puede atribuir también a las diferentes reacciones que se presentan en cada proceso, considerando no sólo el agente de reacción sino también el tipo de reacciones sólido-gas y gas-gas que se puedan estar desarrollando. Por otra parte, al comparar la distribución de los gases generados en esta

etapa con las obtenidas en el proceso de pirólisis bajo una atmósfera inerte, se observa que el proceso con oxígeno se asemeja más que el proceso con vapor de agua, ya las proporciones entre las fracciones de los gases tienden a mantenerse, mientras que en el proceso con vapor de agua se evidencia mayor formación de hidrógeno y metano.

En la segunda etapa, la distribución de los gases cambia principalmente para el proceso con vapor de agua, registrando un gas effluente compuesto mayoritariamente por H_2 , seguido por el CO_2 y el CO , mientras que en el proceso con oxígeno, el CO_2 se mantiene como el gas predominante en la mezcla, seguido por el CO y registrando un incremento en la concentración de H_2 .

Al considerar los procesos completos, el gas resultante para el proceso con O_2 refleja la misma tendencia de las dos etapas que ocurren, donde el CO_2 predomina por encima de los demás gases alcanzando un 68 % dentro de la composición del gas. Por otro lado, el gas effluente del proceso de gasificación con vapor de agua está conformado en su mayoría por H_2 con un 55 %, seguido de los óxidos de carbono.

A partir de lo anterior se evidencia la influencia que tiene el agente de reacción en la composición del gas effluente, relacionado directamente con las propiedades de éstos. La Tabla 4-1 relaciona el poder calorífico y la densidad calculada para cada uno de los gases effluentes de cada proceso.

Tabla 4-1: Propiedades de los gases effluentes para la combustión y gasificación con vapor de agua del bagazo de caña panelera.

Propiedad	Oxígeno	Vapor de agua
Poder calorífico (MJ/kmol)	4,63	9,57
Densidad (kg/Nm ³)	1,62	0,81

A partir de la Tabla 4-1 se evidencia que el gas effluente del proceso de gasificación con vapor de agua tiene mejores propiedades para su uso como fuente energética, ya que su poder calorífico es mayor y la concentración de gases combustibles es más representativa en comparación al gas resultante del proceso con oxígeno.

4.3. Distribución carbonizado/biomasa

Los experimentos PE-S-001 y PE-S-002 permiten la evaluación de la influencia de la forma de contacto entre la biomasa y su carbonizado, durante el proceso y en las características del gas resultante. Los experimentos se llevan a cabo bajo una atmósfera de reacción con 22,3 vol.-% de oxígeno y una tasa de calentamiento (k) de 3 °C/min. Los dos tipos de contacto

entre la biomasa y su carbonizado permiten el acercamiento a la forma de contacto entre la biomasa y el carbonizado que se va formando en las diferentes tecnologías de gasificación.

La Figura 4-6 muestra las curvas de descomposición para los dos experimentos y la ruta de calentamiento bajo la cual fueron llevados a cabo.

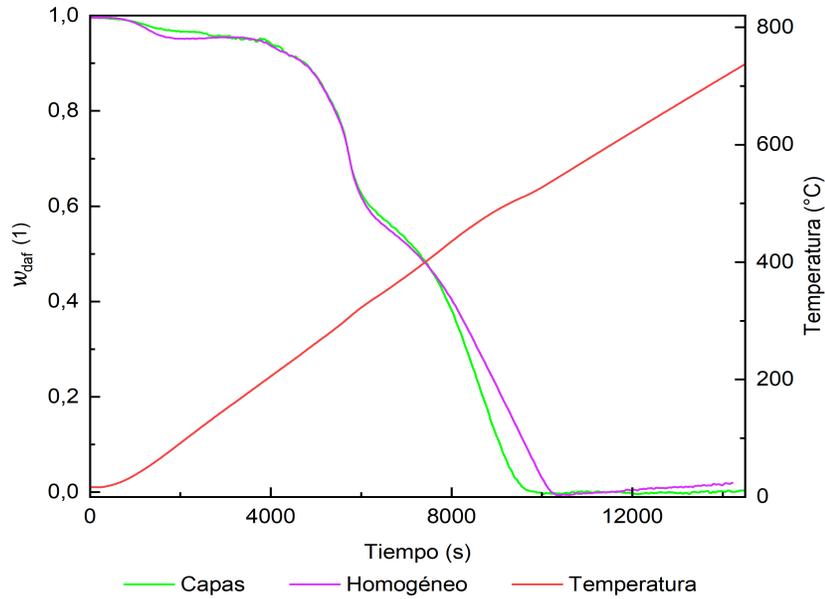


Figura 4-6: Curvas de pérdida de masa para experimentos de combustión con distribución homogénea y en capas para la biomasa y su carbonizado. Condiciones constantes para los experimentos: $T_g = 800 \text{ }^\circ\text{C}$, $\Phi_V = 1,4 \text{ L/min}$, $\kappa = 3^\circ\text{C/min}$, $C_{ag} = 22,3 \text{ vol.-%}$, $D_p = 0,5 - 1 \text{ mm}$.

Las dos etapas identificadas previamente para el proceso con oxígeno permanecen en ambos ensayos, y se reflejan en la Figura 4-6. En la pirólisis, los dos ensayos para las dos formas de contacto presentan el mismo comportamiento, la pérdida de masa se da entre 220 °C y 320 °C, la curva de pérdida de masa para el ensayo con distribución homogénea presenta un leve desplazamiento hacia mayores temperaturas que el ensayo con distribución en capas, sin embargo, éste no es significativo. La mayor diferencia entre los experimentos se refleja en la segunda etapa, ya que a pesar de que empieza sobre la misma temperatura (320 °C) el ensayo con disposición de la muestra en capas muestra una mayor velocidad de reacción frente al ensayo con disposición homogénea.

El desplazamiento de la curva del proceso con disposición homogénea se hace más representativo a temperaturas superiores a 350 °C, así mismo, la pendiente de la curva muestra cómo la velocidad en que se lleva a cabo el proceso disminuye. Esta influencia se puede asociar con los gradientes de temperatura que se pueden generar dentro del lecho para las partículas de biomasa, ya que al estar homogéneamente mezclados con las partículas de carbonizado, su descomposición puede verse retrasada y así mismo, requerir de mayores temperaturas

para su transformación. Adicionalmente, los dos procesos culminan antes de que la ruta de calentamiento finalice, esto ocurre a 510 °C para la distribución de mezcla en capas y a 545 °C para la mezcla distribuida homogéneamente.

A temperaturas superiores a 600 °C se evidencia un incremento en la señal registrada en la masa, para este momento el material sólido remanente en el crisol corresponde a las cenizas presentes en el bagazo, por lo que este aumento se puede atribuir a la oxidación del hierro presente en ésta al estar en contacto con un medio oxidante por periodos prolongados.

En cuanto a la formación de gases, las Figuras 4-4 y 4-7 muestran el comportamiento de éstos para las muestras con ordenamiento en capas y homogéneo, respectivamente.

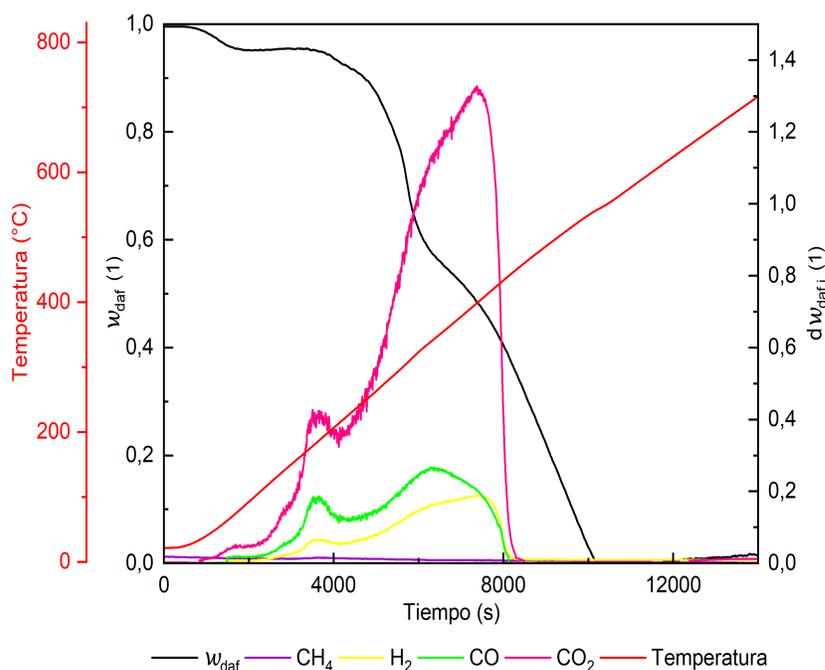


Figura 4-7: Flujo de generación másico para CO, CO₂, CH₄ y H₂, curva de pérdida de masa y ruta de calentamiento en la combustión de bagazo de caña panelera. $\Phi_V = 1,4$ L/min, $C_{ag} = 22,3\%$, $T_g = 800$ °C, $\kappa = 3^\circ\text{C}/\text{min}$, Ordenamiento de la muestra: homogéneo, $D_p = 0,5 - 1$ mm.

La variación del flujo de las fracciones volumétricas en el experimento con distribución de muestra homogénea, mantiene el comportamiento registrado previamente en la primera etapa de descomposición para el experimento PE-S-001 con distribución de muestra en capas. Sin embargo, la segunda etapa de descomposición se asemeja más a la reportada en los experimentos de combustión estudiados en el capítulo anterior, es decir que, la etapa de reducción del carbonizado se desarrolla en dos reacciones.

En la primera etapa, el experimento con distribución de muestra en capas presenta el pico de

formación máxima para los gases a 290 °C , mientras que para la distribución de muestra homogénea se presenta hacia los 320 °C, esto confirma el desplazamiento de la descomposición hacia temperaturas superiores cuando la muestra tiene distribución homogénea. En cuanto a la generación de gases, en los dos experimentos el dióxido y monóxido de carbono son los componentes mayoritarios, sin embargo, el hidrógeno refleja un incremento en los valores registrados para el experimento con distribución de muestra homogénea. La generación de metano en ambos casos no es significativa.

En la segunda etapa de descomposición, las curvas de variación en el flujo para el experimento con distribución de muestra homogénea presentan una mayor área bajo la curva respecto a la distribución de muestra en capas. Así mismo, las curvas presentan un cambio de pendiente lo que permite inferir que la reducción del carbonizado se da en dos reacciones lo que referiría la presencia de dos picos de formación superpuestos, comportamiento que se asemeja en lo estudiado en el capítulo anterior.

La Figura 4-8 relaciona la fracción volumétrica de los gases producidos en cada etapa para los dos tipos de distribución de la muestra, discriminándolos en la fracción volumétrica de los 4 gases cuantificados.

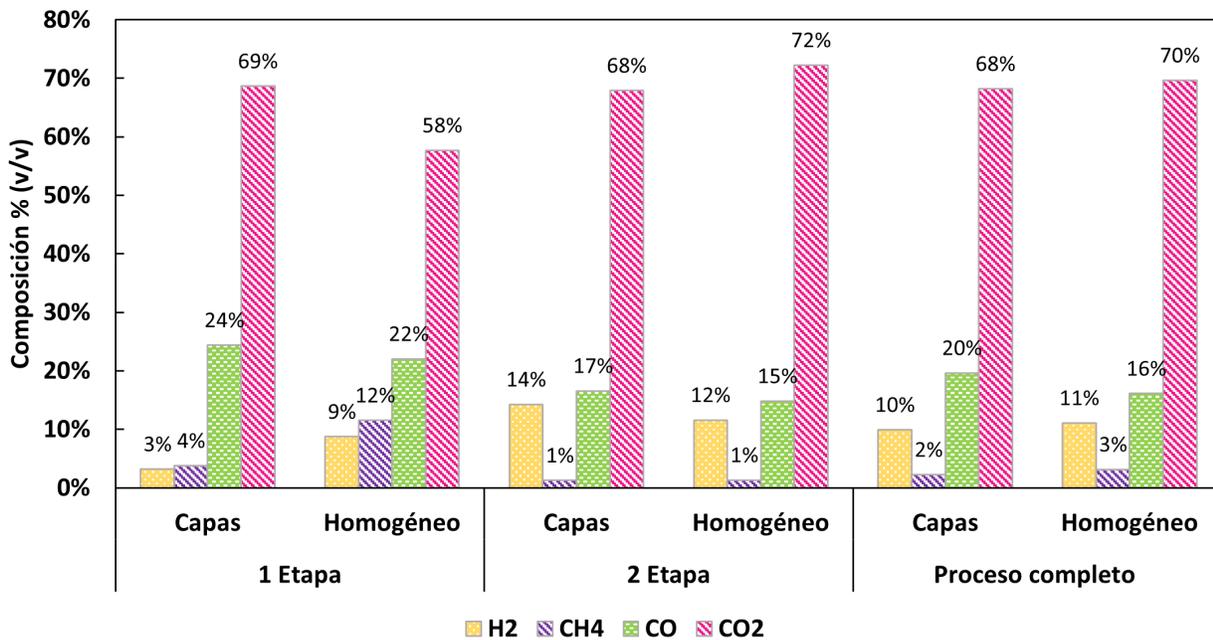


Figura 4-8: Composición de los gases efluentes para cada una de las etapas de descomposición y el proceso completo, en la combustión de bagazo de caña panelera y su carbonizado con distribución de muestra homogénea y en capas.

A partir de la Figura 4-8 se cuantifica la diferencia de los gases generados en las dos distribuciones de muestra evaluadas. La mayor diferencia se evidencia en la primera etapa, donde a pesar de que el CO₂ es el gas mayoritario en ambos procesos, el hidrógeno y el metano

tienen fracciones más representativas en el proceso con distribución de muestra homogénea. Este comportamiento se puede asociar con la presencia de reacciones secundarias en el lecho con distribución en capas, ya que los gases generados por la transformación del bagazo en la pirólisis recorren no sólo el lecho de bagazo sino también el lecho de carbonizado de la biomasa, lo cual puede promover la presencia de reacciones secundarias dentro del mismo lecho e inhibir la producción de hidrógeno y metano de la misma forma que en el lecho de mezclado homogéneo.

Por otra parte, la composición del gas generado en la segunda etapa puede considerarse constante para ambos experimentos, ya que la variación promedio entre la fracción volumétrica de los gases no supera el 4 %.

Al considerar los gases efluentes obtenidos al finalizar los experimentos, se evidencia que la composición de los gases nos presenta mayor diferencia entre los experimentos considerados. Así pues, se infiere que la distribución de la mezcla no influye de manera significativa en la composición del gas resultante, inferencia que se soporta en las propiedades calculadas de los gases y relacionadas en la Tabla 4-2.

Tabla 4-2: Propiedades de los gases efluentes para la combustión de bagazo de caña panelera y su carbonizado con distribución de muestra homogénea y en capas.

Propiedad	Capas	Homogéneo
Poder calorífico (MJ/kmol)	4,63	4,69
Densidad (kg/m ³)	1,62	1,61

4.4. Tasa de calentamiento

El estudio de la influencia de la tasa de calentamiento en el proceso de combustión se realiza al comparar los resultados obtenidos en los experimentos PE-S-002 y PE-S-004. Éstos se llevan a cabo en una atmósfera de reacción con 22,3 % de oxígeno y con una disposición homogénea entre la biomasa y su carbonizado. La Figura 4-9 muestra las curvas de pérdida de masa en relación a la temperatura de la muestra para los dos experimentos ejecutados.

En ésta se evidencia que el comportamiento en la pérdida de masa para ambos experimentos se mantiene, sin embargo, el proceso de descomposición para la tasa alta de calentamiento presenta un corrimiento significativo hacia temperaturas más altas, lo cual repercute directamente en el tiempo que toma la muestra en reaccionar por completo.

Como en los experimentos anteriores, la transformación del bagazo y su carbonizado se da en dos etapas. La primera entre 170 °C y 320 °C, y entre 190 °C y 340°C, para la tasa de 3

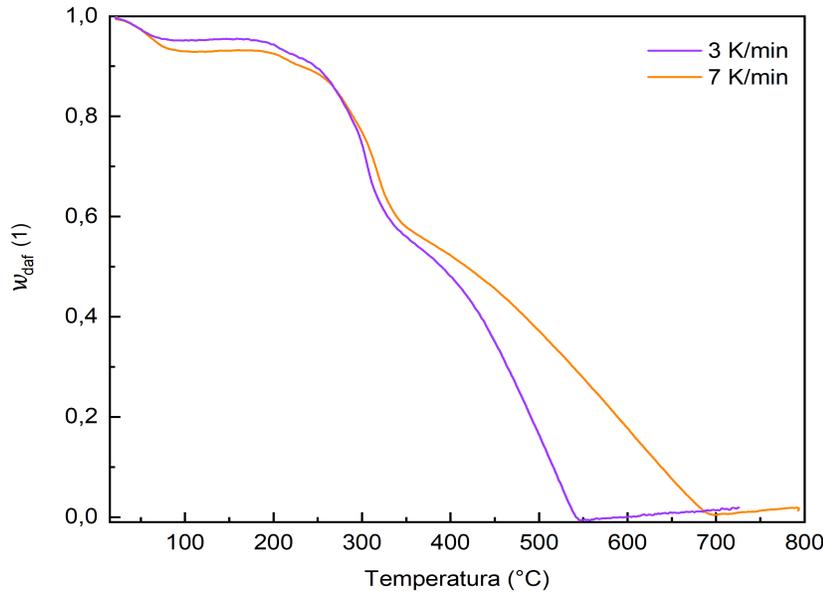


Figura 4-9: Curvas de pérdida de masa para experimentos de combustión a 3°C/min y 7 °C/min. Condiciones constantes para los experimentos: $\Phi_V = 1,4$ L/min, $T_g = 800^\circ\text{C}$, Distribución de la muestra = homogénea, $C_{ag} = 22,3\%$, $D_p = 0,5 - 1\text{mm}$.

°C/min y 7 °C/min, respectivamente. El proceso con la tasa de calentamiento alta, presenta un retraso de cerca de 20 °C en relación a la pérdida de masa en esta etapa.

La segunda etapa de descomposición se desarrolla entre 320 °C y 550°C para el experimento a 3 °C/min, mientras que para el experimento a 7 °C/min la etapa de reducción del carbonizado se presenta entre 340°C y 700°C. La diferencia entre las curvas va incrementando a medida que aumenta la temperatura, esto se ve reflejado en la pendiente de las mismas, alcanzado diferencias hasta de 140 °C en la descomposición.

Este comportamiento se puede relacionar con el tiempo de residencia de la muestra a las temperaturas de degradación, ya que a mayor tasa de calentamiento menor es el tiempo que la muestra permanece en cierta temperatura por lo que requiere mayor temperatura para terminar su degradación.

La formación de gases en función de la temperatura se muestra en las Figuras 4-10 y 4-11, para el experimento a 3 °C/min y 7 °C/min, respectivamente. En la Figura 4-11 se evidencia cómo la formación de gases para la tasa de calentamiento alta, se desarrolla en un rango más amplio de temperaturas que el proceso a la tasa de calentamiento baja.

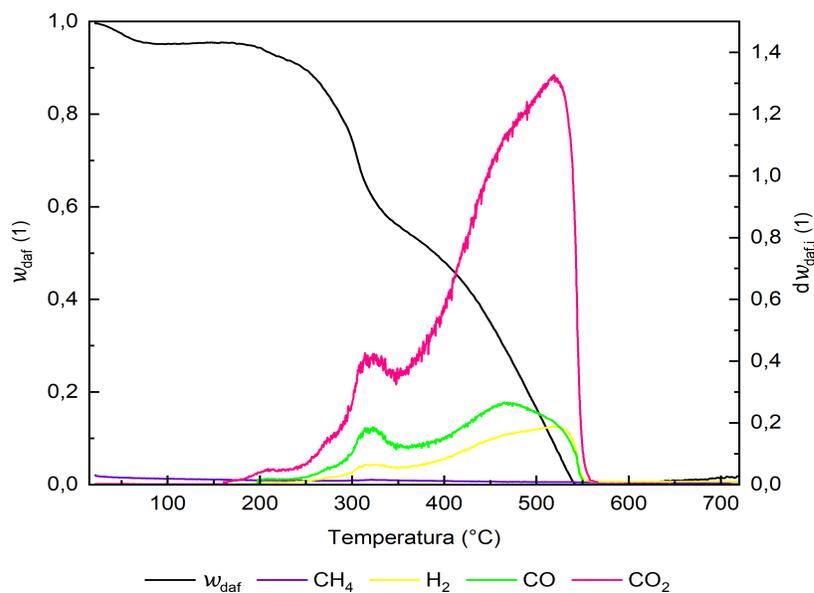


Figura 4-10: Flujo de generación másico para CO , CO_2 , CH_4 y H_2 y curva de pérdida de masa en relación a la temperatura, para la combustión de bagazo de caña panelera. $\Phi_V = 1,4$ L/min, $C_{ag} = 22,3\%$, $T_g = 800^\circ C$, $\kappa = 3^\circ C/min$, $D_p = 0,5 - 1$ mm.

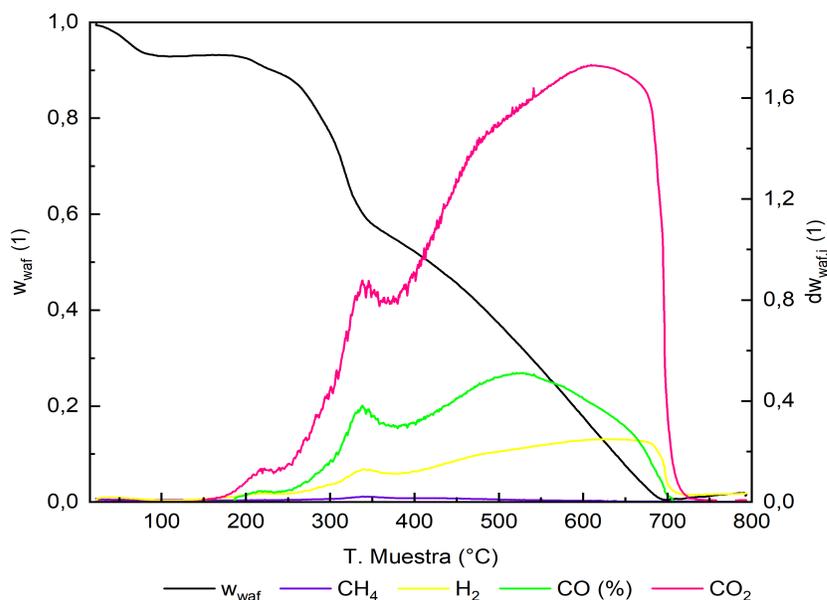


Figura 4-11: Flujo de generación másico para CO , CO_2 , CH_4 y H_2 y curva de pérdida de masa en relación a la temperatura, para la combustión de bagazo de caña panelera. $\Phi_V = 1,4$ L/min, $C_{ag} = 22,3\%$, $T_g = 800^\circ C$, $\kappa = 7^\circ C/min$, $D_p = 0,5 - 1$ mm.

El comportamiento en la formación de gases se mantiene igual al de los demás experimentos

ejecutados en este capítulo, con dos picos de formación. Sin embargo, en el experimento desarrollado a alta tasa de calentamiento la segunda etapa de descomposición presenta una mayor contribución de formación de gases frente a la primera.

En la primera etapa de descomposición para los dos experimentos, las curvas exhiben un comportamiento similar en relación a la generación de gases, prevaleciendo el CO₂ como gas mayoritario seguido del CO y el H₂. La formación de metano es más representativa a 3 °C/min que a 7 °C/min.

En cuanto a la segunda etapa de formación de gases, el área bajo la curva para el proceso a alta tasa de calentamiento es representativamente mayor que la evidenciada en la tasa baja de calentamiento. Adicionalmente, las curvas de generación para los tres gases representativos reflejan un cambio más pronunciado en la pendiente, lo cual confirma el comportamiento evidenciado en la tasa de 3 °C/min asociado a las diferentes reacciones que se pueden presentan en esta etapa.

La Figura 4-12 permite comparar las diferencias presentadas en cuanto a la composición de los gases resultantes tanto para el proceso completo como para cada una de las etapas de los experimentos evaluados.

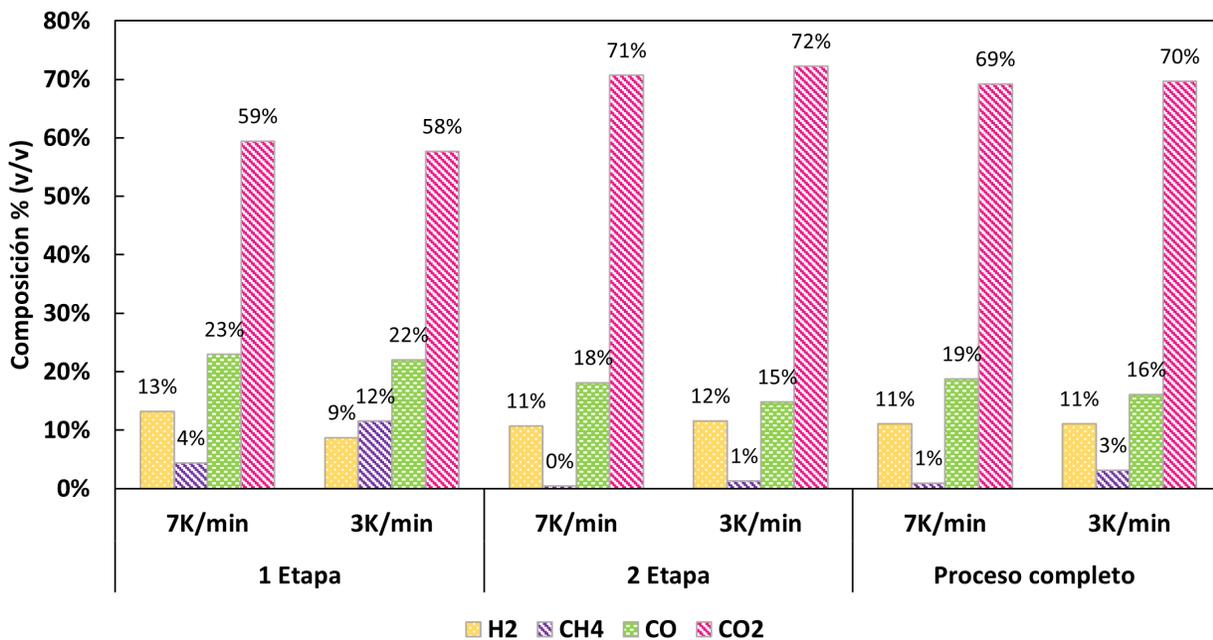


Figura 4-12: Composición de los gases efluentes para cada una de las etapas de descomposición y el proceso completo, en la combustión de bagazo de caña panelera y su carbonizado a diferentes tasas de calentamiento.

De forma general los gases resultantes no presentan diferencia significativa en cuanto a su

composición, lo cual nos permite inferir que la tasa de calentamiento puede retrasar el proceso de descomposición sin influir notoriamente en las características del gas producido. Lo anterior repercute directamente en las propiedades de los gases, éstas son reportadas en la Tabla 4-3.

Tabla 4-3: Propiedades de los gases efluentes para la combustión de bagazo de caña panelera a diferentes tasas de calentamiento

Propiedad	7 °C/min	3 °C/min
Poder calorífico (MJ/kmol)	4,16	4,69
Densidad (kg/m ³)	1,61	1,61

5 Conclusiones y recomendaciones

5.1. Conclusiones

A partir de diferentes procesos termoquímicos, se estudió el comportamiento del bagazo de caña panelera al someterse a condiciones de operación que propician su transformación en productos de mayor valor energético. La composición del bagazo repercute directamente en las características de los productos resultantes. Se identifica la presencia de extractos etéreos dentro de la composición del bagazo de caña panelera, lo cual influye en los ensayos experimentales realizados, y en la composición de los productos obtenidos.

La descomposición del bagazo de caña panelera en el proceso de pirólisis se da en un intervalo de temperatura entre 180 °C y 600 °C, y el estudio de ésta se ajusta a un modelo semiglobal de reacción. Cada una de estas reacciones se asocia a la descomposición de los polímeros representativos de la biomasa: celulosa, hemicelulosa y lignina. Adicionalmente, se evidencia la presencia de una cuarta reacción de descomposición atípica para esta biomasa, por lo que se asocia con la descomposición del extracto etéreo identificado en la biomasa. Las condiciones de operación como tasa de calentamiento influyen la distribución de los productos resultantes, reflejando que a mayor tasa de calentamiento se favorece la formación de producto sólido.

La gasificación con vapor de agua se ajusta a un modelo de una única contribución, por lo que un set de parámetros cinéticos se determina considerando variaciones en la temperatura de reacción y la concentración del vapor de agua en el medio de reacción. Se identifica que a mayor concentración de vapor de agua se promueven reacciones de re reformato de vapor de agua y dióxido de carbono. Por otro lado, la combustión del carbonizado de bagazo de caña refleja un mecanismo de reacción desarrollado en dos etapas, la pérdida de masa sugiere la reacción de diferentes tipos de carbonizado, por lo que se determinan dos sets de parámetros cinéticos según la contribución estudiada.

Finalmente, el proceso de gasificación de bagazo de caña panelera refleja que los procesos de pirólisis y oxidación del carbonizado se llevan a cabo bajo condiciones y temperaturas de reacción diferentes, sin embargo, el comportamiento se aproxima a los procesos estudiados de forma independiente. En la pirólisis, el vapor de agua no presenta mayor influencia sobre el proceso y los gases resultantes, en comparación con el proceso bajo una atmósfera inerte, sin embargo, en una atmósfera de reacción con oxígeno la velocidad de reacción se incrementa significativamente en relación a la evidenciada en un medio con vapor de agua.

5.2. Recomendaciones

Para ampliar el entendimiento de la descomposición térmica del bagazo de caña panelera se recomienda ampliar la caracterización de la biomasa para identificar posibles compuestos con temperatura de descomposición entre 180 °C y 250 °C.

Estudiar el proceso de gasificación del carbonizado de bagazo de caña panelera con dióxido de carbono, como agente de reacción, con el fin de identificar similitudes y/u oportunidades de mejora sobre lo identificado en la presente investigación.

Ampliar el diseño de experimentos para la evaluación de la influencia de la variación de los parámetros de operación en el proceso de gasificación de bagazo de caña panelera, teniendo en cuenta un número mayor de réplicas por cada experimento, y evaluar la mayor cantidad de tratamientos, para así identificar los parámetros con mayor influencia en el proceso y en los productos resultantes.

Anexo A: Técnicas de caracterización de biomasa

Aquí se relacionan los diferentes procedimientos y normas utilizadas en el presente proyecto para la caracterización del bagazo de caña panelera.

Análisis próximo

El análisis próximo comprende la determinación del contenido de humedad, cenizas, y material volátil. La Tabla A.1 relaciona las diferentes normas utilizadas, junto con sus respectivas descripciones. Se toman como base las normas de caracterización DIN (Deutsches Institut für Normung) para biocombustibles sólidos.

Tabla A.1: Normas de caracterización análisis próximo

Propiedad	Norma	Nombre
Humedad	DIN EN ISO 18134-3	Determinación del contenido de agua - Secado del horno - Parte 3
Cenizas	DIN EN ISO 18122	Determinación del contenido de cenizas
Material volátil	DIN EN 15148	Determinación del contenido de sustancias volátiles

El porcentaje de carbón fijo presente en la biomasa, se puede calcular por diferencia, una vez son determinados el contenido de humedad, cenizas y material volátil.

Análisis elemental

El objetivo del análisis elemental, es determinar la cantidad de carbono, hidrógeno y nitrógeno elemental presente en el bagazo de caña panelera. La norma utilizada en la determinación es la ASTM D5373, dicha técnica involucra la combustión del material bajo condiciones controladas que permiten la conversión total del mismo en cenizas y gases de combustión. El oxígeno es determinado por diferencia considerando la norma ASTM D3173.

Composición química

Al hablar de composición química, se pueden considerar diferentes análisis, entre ellos, la determinación del contenido de metales pesados, la determinación del porcentaje de celulosa, hemicelulosa y lignina, la cuantificación de extractos y proteínas, entre otros.

- Para la determinación del contenido de metales pesados, se realiza un análisis semicuantitativo que permite conocer la composición química elemental, a través de la emisión de rayos x de los elementos presentes en la muestra. Para esto, se realiza un barrido desde el Flúor hasta el Uranio, reportando los elementos detectados por el equipo y su respectiva concentración porcentual. Esta técnica se conoce como fluorescencia de rayos X.
- La determinación del contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina, no sólo permite conocer la distribución de los principales polímeros de la biomasa, sino que también, permitirá tener un acercamiento al posible mecanismo de reacción de la materia prima. Para dichas determinaciones se ejecutan los métodos FND-AOAC 2002.04, FDA-AOAC 973.18 y LIGNINA-AOAC 973.18, para celulosa, hemicelulosa y lignina respectivamente.
- Finalmente, la cuantificación de extractos y proteínas, se realiza con el fin de identificar compuestos con temperaturas de degradación bajas (200 °C aprox.) que pueden llegar a influir en las curvas de descomposición de la materia prima estudiada. Para la determinación del contenido de proteína y extracto etéreo se ejecuta el método AOAC 990.03 y AOAC 920.39 respectivamente.

Poder calorífico

El poder calorífico es una de las propiedades más relevantes en el estudio de los procesos de transformación termoquímica, la determinación involucra la combustión de la muestra sólida en una bomba calorimétrica bajo condiciones controladas, teniendo en cuenta el aumento de temperatura y la capacidad efectiva de la bomba calorimétrica. La norma empleada para la determinación del poder calorífico en la biomasa es la DIN EN 14918 y la determinación se realizó en el Laboratorio de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Colombia.

Por otro lado, para la determinación del poder calorífico superior de los gases producidos en el proceso de gasificación, se tienen en cuenta los valores del poder calorífico superior de cada componente, éstos se toman de la norma DIN 51857.

Densidad

Para la determinación de la densidad del gas producido, se tienen en cuenta los valores de densidad para cada componente (ρ_i) relacionados en la Tabla A.2.

Tabla A.2: Densidad a condiciones normales de presión y temperatura ($p= 1$ bar, $T=273,15$ K) para los principales componentes del gas de síntesis producto de la gasificación de biomasa.

Gas	H₂	CO	CO₂	CH₄
$\rho / \text{kg/Nm}^3$	0,0899	1,2506	1,9767	0,7175

Anexo B: Descripción del sistema de reacción termoquímico

En este anexo se presenta la descripción detallada de las 4 partes que conforman el sistema de reacción termoquímico: Sistema de preparación y alimentación del agente de reacción, sistema de transformación de la muestra, sistema de análisis de los gases producidos, y sistema de recolección y almacenamiento de datos. Todas las referencias que se hace a las partes o equipos del sistema de reacción, involucra la numeración de la Figura 2-1.

Sistema de preparación y alimentación del agente de reacción

La adecuación del equipo de termogravimetría permite la ejecución de experimentos en atmósfera inerte con gas de arrastre nitrógeno, y en atmósferas reactantes con oxígeno o vapor de agua. El sistema cuenta con tres líneas de alimentación de gases: nitrógeno grado 5, oxígeno al 99,6 % y vapor de agua a temperatura de saturación.

Para la alimentación de nitrógeno se dispone de un cilindro del gas (2) conectado a su respectiva unidad de regulación de presión y flujo (V4). Dicho flujo se divide en dos líneas de alimentación al reactor; la primera está regulada por un controlador de flujo másico (CMF1) marca Cole-Parmer 16 series EW32907 con capacidad de 0 a 1 L/min, dicha alimentación entra por la tapa superior del reactor. Por otro lado, la segunda alimentación está regulada por un controlador del mismo tipo (CMF2) con capacidad de 0 a 5 L/min, y su entrada al reactor se da por la parte lateral de éste. Para alimentar el reactor con nitrógeno como gas de arrastre, permanecen abiertas las válvulas V4, V5, V6 y V8 únicamente.

El suministro de oxígeno al sistema se da de forma similar al de nitrógeno, partiendo del cilindro del gas (1) junto con su unidad de regulación de presión y flujo (V1). Posteriormente, la cantidad suministrada se establece en el controlador de flujo másico (CMF3) de la marca Cole-Parmer, con número de referencia YV-32935-12 y capacidad de regulación de 0 a 5 L/min. Esta línea está conectada a la alimentación lateral del reactor, donde se da el punto de mezcla con el nitrógeno. Para alimentar el reactor con mezclas de nitrógeno y oxígeno, las válvulas que permanecen abiertas son V1, V2, V3, V4, V5, V6 y V8.

Finalmente, para la generación de las mezclas con vapor de agua, ésta se alimenta en forma líquida desde su depósito (13) con una bomba de diafragma autocebante (B1) marca Grundfos X Alldos hacia el evaporador (11) que se encuentra a una temperatura aproximada de 250

°C (6). El evaporador cuenta con una resistencia eléctrica de 250 W. Una vez el cambio de fase ocurre, el vapor de agua se envía a un recipiente sumergido en un baño termostático (12) marca Thermo Scientific SC 100, equipado con una resistencia eléctrica de 1320 W. El baño termostático se programa a la temperatura de saturación del agua en la mezcla, lo cual garantiza el flujo de vapor suministrado al sistema. Una vez el vapor sale del recipiente, se direcciona nuevamente al evaporador que se encuentra a una temperatura (7) mayor a la de saturación, esto con el fin de garantizar que la cantidad de agua requerida en la mezcla se mantenga y no haya procesos de condensación a lo largo de la línea. Adicionalmente, y con el fin de evitar procesos de condensación, la tubería que transporta el vapor saturado hacia el reactor, está acompañada de una resistencia eléctrica (3) con aislamiento de lana cerámica. El principio detallado de funcionamiento para el saturador se describe en [29]. Las válvulas que deben permanecer abiertas para el suministro de mezclas de nitrógeno con vapor de agua son: V4, V5, V6, V7, V10 y V11.

Sistema de procesamiento de la muestra

Este sistema permite el calentamiento de la muestra, así como también, la medición de la masa y la temperatura en tiempo real. Se cuenta con un reactor vertical de vidrio de cuarzo (9), dispuesto dentro de un horno eléctrico (10) que posee una resistencia de 4400 W. El controlador de temperatura (CT/TC2) marca Watlow EZ Zone PM4, permite programar rampas de temperatura con diferentes tasas de calentamiento, donde se establecen valores de temperatura y tiempos de permanencia en dichas temperaturas.

Para la medición de la masa, se cuenta con una balanza analítica (8) marca Ohaus Adventurer PA214 de precisión 0,1 mg, de la cual se suspende la masa por medio de una cadena metálica. Ésta sujeta a su vez el soporte (26) del crisol (27) donde está contenida la muestra (Ver detalle de la figura 2-1). Por otro lado, la medición de temperatura se realiza en dos puntos: el primero corresponde a la superficie del horno (19), y el controlador CT (25) utiliza este valor para el control respecto a la temperatura establecida. El segundo punto de medición corresponde a la temperatura de la muestra, ésta es monitoreada por medio de un termopar ubicado entre el soporte del crisol y la muestra (28). Ambos termopares son tipo K considerando las temperaturas alcanzadas.

Sistema de preparación y análisis de gases

La evacuación de los gases ocurre por la parte inferior del reactor. En la mezcla gaseosa se consideran tanto el gas de arrastre (N_2), como los gases condensables y no condensables generados. A la salida del reactor se ubica el sistema de preparación de los gases. Éste consiste en un condensador helicoidal (14) que opera con agua a 4 °C alimentada con una bomba sumergible (B2) marca SUNSUN con caudal de trabajo de 1 m³/h. Una vez la mezcla gaseosa es enfriada en el condensador, los volátiles condensables se recolectan en un matraz de condensación (16) con desprendimiento lateral por donde los volátiles no condensables son succionados por una bomba de diafragma (B3) marca KNF - N 86 KNP ubicada después del

conjunto de analizadores de gases. Con el fin de purificar la mezcla antes de que ingrese al sistema de análisis de gases, ésta atraviesa un conjunto de filtros, el primero se equipa con lana de vidrio (17), el segundo se utiliza como filtro de seguridad y se equipa con lana de cuarzo (18) para así garantizar que los gases se encuentren libres de alquitrans.

Después del acondicionamiento de los gases, la mezcla ingresa al conjunto de analizadores conectados en serie, que permiten la medición en continuo de la fracción volumétrica de CO, CO₂, H₂, CH₄, y O₂ en la mezcla. Para la medición de CO y CO₂ se utiliza un analizador (21) marca Emerson X-Stream X2GC Ref. IR-TCD, con rango de medición 0,5 - 12 vol.-% y 0,5 - 5 vol.-%, respectivamente. De igual forma, la fracción volumétrica de H₂ y CH₄ se mide con un analizador (20) marca Emerson X-Stream X2GC Ref. IR-TCD con rango de medición 0 - 2 vol.-% y 0 - 1 vol.-%, respectivamente. Por último y con el fin de asegurar la atmósfera en ausencia de oxígeno, un analizador (22) de la marca Emerson X-Stream Ref. X2GC - EO2 con rango de medición entre 0 y 25 vol.-%, se encuentra ubicado al finalizar la línea.

A fin de regular el caudal que atraviesa los analizadores de gases, dos rotámetros se ubican paralelamente de tal forma que (R1) regula la cantidad de gas que pasa por los analizadores, mientras que el exceso se direcciona por (R2). Al finalizar, el caudal de gas se mide con un rotámetro de tambor Ritter TG3 (29) y los gases son liberados por medio de una chimenea fuera del laboratorio.

Sistema de recolección y almacenamiento de datos

Por medio de un módulo de adquisición de datos Agilent referencia 34970A (15), se adquiere las señales de: caudal (29), temperatura del horno (19), temperatura de la muestra (28) y fracción volumétrica de los gases (20, 21 y 22). Para esto se utiliza una interfaz de comunicación desarrollada en Labview que exporta la información con una tasa de muestreo de 3 segundos. La señal proveniente de la balanza analítica (P) se lleva directamente a dicha interfaz por medio de un puerto RS-232.

Anexo C: Pruebas preliminares a la ejecución experimental del estudio cinético

Cinética de la pirólisis de bagazo de caña panelera

La Tabla C.3 lista las pruebas preliminares realizadas en esta etapa.

Tabla C.3: Pruebas preliminares para el estudio de la cinética de pirólisis de bagazo de caña panelera

Determinación del tiempo de secado				
Número de experimento	Tamaño de muestra (g)	Flujo de N ₂ (L/min)	Diámetro de partícula (mm)	Tasa de calentamiento (°C/min)
P-P-TS-001	1	1,4	0,5 - 1	5
Variación del tamaño de muestra				
Número de experimento	Tamaño de muestra (g)	Flujo de N ₂ (L/min)	Diámetro de partícula (mm)	Tasa de calentamiento (°C/min)
P-P-TM-001	0,5			
P-P-TM-002	1	1,4	0,5 - 1	5
P-P-TM-003	2			
Variación del tamaño de partícula				
Número de experimento	Diámetro de partícula (mm)	Flujo de N ₂ (L/min)	Tamaño de muestra (g)	Tasa de calentamiento (°C/min)
P-P-DP-001	2			
P-P-DP-002	1	1,4	1	5
P-P-DP-003	0,5			

La primera de éstas correspondió a la determinación del tiempo de secado de la materia prima. Para llevar a cabo el estudio cinético de la pirólisis, es importante asegurar que el bagazo esté completamente seco, antes de dar inicio al programa de calentamiento. Dado lo anterior, la muestra se lleva a una temperatura de 105 °C y se mantiene a estas condiciones por un periodo de 3 horas. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura C.1.

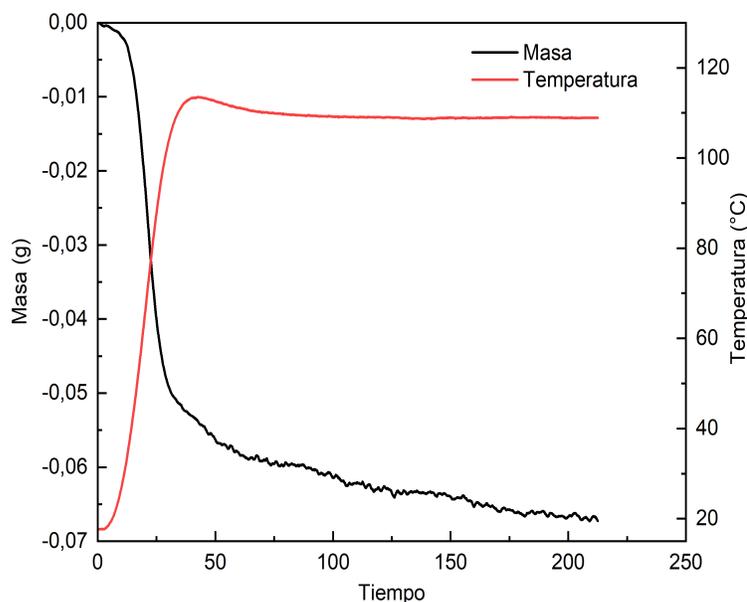


Figura C.1: Curva de secado para el bagazo de caña panelera. $m = 1g$, $D_P \leq 1mm$, $\Phi_V = 1,4 \text{ L/min}$, $\kappa = 5 \text{ }^\circ\text{C/min}$ y $T_f = 105 \text{ }^\circ\text{C}$.

Se evidencia que a partir del minuto 175 de la corrida no se registra cambio significativo en la señal de la masa, por lo cual, se establece un tiempo de secado dos horas para las corridas experimentales. Una vez el tiempo de secado es determinado, se establece la ruta de calentamiento tanto para las pruebas preliminares como para el plan experimental de la siguiente manera: a una tasa de 7 °C/min la muestra es llevada hasta 105 °C donde permanece por un periodo de 2 horas, posteriormente y según la tasa de calentamiento establecida (κ) el calentamiento se lleva a cabo hasta una temperatura de 950 °C donde se mantiene por 30 minutos para lograr la estabilización del sistema (Figura C.2). Todas las pruebas ejecutadas para el estudio de la pirólisis de bagazo de caña panelera se llevaron a cabo en una atmósfera de nitrógeno grado 5.

Variación del tamaño de muestra

El tamaño de muestra está directamente relacionado con la altura del lecho que alcanza el material en el crisol, por lo que en esta serie de experimentos se busca evaluar la influencia de los fenómenos de transporte en la cama del material sobre la velocidad de reacción. Se ejecutaron 3 experimentos con diferentes tamaños de muestra: 0,5g, 1g y 2g, lo que equivale a 0,6cm, 1cm y 2cm de altura de lecho respectivamente. En la figura C.3 se muestran los

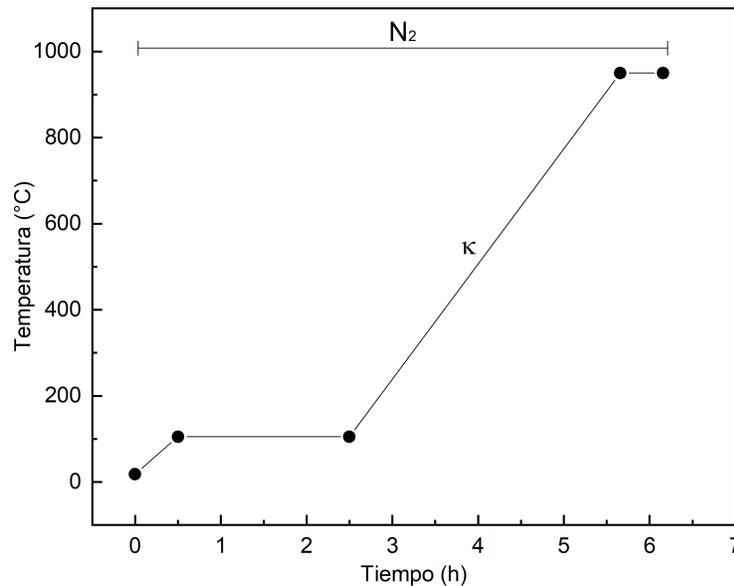


Figura C.2: Ruta de calentamiento para experimentos de la pirólisis de bagazo de caña panelera, en atmósfera inerte. $\Phi_V = 1,4 \text{ L/min}$, $T_f = 950 \text{ °C}$.

resultados obtenidos.

Para la curva de descomposición másica (a) se puede decir que la influencia de la altura del lecho es irrelevante a temperaturas menores a 350 °C , ya que el comportamiento tiende a ser el mismo. Sin embargo, a temperaturas mayores a los 400 °C el efecto de ésta se evidencia en la formación del carbonizado. Para los experimentos P-P-VTM-001 y P-P-VTM-003 hay una diferencia del 38 % y 27 % en la formación del residuo sólido respecto al experimento P-P-VTM-002.

En cuanto a la curva de la derivada de la pérdida de masa, se evidencia un desplazamiento de la misma a medida de que la altura del lecho disminuye, es decir, que a medida que disminuye la altura del lecho del material el proceso se da a temperaturas mayores.

Variación del diámetro de partícula

Al igual que en la variación del tamaño de la muestra, con la variación del diámetro de partícula se busca identificar la presencia de fenómenos de transporte en el interior de la partícula que puedan llegar a influir en la velocidad de reacción. Se realizan experimentos con 3 diámetros de partícula diferentes: $D_p < 0,5 \text{ mm}$; $0,5 \text{ mm} \leq D_p \leq 1 \text{ mm}$ y $1 \text{ mm} \leq D_p \leq 2 \text{ mm}$. La Figura C.4 muestra las curvas obtenidas para la pérdida de masa (a) y su derivada (b) en función de la temperatura.

De forma general las curvas obtenidas muestran un comportamiento muy similar, sin embargo, para la gráfica de la pérdida de masa en función de la temperatura (a) se observa

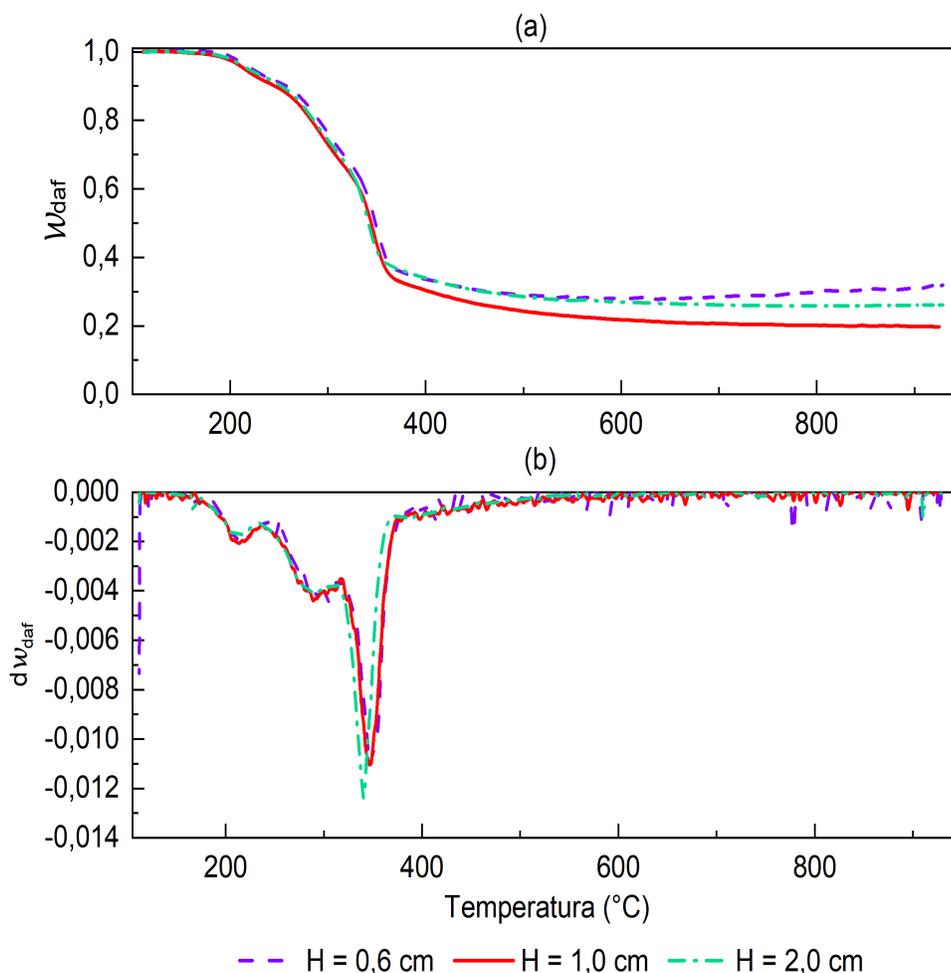


Figura C.3: Pérdida de masa (a) y derivada de la pérdida de masa (b) en función de la temperatura, para experimentos con diferentes alturas de lecho. $\kappa = 5$ °C/min, $D_p = 0,5\text{mm} - 1\text{mm}$, $\Phi_V = 1,4$ L/min, $T_f = 950$ °C.

un ligero desplazamiento de la curva hasta los 320 °C aproximadamente, a medida que aumenta el tamaño de partícula, posteriormente y a medida que aumenta la temperatura, el comportamiento de la curva para el diámetro de partícula mayor cambia, generándose un entrecruzamiento entre las curvas. Éste fenómeno se puede atribuir a reacciones secundarias presentadas en el interior de la partícula debido al tamaño de la misma, afectando así la cantidad de carbonizado generado.

Por otro lado, en la derivada de la pérdida de masa (b) la diferencia entre las curvas más evidente, ya que a mayor diámetro de partícula mayor es la longitud de los picos registrados. Esto se puede relacionar con la velocidad de reacción de cada una de las reacciones presentadas en el proceso, donde a menor diámetro de partícula mayor será la velocidad de reacción y así mismo menor la longitud del pico.

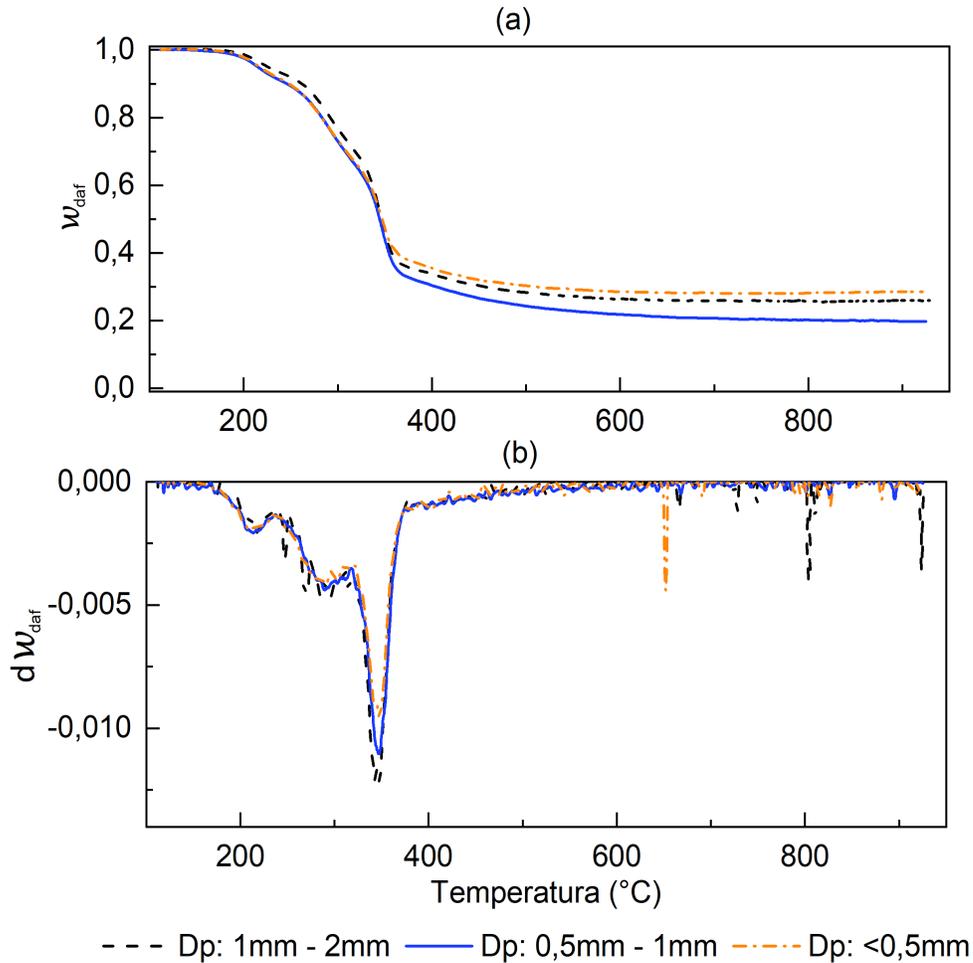


Figura C.4: Pérdida de masa (a) y derivada de la pérdida de masa (b) en función de la temperatura, para experimentos con diferentes diámetros de partícula. $\kappa = 5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, $m = 1\text{g}$, $\Phi_V = 1,4 \text{ L}/\text{min}$, $T_f = 950 \text{ }^\circ\text{C}$.

Cinética de la gasificación de carbonizado de bagazo de caña panelera

Como complemento a la calibración del flujo de vapor de agua, se llevó a cabo la calibración del regulador de oxígeno (CMF 3) con ayuda del rotámetro de tambor (29), esto con el fin de asegurar la cantidad de oxígeno suministrada al sistema. La curva de calibración se muestra en la Figura C.5.

Una vez se obtiene la curva de calibración del regulador de flujo másico del oxígeno, cada vez que se requiera establecer una nueva cantidad a regular, se corrige el valor según la curva de calibración.

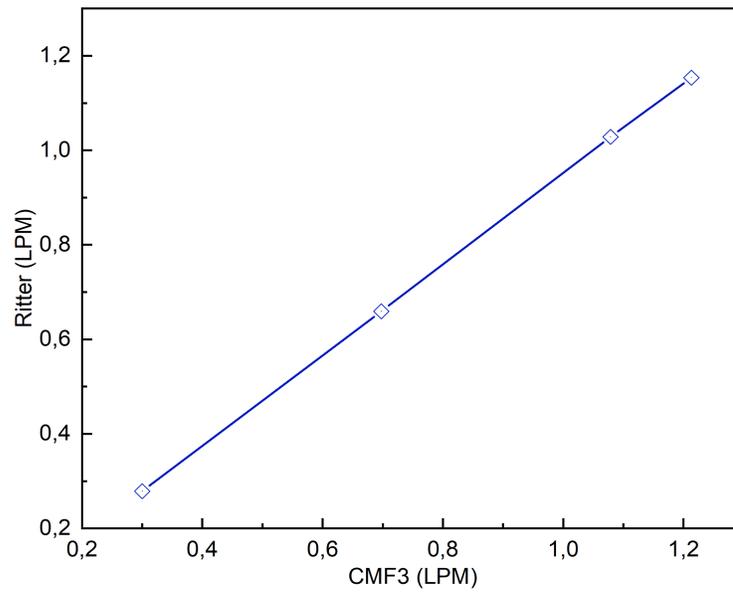


Figura C.5: Curva de calibración para regulador de flujo marca Cole-parmer, con número de referencia YV-32935-12 y capacidad de regulación de 0 a 5 L/min.

Anexo D: Curvas de ajuste para cinéticas de reacción

En el anexo D se comparan los resultados experimentales y los resultados calculados. Para esto, se relacionan las diferentes curvas experimentales y las curvas obtenidas con los modelos planteados según la etapa de experimentación.

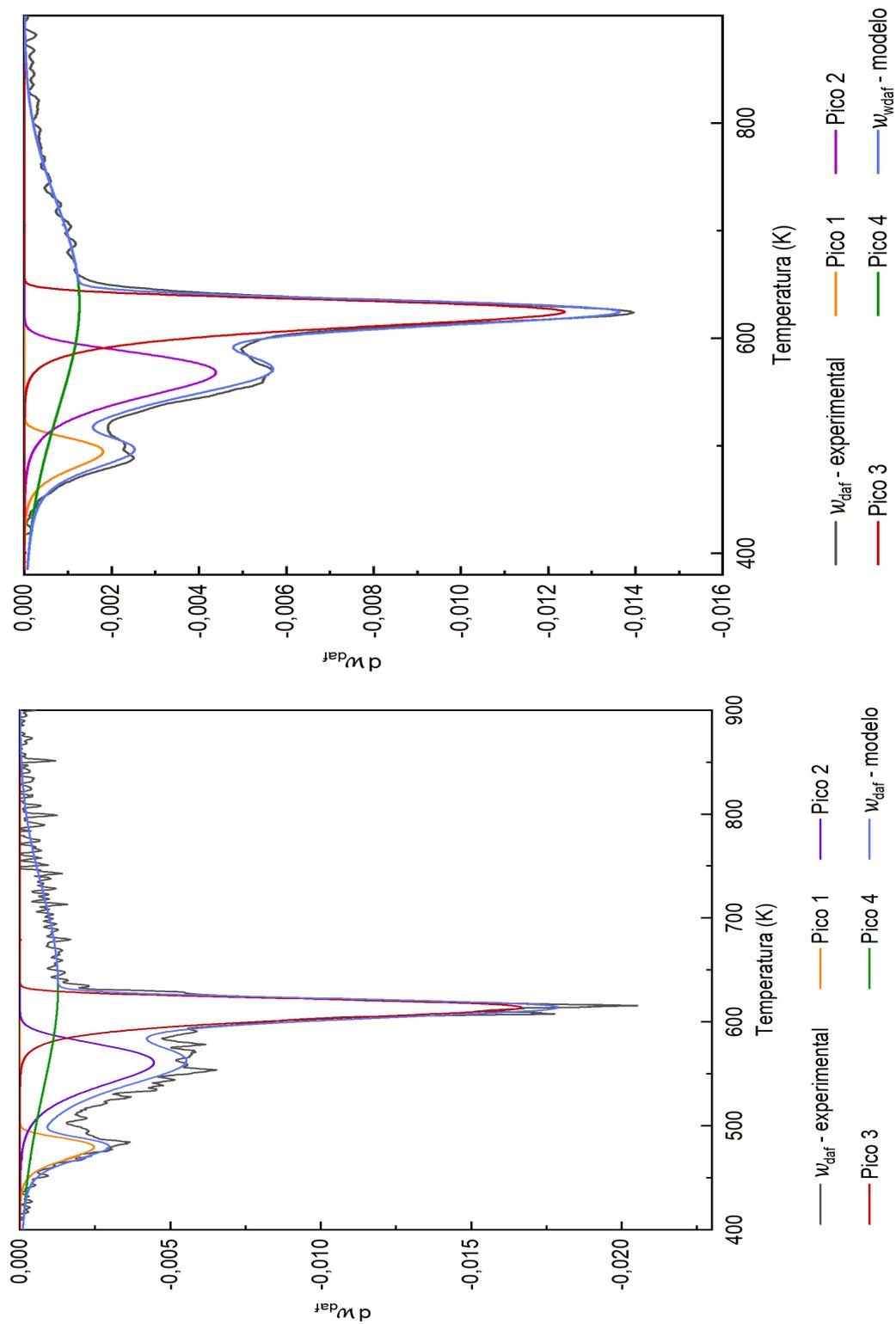


Figura D.1: Curva experimental y curvas del modelo empleado para pirólisis de bagazo de caña panelera a diferentes condiciones (a) $\kappa = 3^\circ\text{C}/\text{min}$ y (b) $\kappa = 7^\circ\text{C}/\text{min}$. Condiciones constantes para los experimentos: $m = 1\text{g}$, $D_p = 0,5 - 1\text{ mm}$, $\Phi_V = 1,4\text{ L}/\text{min}$, $T_f = 950^\circ\text{C}$.

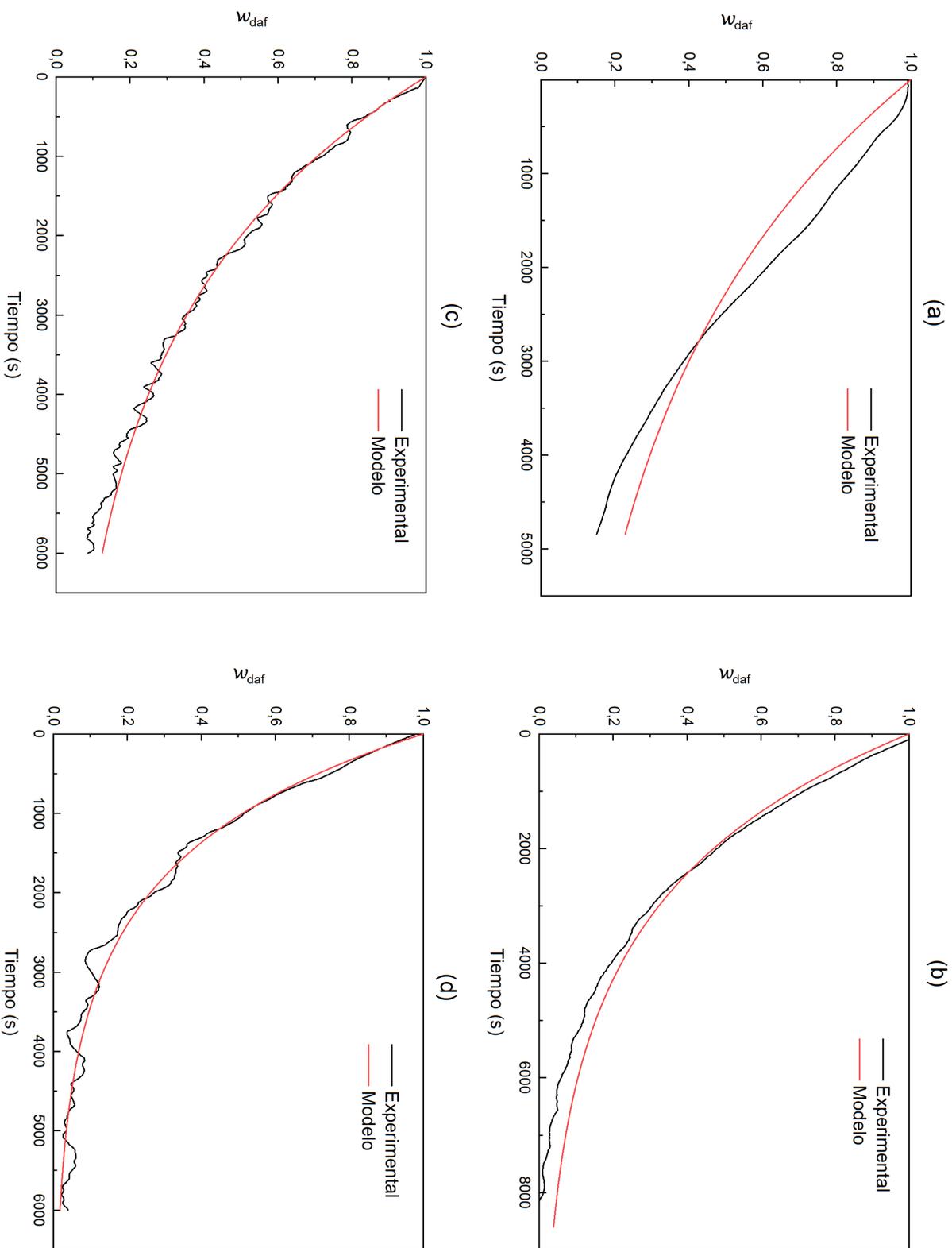


Figura D.2: Curva experimental y curva del modelo empleado para gasificación con vapor de agua a diferentes condiciones (a) $T_g = 850\text{ }^\circ\text{C}$ y $Cag = 50\%$, (b) $T_g = 800\text{ }^\circ\text{C}$ y $Cag = 30\%$, (c) $T_g = 850\text{ }^\circ\text{C}$ y $Cag = 50\%$ y (d) $T_g = 900\text{ }^\circ\text{C}$ y $Cag = 50\%$. Condiciones constantes para los experimentos: $\Phi_V = 1,4\text{ L/min}$, $\kappa = 5\text{ }^\circ\text{C/min}$, $D_p = 0,5 - 1\text{ mm}$.

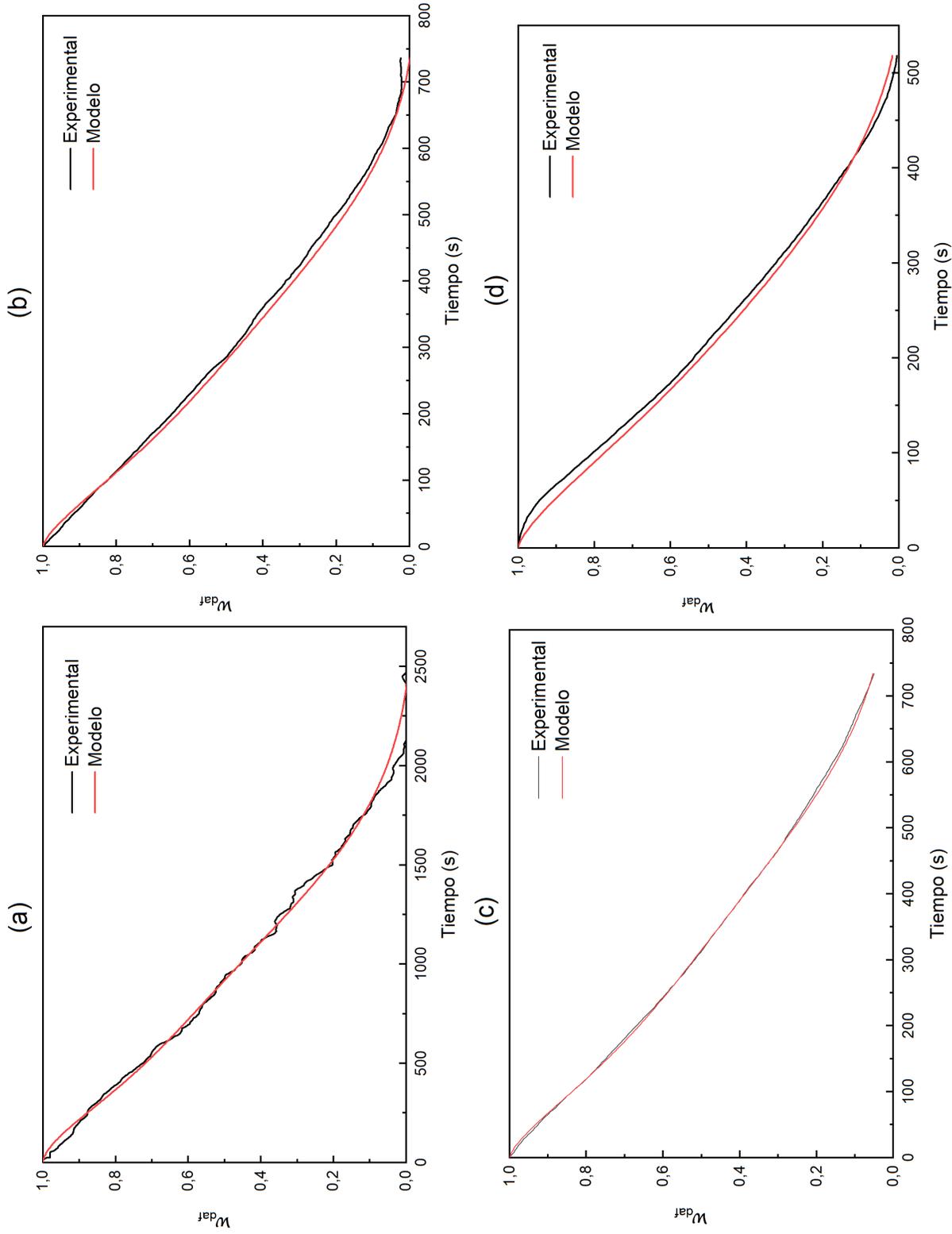


Figura D.3: Curva experimental y curva del modelo empleado para combustión de carbonizado de bagazo de caña panelera a diferentes condiciones (a) $T_g = 750$ °C y $C_{ag} = 10$ %, (b) $T_g = 750$ °C y $C_{ag} = 15$ %, (c) $T_g = 700$ °C y $C_{ag} = 22.3$ % y (d) $T_g = 700$ °C y $C_{ag} = 22.3$ %. Condiciones constantes para los experimentos: $\Phi_V = 1.4$ L/min, $\kappa = 5$ °C/min, $D_p = 0.5 - 1$ mm,

Bibliografía

- [1] AGRAWAL, R.: Kinetics of reactions involved in pyrolysis of cellulose I. The three reaction model. En: *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 66 (1988), jun, Nr. 3, p. 403–412. – ISSN 00084034
- [2] ALVES, S. ; FIGUEIREDO, J.: A model for pyrolysis of wet wood. En: *Chemical Engineering Science* 44 (1989), Nr. 12, p. 2861–2869. – ISSN 00092509
- [3] ANTAL, M. ; VARHEGYI, G.: Cellulose Pyrolysis Kinetics: The Current State of Knowledge. En: *Industrial Engineering Chemistry Research* 34 (1995), mar, Nr. 3, p. 703–717. – ISSN 0888–5885
- [4] ANUKAM, A. ; MAMPHWELI, S. ; REDDY, P. ; MEYER, E. ; OKOH, O.: Pre-processing of sugarcane bagasse for gasification in a downdraft biomass gasifier system: A comprehensive review. En: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 66 (2016), dec, p. 775–801. – ISSN 13640321
- [5] ARAGONEZ, M. *Análisis Termogravimétrico de la Pirólisis de Biosólidos de la Planta de Tratamiento de Agua Residual El Salitre*. 2015
- [6] BANCOLOMBIA. *Guía completa: el cultivo de caña de azúcar*. 2018
- [7] BASU, P.: *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction*. Elsevier, 2013. – 1–530 p.. – ISBN 9780123964885
- [8] BHATIA, S. ; PERLMUTTER, D.: A random pore model for fluid-solid reactions: I. Isothermal, kinetic control. En: *AIChE Journal* 26 (1980), may, Nr. 3, p. 379–386. – ISSN 0001–1541
- [9] BRADBURY, A. ; SAKAI, Y. ; SHAFIZADEH, F.: A kinetic model for pyrolysis of cellulose. En: *Journal of Applied Polymer Science* 23 (1979), jun, Nr. 11, p. 3271–3280. – ISSN 00218995
- [10] CABRERA, G. ; MADRIÑAN, S. ; MUÑOZ, D.: Caracterización del gas de síntesis obtenido a partir de algarrobo y bagazo de caña. En: *Biotecnología en el Sector agropecuario* 10 (2012), Nr. 1, p. 166 –172
- [11] CHAN, W.. ; KELBON, M. ; KRIEGER, B.: Modelling and experimental verification of physical and chemical processes during pyrolysis of a large biomass particle. En: *Fuel* 64 (1985), nov, Nr. 11, p. 1505–1513. – ISSN 00162361

- [12] COLLARD, F. X. ; BLIN, J.: A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. En: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 38 (2014), oct, p. 594–608. – ISSN 13640321
- [13] DE, A. ; AGARWAL, A. ; MOHOLKAR, V. ; THALLADA, B.: *Coal and Biomass Gasification*. 2018 (January). – 524 p.. – ISBN 978–981–10–7334–2
- [14] DEPARTAMENTO ADMINISTRATIVO NACIONAL DE ESTADÍSTICA (DANE): Particularidades del cultivo de la caña panelera. 2018 (57). – Informe de Investigación
- [15] DEPARTAMENTO ADMINISTRATIVO NACIONAL DE ESTADÍSTICA (DANE). *Encuesta Nacional Agropecuaria - ENA*. 2020
- [16] DIGNIDAD AGROPECUARIA COLOMBIANA. *Producción panelera nacional, debe protegerse*. 2018
- [17] DUNGANI, R. ; ADITIAWATI, P. ; ISLAM, M. ; SRI APRILIA, N. ; HARTATI, S. ; SULAEMAN, A. ; SUMARDI, I. ; KARLIATI, T. ; YUNIARTI, K. ; SUSTRISNO: Evaluation of the effects of decay and weathering in cellulose-reinforced fiber composites. En: *Durability and Life Prediction in Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites*. Elsevier, 2019. – ISBN 9780081022900, p. 173–210
- [18] EDREIS, M.A. ; LUO, G. ; YAO, H.: Investigations of the structure and thermal kinetic analysis of sugarcane bagasse char during non-isothermal CO₂ gasification. En: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 107 (2014), p. 107–115. – ISSN 01652370
- [19] ERLICH, C. ; ÖHMAN, M. ; BJÖRNBOM, E. ; FRANSSON, T. H.: Thermochemical characteristics of sugar cane bagasse pellets. En: *Fuel* 84 (2005), Nr. 5, p. 569–575. – ISSN 00162361
- [20] ESQUIVEL, L. ; ARENAS, J.: Análisis externo en el sector panelero. En: *Temas y reflexiones* 5 (2016), p. 54–64
- [21] FALEEVA, Yu M. ; KRYSANOVA, K. O. ; KRYLOVA, A. Y. ; ZAICHENKO, V. M.: Two-stage pyrolytic conversion of raw and pretreated bagasse into synthesis gas. En: *Journal of Physics: Conference Series* 1556 (2020), may, Nr. 1, p. 012018. – ISSN 1742–6588
- [22] FEDEPANELA, Invima;: ABC de la Panela. 2009. – Informe de Investigación. – 1–24 p.
- [23] FERMOSE, J. ; GIL, M. V. ; PEVIDA, C. ; PIS, J. J. ; RUBIERA, F. *Kinetic models comparison for non-isothermal steam gasification of coal-biomass blend chars*. 2010
- [24] FONT, R. ; MARCILLA, A. ; VERDU, E. ; DEVESA, J.: Kinetics of the pyrolysis of almond shells and almond shells impregnated with cobalt dichloride in a fluidized bed reactor and in a pyroprobe 100. En: *Industrial Engineering Chemistry Research* 29 (1990), sep, Nr. 9, p. 1846–1855. – ISSN 0888–5885

- [25] FREITAS, J. ; BILATTO, S. ; SQUINCA, P. ; PINTO, A. ; BRONDI, M. ; BONDANCIA, T. ; BATISTA, G. ; KLAIC, R. ; FARINAS, C.: Sugarcane biorefineries: potential opportunities towards shifting from wastes to products. En: *Industrial Crops and Products* 172 (2021), nov, p. 114057. – ISSN 09266690
- [26] GARCIA-PÉREZ, M ; CHAALA, A. ; YANG, J. ; ROY, C.: Co-pyrolysis of sugarcane bagasse with petroleum residue. Part I: thermogravimetric analysis. En: *Fuel* 80 (2001), jul, Nr. 9, p. 1245–1258
- [27] GROENEVELD, M. ; VAN SWAAIJ, W.P.M.: 39 Gasification of char particles with CO₂ AND H₂O. En: *Chemical Engineering Science* 35 (1980), Nr. 1-2, p. 307–313. – ISSN 00092509
- [28] GRONLI, M. ; VÁRHEGYI, G. ; DI BLASI, C.: Thermogravimetric Analysis and Devolatilization Kinetics of Wood. En: *Industrial Engineering Chemistry Research* 41 (2002), aug, Nr. 17, p. 4201–4208. – ISSN 0888–5885
- [29] GÓMEZ, A. ; KLOSE, W. ; RINCÓN, S.: *Pirólisis de biomasa*. Kassel : Kassel University Press, 2008. – 1–114 p.. – ISBN 9783899584578
- [30] HARRIPERSADTH, C. ; MUSONGE, P. ; MAKARFI ISA, Y. ; GARCÍA, M. ; SAYAGO, A.: The application of eggshells and sugarcane bagasse as potential biomaterials in the removal of heavy metals from aqueous solutions. En: *South African Journal of Chemical Engineering* 34 (2020), oct, Nr. February, p. 142–150. – ISSN 10269185
- [31] HEIDENREICH, S. ; MÜLLER, M. ; FOSCOLO, P.: Fundamental Concepts in Biomass Gasification. En: *Advanced Biomass Gasification*. Elsevier, 2016. – ISBN 9780128042960, p. 4–10
- [32] KHATAMI, R. ; STIVERS, C. ; JOSHI, K. ; LEVENDIS, Y. A. ; SAROFIM, A. F.: Combustion behavior of single particles from three different coal ranks and from sugar cane bagasse in O₂/N₂ and O₂/CO₂ atmospheres. En: *Combustion and Flame* 159 (2012), mar, Nr. 3, p. 1253–1271
- [33] KHATRI, P. ; PANDIT, A.: Systematic review of life cycle assessments applied to sugarcane bagasse utilization alternatives. En: *Biomass and Bioenergy* 158 (2022), mar, Nr. November, p. 106365. – ISSN 09619534
- [34] KLOSE, W. ; RINCON, S. ; GOMEZ, A.: *Procesos de transporte de biomasa y carbonizados en hornos rotatorios*. 2016. – 132 p.
- [35] KOUFOPANOS, C. ; LUCCHESI, A. ; MASCHIO, G.: Kinetic modelling of the pyrolysis of biomass and biomass components. En: *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 67 (1989), feb, Nr. 1, p. 75–84
- [36] LIU, L. ; HUANG, Y. ; CAO, J. ; LIU, C. ; DONG, L. ; XU, L. ; ZHA, J.: Experimental study of biomass gasification with oxygen-enriched air in fluidized bed gasifier. En: *Science of The Total Environment* 626 (2018), jun, p. 423–433. – ISSN 00489697

- [37] MAHMUD, A. ; ANANNYA, F.: Sugarcane bagasse - A source of cellulosic fiber for diverse applications. En: *Heliyon* 7 (2021), oct, Nr. August, p. e07771. – ISSN 24058440
- [38] MENDOZA, L.: *Pirólisis de biosólidos en horno rotatorio*, Universidad Nacional de Colombia, Doctoral en ingeniería - Ingeniería mecánica y mecatrónica, 2016. – 1–217 p.
- [39] MISHRA, G. ; KUMAR, J. ; BHASKAR, T.: Kinetic studies on the pyrolysis of pinewood. En: *Bioresource Technology* 182 (2015), apr, p. 282–288. – ISSN 09608524
- [40] MUNIR, S. ; DAOOD, S. S. ; NIMMO, W. ; CUNLIFFE, A. M. ; GIBBS, B. M.: Thermal analysis and devolatilization kinetics of cotton stalk, sugar cane bagasse and shea meal under nitrogen and air atmospheres. En: *Bioresource Technology* 100 (2009), Nr. 3, p. 1413–1418. – ISSN 09608524
- [41] NOVA SCIENCE PUBLISHERS: NOVA, 2009. – 1–474 p.. – ISBN 978–1–61122–683–6
- [42] OSORIO, G.: Manual técnico: Buenas prácticas agrícolas -BPA- y buenas prácticas de manufactura -BPM- en la producción de caña y panela / CORPOICA, FAO and MANA. Medellín : CTP Print Ltda., 2007. – Informe de Investigación. – 202 p.. – ISBN 9789253059102
- [43] PAPARI, S. ; HAWBOLDT, K.: A review on the pyrolysis of woody biomass to bio-oil: Focus on kinetic models. En: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 52 (2015), dec, p. 1580–1595. – ISSN 13640321
- [44] POWERMAX. *Biomass Gasifier*
- [45] RABELO, S. ; CARVALHO DA COSTA, A. ; VAZ ROSSEL, C.: Industrial Waste Recovery. En: *Sugarcane*. Elsevier, 2015. – ISBN 9780128022399, p. 365–381
- [46] RADMANESH, R ; COURBARIAUX, Y ; CHAOUKI, J ; GUY, C: A unified lumped approach in kinetic modeling of biomass pyrolysis. En: *Fuel* 85 (2006), jun, Nr. 9, p. 1211–1220. – ISSN 00162361
- [47] RAJISHA, K.R. ; DEEPA, B. ; POTHAN, L.A. ; THOMAS, S.: *Thermomechanical and spectroscopic characterization of natural fibre composites*. Elsevier, 2011. – 241–274 p.
- [48] RAMIAH, M. V.: Thermogravimetric and differential thermal analysis of cellulose, hemicellulose, and lignin. En: *Journal of Applied Polymer Science* 14 (1970), may, Nr. 5, p. 1323–1337. – ISSN 00218995
- [49] RINCON, S. ; GOMEZ, A.: Pyrolysis of agroindustrial biomass residues. En: *Biomass* (2008), Nr. June, p. 2–6
- [50] RINCÓN, S. ; GÓMEZ, A. ; KLOSE, W.: *Gasificación de biomasa residual de procesamiento agroindustrial*. Kassel : Kassel University Press, 2011. – 1–113 p.. – ISBN 9783899589504

- [51] RODRÍGUEZ, C.: *Análisis termogravimétrico del bagazo de la caña de azúcar y de la cascarilla de café para la estimación de las constantes cinéticas en los procesos de gasificación*, Universidad de los Andes, Tesis de Grado, 2009. – 1–49 p.
- [52] SALINAS, C. ; PU, Y. ; LOU, C. ; DOS SANTOS, D.: Experiments for combustion temperature measurements in a sugarcane bagasse large-scale boiler furnace. En: *Applied Thermal Engineering* 175 (2020), Nr. April, p. 115433. – ISSN 13594311
- [53] SANTOS, D. ; BOUTROS, B. ; RIVALDI, J. ; CONVERTI, A. ; SILVA, S.: Use of sugarcane bagasse as biomaterial for cell immobilization for xylitol production. En: *Journal of Food Engineering* 86 (2008), jun, Nr. April, p. 542–548. – ISSN 02608774
- [54] SHAFIZADEH, F. ; CHIN, P.: Thermal Deterioration of Wood. 1977, p. 57–81
- [55] SHARMA, P. ; GUPTA, B. ; PANDEY, M. ; SINGH, K. ; BAREGAR, P.: Downdraft biomass gasification: A review on concepts, designs analysis, modelling and recent advances. En: *Materials Today: Proceedings* 46 (2021), p. 5333–5341. – ISSN 22147853
- [56] SHUKLA, A. ; KUMAR, S.: A comparative study of sugarcane bagasse gasification and direct combustion. En: *International Journal of Applied Engineering Research* 12 (2017), Nr. 24, p. 14739–14745. – ISSN 09739769
- [57] SPEIGHT, J.: Gasifier Types. En: *Gasification of Unconventional Feedstocks*. Elsevier, 2014, p. 54–90
- [58] SUÁREZ COLLAZOS, Laura J. *Pirólisis del bagazo de caña panelera para la producción de combustibles líquidos*. 2015
- [59] SZEKELY, J. ; EVANS, J. W.: A structural model for gas-solid reactions with a moving boundary. En: *Chemical Engineering Science* 25 (1970), Nr. 6, p. 1091–1107. – ISSN 00092509
- [60] VARHEGYI, G. ; ANTAL, M. ; SZEKELY, T. ; SZABO, P.: Kinetics of the Thermal Decomposition of Cellulose, Hemicellulose, and Sugar Cane Bagasse. En: *Energy and Fuels* 3 (1989), Nr. 3, p. 329–335. – ISSN 15205029
- [61] VAZ, S: Sugarcane-Biorefinery. En: *Advances in biochemical engineering / biotechnology* 166 (2017), p. 125–136
- [62] VELÁSQUEZ, H. ; JANNA, F. ; SANTAMARÍA, A.: Diagnóstico energético de los procesos productivos de la panela en Colombia. En: *Revista Facultad Nacional de Agronomía* 57 (2004), jul, Nr. 2, p. 2453–2465. – ISSN 0304–2847
- [63] VYAZOVKIN, S. ; BURNHAM, A. K. ; CRIADO, J. M. ; PÉREZ-MAQUEDA, L. A. ; POPESCU, C. ; SBIRRAZZUOLI, N.: ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. En: *Thermochimica Acta* 520 (2011), jun, Nr. 1-2, p. 1–19. – ISSN 00406031

-
- [64] WANG, G. ; LI, W. ; LI, B. ; CHEN, H.: TG study on pyrolysis of biomass and its three components under syngas. En: *Fuel* 87 (2008), Nr. 4-5, p. 552–558. – ISSN 00162361
- [65] WANG, J. ; YELLEZUOME, D. ; ZHANG, Z. ; LIU, S. ; LU, J. ; ZHANG, P. ; ZHANG, S. ; WEN, P. ; RAHMAN, Md M. ; LI, C. ; CAI, J.: Understanding pyrolysis mechanisms of pinewood sawdust and sugarcane bagasse from kinetics and thermodynamics. En: *Industrial Crops and Products* 177 (2022), mar, Nr. October 2021, p. 114378. – ISSN 09266690