DISEÑO DEL PROCESO DE GASIFICACIÓN DE CASCARILLA DE ARROZ PARA LA PRODUCCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS DE USO ENERGÉTICO EN MOTORES DE COMBUSTIÓN INTERNA DE CICLO OTTO

ANDRÉS EDUARDO JIMÉNEZ MENDOZA

Proyecto Integral de Grado para optar al título de:

INGENIERO MECÁNICO

Orientadora:

LEYDI JULIETA CÁRDENAS FLECHAS

Ingeniera Electromecánica

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA

FACULTAD DE INGENIERÍAS

PROGRAMA DE INGENIERÍA MECÁNICA

BOGOTÁ D.C.

2023

NOTA DE ACEPTACIÓN:

Firma del Director

Firma del presidente del jurado

Firma del jurado

Firma del jurado

Bogotá D.C., agosto 2023

DIRECTIVOS DE LA UNIVERSIDAD

Presidente de la Universidad y Rector del Claustro

Dr. MARIO POSADA GARCÍA-PEÑA

Consejero Institucional

Dr. LUIS JAIME POSADA GARCÍA-PEÑA

Vicerrectora Académica y de Investigaciones

Dra. ALEXANDRA MEJÍA GUZMÁN

Vicerrector Administrativo y Financiero

Dr. RICARDO ALFONSO PEÑARANDA CASTRO

Secretario General

Dr. JOSÉ LUIS MACÍAS RODRÍGUEZ

Decano Facultad de Ingenierías

Ing. NALINY PATRICIA GUERRA PRIETO

Director del Departamento de Ingeniería Mecánica

Dra. MARÍA ANGÉLICA ACOSTA PÉREZ

Las directivas de la Universidad de América, los jurados calificadores y el cuerpo de docentes no son responsables por los criterios e ideas expuestas en el presente documento. Estos corresponden únicamente al autor.

DEDICATORIA

A mis padres, por su apoyo incondicional durante toda mi carrera y por permitirme alcanzar las metas que me he propuesto a lo largo de mi vida.

A mis hermanos, por ser el ejemplo de constancia que quiero alcanzar.

A mi novia, por acompañarme en este proceso siendo un pilar emocional para poder cumplir mis objetivos.

A las amistades que me dejó la universidad y que fueron una compañía increíble, llena de risas y excelentes momentos.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios por permitirme culminar mi carrera profesional que me ha otorgado tanto conocimiento y ha definido la filosofía de vida que quiero seguir.

A la Universidad de América por ser la institución que me abrió las puertas en Colombia y que me ha brindado las herramientas y la información para lograr ser el profesional que soy.

TABLA DE CONTENIDO

Pág.

RE	SUMEN		12				
1.	PLANT	PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA 12					
1.1	Pregunta general 1						
2.	ANTEC	CEDENTES	17				
3.	JUSTIE	TCACIÓN	20				
4.	OBJET	IVOS	21				
4.1	Objeti	vo general	21				
4.2	Objeti	vos Específicos	21				
5.	MARC	O TEÓRICO	22				
5.1	Bioma	sa	22				
	5.1.1	Definición	22				
	5.1.2	Fuentes de biomasa	22				
5.2	Gasific	cación	23				
	5.2.1	Definición	23				
	5.2.2	Gas de síntesis	24				
5.3	Ciclos	de potencia	24				
	5.3.1	Ciclo de potencia Otto	25				
	5.3.2	Relación de compresión	26				
	5.3.3	Eficiencia Térmica	26				
6.	ESQUE	MA TECNOLÓGICO DE GASIFICACIÓN	27				
6.1	Caract	erización de la cascarilla de arroz	27				
	6.1.1	Estructura celular	27				
	6.1.2	Contenido de humedad	28				

	6.1.3	Contenido de cenizas	28
	6.1.4	Composición química	29
	6.1.5	Propiedades de combustión	29
6.2	Tecnol	ogías de gasificación	31
	6.2.1	Gasificadores	31
	6.2.2	Agentes oxidantes/gasificantes	34
6.3	Etapas	de operación en la gasificación	35
	6.3.1	Secado	35
	6.3.2	Pirolisis	35
	6.3.3	Combustión/Craqueo	36
	6.3.4	Reducción	36
6.4	Produ	ctos generados en la gasificación	36
6.5	Selecci	ón de tipo de gasificador	37
	6.5.1	Criterios de selección	37
6.6	Cuanti	ficación de la alimentación de biomasa	39
6.7	Cuanti	ficación del flujo de agente oxidante	41
6.8	Cauda	l de gas producto	41
7.	ANÁLI	SIS MATEMÁTICO DEL PROCESO DE GASIFICACIÓN	43
7.1	Formu	la Empírica	43
7.2	Equilil	orio Termodinámico	44
	7.2.1	Modelo No-Estequiométrico	44
7.3	Predic	ción de Gases Producidos	46
	7.3.1	Balance de átomos del sistema	47
	7.3.2	Energía libre de Gibbs	49
	7.3.3	Presión	52

	7.3.4	Temperatura	52
	7.3.5	Estimación de alquitranes	53
7.4	Adecua	ación de gas de síntesis	54
8.	ANÁLI	SIS TERMODINÁMICO DEL CICLO OTTO	56
8.1	Genera	lidades del ciclo otto	56
8.2	Suposi	ciones de aire estándar	56
	8.2.1	1era Ley de la Termodinámica para el ciclo Otto ideal	58
	8.2.2	Procesos Isentrópicos para el ciclo Otto	58
8.3	Poder	calorífico del gas	59
8.4	Eficien	cia de gas frío	60
8.5	Parám	etros de operación	60
	8.5.1	Motor Lombardini LGA 340	60
	8.5.2	Mezcla aire combustible	61
	8.5.3	Calor de entrada	61
8.6	Cálcul	os de ciclo otto con gas de síntesis	62
9.	RESUL	TADOS Y DISCUSIÓN	65
10.	CONCI	LUSIONES	6
BIE	BLIOGR	AFÍA	8
AN	EXOS		13

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1 Fracción molar de CH4 promediada globalmente	14
Figura 2 Fracción molar de CO2 promediada globalmente	15
Figura 3 Etapas en ciclo Otto	26
Figura 4 Gasificadores de lecho fijo	32
Figura 5 Gasificadores de lecho fluidizado	33
Figura 6 Esquema de gasificación de biomasa	42
Figura 7 Variación de Energía de formación de Gibbs de los gases productos.	51
Figura 8 Variación de entalpía de formación de los gases productos.	52
Figura 9 Esquema de adecuación de gas de síntesis	55
Figura 10 Suposición de aire estándar.	57
Figura 11 Diagramas P-v y T-s del ciclo Otto ideal	58
Figura 12 Composición del gas producto, $S/B = 1$.	65
Figura 13 Composición del gas producto, $S/B = 0, 8$.	66
Figura 14 Composición del gas producto, S/B =0,9.	67
Figura 15 Composición del gas producto, $S/B = 1,3$.	68
Figura 16 Composición del gas producto, $S/B = 1, 6$.	69
Figura 17 Fracción molar del CO vs S/B	70
Figura 18 Fracción molar del H ₂ vs S/B	71
Figura 19 Comparativa fracciones molares con valores referencia.	72
Figura 20 Tendencia de Rendimiento del gas de síntesis producido.	73
Figura 21 Tendencia de relación de trabajo de retroceso.	4

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1 Fuentes de biomasa y características típicas	23
Tabla 2 Estructura celular de la cascarilla de arroz	27
Tabla 3 Contenido de humedad de la cascarilla de arroz	28
Tabla 4 Contenido de cenizas de la cascarilla de arroz	29
Tabla 5 Poder calorífico de la cascarilla de arroz según contenido de humedad	29
Tabla 6 Propiedades, y composición de la Cascarilla de arroz	30
Tabla 7 Comparativa entre agentes gasificantes	34
Tabla 8 Comparativa entre gasificadores comerciales	38
Tabla 9 Coeficientes termodinámicos de compuestos	50
Tabla 10 Poderes caloríficos de gases	59
Tabla 11 Especificaciones técnicas Lombardini LGA 340	61
Tabla 12 Valores de Solución aproximada para el benceno	2
Tabla 13 Poder calorífico del gas de síntesis producido	2
Tabla 14 Temperaturas y Presiones para cada estado	3
Tabla 15 Trabajo, Calor y parámetros de rendimiento del ciclo	3
Tabla 16 Comparativa ciclo termodinámico del Gas vs Gasolina	5

RESUMEN

El presente trabajo teórico tiene como objetivo el diseño de proceso de gasificación de la cascarilla de arroz para la obtención de gas de síntesis y la evaluación de su uso en un motor de combustión interna de ciclo Otto, con la intención de aprovechar la composición química y el potencial energético de los residuos provenientes de la industria arrocera.

Se realizó una revisión bibliográfica de las tecnologías de gasificación que son empleadas en la actualidad, así como los agentes oxidantes y las condiciones de operación más adecuadas según la composición de la biomasa utilizada y el producto que se desea obtener. Posteriormente, se seleccionaron los factores y condiciones operativas anteriormente mencionados en función de la naturaleza de la biomasa y de la magnitud de potencia demandada; establecida para un motor monocilíndrico en línea Lombardini LGA 340 de 8 kW de potencia máxima, considerado de baja escala.

Seguido a ello, se realizó el análisis matemático del proceso de gasificación para la obtención de gas de síntesis, el cual se modeló bajo el concepto de la minimización de energía la libre de Gibbs de los gases esperados en la gasificación y el balance de masa atómica entre la entrada y la salida del gasificador. El sistema de ecuaciones resultante es resuelto con la herramienta computacional 'Solver' de Excel, variando la temperatura y la relación molar entre el vapor y la biomasa de alimentación. Dichos resultados fueron comparados entre sí para determinar la mejor relación de temperatura y vapor-biomasa en la alimentación, que ofrezca la mayor fracción de gases aprovechables en el gas producto, cuya composición es predominada por el hidrógeno y el monóxido de carbono.

Finalmente, se evalúa el comportamiento termodinámico del caso base de gas de síntesis rico en hidrógeno y monóxido de carbono en el ciclo Otto ideal con suposiciones de aire estándar. Del cual, se determina que el gas de síntesis posee un poder calorífico de 8,646 MJ/Nm³ (Mega Joules por Normo metro cúbico) y muestra un comportamiento similar a las condiciones estándar del motor operado con gasolina cuando el cilindro es llenado con una relación volumétrica de 40% gas de síntesis (obtenido en este trabajo) y 60% aire.

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La población global ha crecido drásticamente en las últimas décadas, experimentando un aumento continuo cada año. Para 2021 la población fue de alrededor de 7 mil 874 millones de habitantes, lo cual representa más del doble de la población que había en el año 1970, y se espera que para el 2050 la cifra ascienda a 10 mil millones de habitantes [1]. A partir de este fenómeno, se estima que se duplique el consumo y la demanda por alimentos [2]. Es así como el campo de la industria agrícola alimenticia se ha visto obligado a incrementar su productividad y su extensión territorial para poder cubrir los Objetivos de desarrollo sostenible (ODS) propuestos y las necesidades alimenticias, que han resultado como consecuencia del crecimiento poblacional, así como también, de las desigualdades prevalentes en poblaciones vulnerables que hoy en día sufre de desnutrición y hambruna [3]. Se estima que la agricultura global produce 23.7 millones de toneladas de comida por día y alrededor de 998 millones de toneladas anuales de residuos agrícolas [4].

Colombia, por su parte, cuenta con una amplia actividad agroindustrial con cultura de cultivo y siembra, siendo un país agrícola. En su producción de residuos orgánicos se destacan el bagazo de caña, residuos de industria bananera y platanera, subproductos del café, cascarilla de arroz, raquis de palma, entre otros. La cascarilla y el salvado de arroz son considerados como subproductos, representando cerca del 28% del paddy seco (20% cascarilla, 8% salvado). En el país se generan 400.000 toneladas para la cascarilla y 160.000 toneladas por año para el salvado [5].

En consecuencia, la disposición final de estos residuos no es la más adecuada, mientras una pequeña fracción si es aprovechada, la gran mayoría está destinada a parar en vertederos o simplemente se desecha y no existe conciencia social sobre las afecciones o efectos que ocasionan. Alrededor del 60% del metano (CH₄) que se emite hacia la atmosfera es producto de las actividades humanas de origen industrial, agrícola, transporte, construcción o desforestación, entre otros, como por ejemplo la ganadería, cultivos de arroz, explotación de combustibles fósiles, vertederos o quema directa de la biomasa, etc. Esto contribuye negativamente al aumento en la concentración de los gases de efecto invernadero presentes en la atmosfera y que permanecen en ella, tal como se observa en la Fig. 1 y Fig. 2, de los cuales hasta el año 2020 se tienen fracciones molares del dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) y óxido nitroso (N₂O) con valores de 413.2 ppm, 1889 ppb y 332.2 ppb respectivamente [6]. Además, los desechos orgánicos sólidos producidos en las

actividades agrícolas de cultivo suelen quedar impregnados con pesticidas que contienen químicos tóxicos que son utilizados en el control de plagas, causando consecuencias medioambientales cuando logra filtrarse al ambiente cuando ocurre osmosis (difusión entre dos líquidos a mezclarse a través de una membrana) [4].

Figura 1



Fracción molar de CH4 promediada globalmente

Nota. (a). La línea roja en (a) es la media mensual con la variación estacional eliminada; los puntos azules y la línea azul en (a) representan los promedios mensuales. Tomada de: "WMO GREENHOUSE GAS BULLETIN The State of Greenhouse Gases in the Atmosphere Based on Global Observations through 2020"

Figura 2



Fracción molar de CO2 promediada globalmente

Nota. (a). La línea roja en (a) es la media mensual con la variación estacional eliminada; los puntos y la línea azules en (a) representan los promedios mensuales. Tomada de: "WMO GREENHOUSE GAS BULLETIN The State of Greenhouse Gases in the Atmosphere Based on Global Observations through 2020"

Se continúa investigando con el fin de ofrecer diversas soluciones para el manejo y control de los residuos orgánicos, las cuales han resaltado en el campo de producción de biocombustibles, así como también para su uso en la generación de energía eléctrica y térmica, biocarburantes para transporte, biogás y bioproductos relacionados con la industria cosmética, entre otros. Estudios de revisión han resaltado que el proceso de gasificación presenta ventajas asociadas al impacto en el medio ambiente y predomina sobre otros procesos con la versatilidad de mejoras que pueden realizarse [7, 8]. En relación con lo anterior, surge una interrogante: ¿Cómo se puede aprovechar el residuo orgánico obtenido del arroz para mitigar el impacto ambiental de las actividades antrópicas? Es así como esta investigación propone diseñar un proceso de aprovechable que pueda ser utilizado como un biocombustible alternativo y de esta manera reducir los gases emitidos tanto por

el sector agroindustrial, así como también de los sectores que mantienen dependencia de los combustibles fósiles.

1.1 Pregunta general

¿Cuáles son los parámetros de operación y de diseño de un proceso de gasificación utilizando biomasa de cascarilla de arroz como materia prima?

2. ANTECEDENTES

De acuerdo con Moriconi, *et al*, [9] un diseño experimental de una planta gasificadora de producción de gas de síntesis fue construida para su uso en un motor de combustión interna con aplicación en generación de energía eléctrica. El diseño consiste en un gasificador con flujo descendiente de aire como agente oxidante el cual fue alimentado con biomasa leñosa. El gas generado en el proceso se probó en un motor de combustión interna adaptado para gas licuado de petróleo (GLP). El experimento realizado obtuvo valores del 12% residuos sólidos no convertidos en la salida del reactor, así como energía de combustión de 4 MJ/kg en el motor de combustión interna (CI) que permitió el funcionamiento de este. Los autores indican que estos resultados pueden ser optimizados mejorando la calidad del aire utilizado como agente oxidante [9].

De forma similar Zabaniotou A., *et al*, [10] realizaron un prototipo de cogeneración de energía a partir de residuos agrícolas en áreas rurales. Utilizan el dispositivo "SMARt-CHP" el cual combina una unidad gasificadora de lecho fluidizado burbujeante (BFBG) y un motor de combustión interna acoplado a un generador eléctrico. En el proceso se utilizó biomasa de melocotones, uvas y aceitunas, de las cuales la característica que más afecta a la calidad del gas es la humedad y el contenido de cenizas, también durante el proceso se controlaron variables como temperatura y flujo de aire. En la investigación se resalta una tasa de eficiencia del 62% de conversión de biomasa a gas útil, posteriormente se usa el gas con mezcla de propano para obtener una eficiencia energía eléctrica generada es suministrada a el dispositivo CHP como un sistema autosustentable. Es así como el proceso de gasificación acoplado a motores de CI tiene potencial para áreas rurales agrícolas [10].

En relación con Pana, *et al*, [11] el trabajo experimental desarrollado pone a prueba el funcionamiento del motor Diesel a partir de distintas combinaciones de concentración de combustible (aire-combustible), ofreciendo una comparación con el rendimiento del Diesel puro. Destacando los resultados de la influencia de la adición del hidrógeno, que demuestran un mejor rendimiento energético y una disminución de contaminación del motor. Definiendo la correlación óptima en la cual el combustible Diesel sustituido por el hidrógeno genera cambios relevantes para la disminución de emisiones.

Adicionalmente, se resalta que el hidrógeno no tiene suficiente densidad energética por ciclo de pistón, por lo tanto, es necesaria la mezcla con el combustible fósil, dado que el hidrógeno le proporciona un aumento en la rapidez de combustión, alta inflamabilidad y una mejor comprensibilidad que genera una mayor eficiencia, sin embargo, esto presenta condiciones de aumentos de presión dentro del cilindro. Dada esto, existen rangos de adición de hidrógeno en los cuales se mantiene una presión controlada que puede soportar el cilindro sin acelerar su deterioro, este nivel de porcentaje de adición ronda el 30% [9].

En otra revisión, se ofrece una amplia descripción de motores de combustión interna alimentados con hidrógeno. En estos se cubren muchos aspectos, incluido el modelado de la velocidad de la llama laminar, turbulenta y anomalías de combustión, así como seguridad y mezclas con otros combustibles. Además, concluyen que la velocidad de la llama laminar del hidrógeno es aproximadamente seis veces mayor que el de la gasolina a 360 K y condiciones estequiométricas [12].

Esto lleva a duraciones de combustión más cortas y una mayor eficiencia potencial. Junto con los amplios límites de inflamabilidad, así como altas tasas de recirculación de gases de escape, lo que permite que el motor reduzca las emisiones de óxido de nitrógeno a casi cero. La falta de información es identificada en la validación de los mecanismos de reacción química en las condiciones del motor, ya que normalmente se validan a presiones relativamente bajas. Además, los modelos de turbulencia y transferencia de calor en cilindro rara vez están disponibles y en su mayoría quedan por validar o son inexactos.

García y León, realizan un modelado energético en un problema específico de gasificación de biomasa residual (madera, cascarilla de café y caucho), para ello se hacen balances de masa y energía bajo condiciones térmicas, de energía y de calor determinadas en cada equipo utilizado, así como también analizando las reacciones ocasionadas. Se toma el agua por agente oxidante en concentraciones de 30 a 70%. En el estudio se demuestra que el proceso de secado es un factor relevante en la obtención de gas de síntesis con mayor poder calorífico, así como también se obtiene que la mayor cantidad de gas de síntesis (2.3 kg). Es producida con una concentración de agente oxidante al 60%, pero requiere de un mayor suplemento de energía para lograr temperaturas de 900 °C [13].

Mishra y Upadhyay ofrecen una revisión bibliográfica referenciando a estudios en donde mencionan características fundamentales en proceso de gasificación y las diversas alternativas que existen o que siguen en desarrollo; entre ellas está el medio de gasificación o agente gasificador, donde se distingue el aire y el vapor de agua como los más comunes debido a su bajo costo. Sin embargo, estudios sugieren que la relación de oxígeno/vapor mejora la producción de hidrógeno; agua súper crítica puntea como una agente prometedor para futuros estudios. Por otra parte, los autores brindan clasificación y procesos internos de los gasificadores describiendo las condiciones operativas y su respectivo grado de relevancia en distintas aplicaciones [14].

3. JUSTIFICACIÓN

Ante la gran demanda de producción agrícola y el desarrollo industrial en el que se ha progresado y las grandes cantidades de residuos que se almacenan y desperdician, surge la necesidad de estudiar las formas de aprovechamiento por las cuales se pueda revalorizar y de alguna forma implementar los fundamentos de economía circular para que sean adoptados por el sector agrícola, dado que actualmente no existen muchas alternativas de aprovechamiento y estos residuos mantienen un impacto negativo socio-ambiental y de sanidad constante.

Es así como esta investigación responde al manifiesto de preocupación mundial y se apega a los objetivos de desarrollo sostenible, dado que con la información presente se pretende mitigar los efectos negativos de los residuos orgánicos, tales como el aumento constante en la concentración y cantidad de los gases de efecto invernadero en la atmosfera, la proliferación de insectos, mal olor y bacterias que afectan a los habitantes de las zonas aledañas a rellenos sanitarios o donde se desperdicien, así como también pueden afectar las fuentes hídricas y sus ecosistemas. Entre los objetivos de desarrollo sostenible que son relevantes para esta investigación son: (objetivo 3) Salud y bienestar, (objetivo 7) Energía asequible y no contaminante, (objetivo 12) producción y consumo responsable, (objetivo 13) Acción por el clima [15].

En conjunto con lo anterior, esta investigación busca aportar al cumplimiento del compromiso de Colombia ante el plan de acción propuesto en el acuerdo de París, que tiene como meta para el año 2030 contribuir a la reducción de un 51% de las emisiones de Gases de efecto Invernadero. De igual forma, la investigación se justifica bajo las Leyes 1775 de 2014 y 2099 de Transición Energética del 10 de julio de 2021, las cuales promueven la investigación y el financiamiento de la producción de Hidrógeno verde sostenible y bajo en emisiones [16].

Además, este trabajo pretende proporcionar la información pertinente a la comunidad académica e investigativa para mejorar las condiciones de pre y post consumo-productivo de la industria y de esta forma prevenir las prácticas inadecuadas de control de los residuos, así como también, generar una base de datos para el desarrollo evolutivo de las alternativas energéticas a partir de recursos renovables.

4. **OBJETIVOS**

4.1 Objetivo general

Diseñar un proceso de gasificación de cascarilla de arroz para la producción de gas de síntesis de uso energético en motores de combustión interna de ciclo Otto.

4.2 **Objetivos Específicos**

- Elaborar un esquema tecnológico del proceso de aprovechamiento energético, basado en el análisis de los diseños y de las condiciones de operación de los métodos de gasificación actuales.
- 2. Efectuar un análisis matemático que describa el proceso de gasificación de la cascarilla de arroz.
- 3. Realizar un análisis termodinámico del ciclo Otto en un motor de combustión interna usando el gas de síntesis generado en el proceso de gasificación como combustible.

5. MARCO TEÓRICO

5.1 Biomasa

5.1.1 Definición

El Parlamento Europeo y del Consejo en su directiva 2018/2001 definen a la biomasa como la fracción que puede ser biodegradada de toda aquella materia residual de origen biológico, animal o vegetal proveniente de actividades de campo, agroindustriales o sectores afines, incluyendo a el sector urbano o comercial que le de manejo a materias orgánicas.

Se considera biomasa toda "materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, utilizable como fuente de energía" [17].

5.1.2 Fuentes de biomasa

Como la biomasa puede ser cualquier material orgánico, existe una gran variedad de fuentes de obtención como por ejemplo: plantaciones o cultivos destinados específicamente a la generación de energía también llamadas plantaciones energéticas, residuos forestales de las zonas explotadas que dejan a su paso ramas, raíces, astillas, cortezas y aserrín que no son considerados para la producción maderera, desechos agrícolas que son dejados en el campo porque no son consumidos, desechos industriales que son considerados como subproductos de los procesos internos de las empresas y desechos urbanos provenientes de la falta de organización y recolecta de los residuos de basura del sector urbano como pueden ser hojas de papel, alimentos no consumidos, madera, aguas proveniente de drenajes, etc.

Estos residuos además de su origen, pueden ser clasificados por las características fisicoquímicas que poseen como pueden ser: su composición, contenido de humedad, porcentaje de cenizas, poder calórico. En la Tabla 1 se muestran las características típicas de las biomasas según la fuente de la que provienen [18].

Tabla 1

Fuentes	de	biomasa	v	caracter	rísticas	típicas
1 11011105	uv	oromasa	2	caracter	isticus	ipicas

Fuentes	Desechos	Estado físico, %Humedad
Forestales	Restos de aserrío: corteza, aserrín, astillas.	Polvo - sólido, 50%
	Residuos de ebanistería: aserrín, trozos,	Polvo - sólido, del 30-45%
	astillas.	Sólido, Mayor a 55%
	Restos de plantaciones: ramas, cortezas,	
	raíces.	
Agropecuario	Cascara y pulpa de frutas y vegetales.	Sólido, Elevada
	Cascara y polvo de granos secos (arroz y	Polvo, Menor a 25%
	café).	Sólido, Elevada
	Estiércol.	Sólido, Mayor a 55%
	Residuos de cosechas: tallos y hojas, cáscaras,	
	maleza, pastura.	
Industrial	Pulpa y cascara de frutas y vegetales.	Sólido, humedad moderada
	Desechos de procesamiento de carnes.	Sólido, Elevada
	Aguas residuales de limpieza y cocinado de	Liquido
	carnes y vegetales.	Líquido, grasoso
	Grasas o aceites de tipo vegetal.	
Sector urbano	Aguas servidas.	Liquido
	Desperdicios de origen domestico (alimentos)	Solido
	Basura orgánica (madera).	Solido

Nota. La tabla describe las diversas fuentes y características generales de la biomasa. Basada en: [16] FOCER, Manuales Sobre Energía Renovable: Biomasa/ Biomass.

5.2 Gasificación

5.2.1 Definición

El proceso de gasificación es un proceso de conversión de la biomasa orgánica en productos gaseosos que pueden ser utilizados como combustible. El proceso se realiza bajo una serie zonas

del gasificador delimitadas como subprocesos: secado, pirolisis, combustión y reducción los cuales son entornos que abren paso a un conjunto de reacciones químicas que ocurren en un rango de temperaturas de 700 a 900 °C, y estas a su vez generan o absorben una cierta cantidad de energía cuando se produce la reacción, conocida como entalpia de reacción (calor necesario de intercambio para que se produzca la reacción) [19]. En el proceso se utiliza un agente gasificador que es añadido con el fin de actuar como agente oxidante en las reacciones y mejorar la fracción de hidrógeno que es obtenido. Este agente oxidante puede ser aire, oxígeno o vapor y su elección dependerá de la aplicación, del presupuesto y de los productos a los que se desean llegar, debido a que algunos pueden resultar muy costosos, pero con una eficiencia de conversión mucho mayor a los otros, como es el caso del oxígeno de gasificación [7].

Los gasificadores se pueden clasificar según su forma de operación en:

- Gasificadores de lecho fijo

La cama de alimentacion es estática y el agente oxidante fluye hacia ella en sentido descendente o ascendente. Logra la combustión en un punto especifico del reactor.

- Gasificadores de lecho fluidizado

Utiliza una cama de partículas que se encuentran en suspensión al momento de iniciar el flujo del agente oxidante a alta velocidad, se eleva la temperatura del material sólido y ocurre la descomposición térmica.

5.2.2 Gas de síntesis

En el proceso de conversión termoquímica de la biomasa, el objetivo es obtener el "syngas", un gas sintetizado compuesto principalmente por hidrógeno (H₂), metano (CH₄), monóxido de carbono (CO), nitrógeno (N₂) y dióxido de carbono (CO₂), pero también este gas puede contener otros tipos de componentes en menor proporción, pero aun así que afectan a la pureza del gas, tales como hidrocarburos livianos, *tar* (alquitranes), moléculas inorgánicas de H₂S, HCl, NH₃ y metales alcalinos [19]. Los productos mencionados tienen gran utilidad y pueden ser utilizados en muchas aplicaciones energéticas o en la producción de otros productos químicos de interés [19].

5.3 Ciclos de potencia

Los ciclos de potencia son los procesos termodinámicos que ocurren para producir una salida neta de trabajo. Son utilizados en los dispositivos conocidos como máquinas térmicas o motores. Los

procesos termodinámicos a las que se someten los ciclos de potencia pueden depender de ciertos factores. Por ejemplo, el fluido de operación puede ser de gas o vapor, en donde en los ciclos de gas el fluido siempre se mantiene en fase gaseosa, mientras que en el de vapor ocurren cambios de fase liquido-gaseoso, también el ciclo puede ser abierto o cerrado, refiriéndose al cerrado cuando el fluido de trabajo vuelve a la fase inicial y se recircula, mientras que en el abierto no sucede esto y en cada ciclo se utiliza una nueva cantidad de fluido suministrado [20].

5.3.1 Ciclo de potencia Otto

El ciclo Otto es el proceso termodinámico que se emplea en motores de combustión interna y se encuentra en la categoría de las máquinas reciprocantes, que corresponde a un mecanismo cilindroembolo que se encuentra presente en la mayoría de las unidades de potencia de los transportes convencionales como lo son: automóviles, camiones, algunos aviones, barcos o también unidades de generación de energía como pueden ser generadores. Estos sistemas cilindro-émbolo cuentan una válvula de admisión por donde entra el fluido de operación y con una válvula de escape por donde se expulsan los gases luego del proceso.

En materia de las etapas termodinámicas a las que está sometido el ciclo Otto, se pueden distinguir entre 2 tipos, ciclo Otto de 2 tiempos y de 4 tiempos. Se efectúan las etapas de potencia y compresión para el ciclo de 2 tiempos y en el de 4 tiempos ocurre compresión, potencia, escape y, por último, admisión. Aunque ambos cumplen con la función de generar potencia, se debe decir que el de 2 tiempos es menos eficiente debido a que existen expulsión incompleta de gases de escape y también escape parcial de los gases de admisión previos a la combustión.

Siguiendo las etapas mencionadas en el ciclo de 4 tiempos, se puede describir el comportamiento de los gases. 1- Ocurre la compresión de los gases. 2- Se enciende la chispa y los gases inflamables se expanden aumentando la presión y mueven el émbolo generando el trabajo de salida, 3- En el retorno del émbolo se abre la válvula de escape y los gases salen expulsados del cilindro, 4- En el descenso del émbolo se cierra la válvula de escape y se da apertura a la válvula de admisión, que proporciona una mezcla nueva de combustible para que el ciclo de potencia vuelva a comenzar [20].

Figura 3

Etapas en ciclo Otto



Nota. La figura muestra la secuencia de las etapas que se llevan a cabo en un motor de ciclo Otto de 4 tiempos.

5.3.2 Relación de compresión

El ciclo Otto es un ciclo que funciona por combustión interna iniciada por una chispa, de esta manera el émbolo se traslada desde la parte superior hasta el límite inferior alcanzable y viceversa. Logrando así una expansión volumétrica de la cual se puede extraer un término que relaciona el volumen inicial con el volumen después de la expansión. Obteniendo asi la expresión dada como relación de compresión " r_c " como muestra la Ec. 1 [20].

$$r_c = \frac{V_{max}}{V_{min}}$$
 Ec. (1)

5.3.3 Eficiencia Térmica

La eficiencia térmica es el parámetro de comparación entre las máquinas térmicas que identifica la efectividad de conversión de la energía térmica producida en el ciclo térmico a un trabajo de potencia aprovechable [20]. Este indicador se puede expresar matemáticamente de la siguiente manera:

$$\eta_{ter} = \frac{W_{neto}}{Q_{entrada}} \qquad \qquad \mathbf{Ec.} \ (2)$$

6. ESQUEMA TECNOLÓGICO DE GASIFICACIÓN

6.1 Caracterización de la cascarilla de arroz

6.1.1 Estructura celular

La biomasa más utilizada para el proceso de gasificación se trata de la biomasa lignocelulósica por las abundantes cantidades encontradas de manera natural y el potencial energético que puede ofrecer debido a que su estructura celular se compone mayormente de polímeros entrelazados de celulosa, hemicelulosa y lignina.

La celulosa es uno de los componentes principales de la pared celular de la biomasa lignocelulósica, son polímeros no ramificados unificados en cadenas de glucosa que cuando se unen mediante enlaces de hidrógeno dan la formación de la pared principal y tienen el aspecto de microfibrillas. Tiene la cualidad de poseer propiedades semicristalinas. Seguida de ella, la hemicelulosa, componente no cristalino formado por cadenas cortas de xilosa, galactosa y fucosa. Se encuentran pegadas a la parte lateral de la celulosa, provocando una especie de sostén evitando el alargamiento de la pared celular. Por último, la lignina es el polímero más abundante en los vegetales. Se trata de un compuesto de tipo fenólico que otorga propiedades rígidas, y resistentes a la pared celular, fortaleciendo su estructura contra la tracción o incluso a la degradación química. También ofrece una impermeabilidad a la pared dada su condición hidrófoba [21].

La cascarilla de arroz, al ser un residuo agroindustrial en Colombia, representa una gran fuente renovable de energía como se ha mencionado anteriormente y sumado a su alto contenido lignocelulósico lo hace un gran candidato a procesos de obtención de energía. La Tabla 2 muestra la estructura celular cascarilla de arroz.

Tabla 2

Estructura		Méndez C. [23]	Rosa B. <i>et al.</i> [22]	Torres Giraldo, D. [25]	Daffalla SB. [24]	Tipanluisa, <i>et al.</i> [26]
Pared	Celulosa (%)	39,05	36,03	45,85	32	34,40
Celular	Hemicelulosa (%)	NI	45,48	4,16	20	29,30

Estructura celular de la cascarilla de arroz

	Lignina (%)	22,80	18,49	26,10	21	19,20		
Nota Describación de velores nora la estructura calular								

Nota. Recopilación de valores para la estructura celular.

La Tabla 2 muestra valores diversos de celulosa, hemicelulosa y lignina presentes en diferentes partes del mundo, con valores de celulosa entre 34,40 - 45,85%, hemicelulosa entre 29,30 - 45,48% y lignina de 18,49 - 26,10%, siendo la referencia colombiana [25] la que presenta valores más altos de celulosa y lignina comparada con las demás.

6.1.2 Contenido de humedad

El porcentaje de humedad es la cantidad de agua, expresada porcentualmente que se encuentra en la biomasa, este es un indicativo fundamental para poder determinar si el material es apto para el proceso de gasificación, dado que su contenido de humedad impacta directamente en el poder calorífico que puede exhibir. La Tabla 3 muestra los distintos valores de porcentaje de humedad en los que se puede encontrar la cascarilla de arroz.

Tabla 3

Contenido de humedad de la cascarilla de arroz

	Mandaz C	Rosa B. et	Torres	Tipanluisa,
		al.	Giraldo, D.	et al.
	[23]	[22]	[25]	[26]
Porcentaje de	22,82 como se recibe	6,59	7,91	7,40
humedad (%)	5,66 secada al aire			

Nota. Recopilación de valores para el porcentaje de humedad.

El contenido de humedad que se puede encontrar en la cascarilla de arroz se encuentra en un rango de 5,66% a 7,91%. En promedio, el contenido de humedad que puede contener la cascarilla de arroz es de 6,89%.

6.1.3 Contenido de cenizas

El contenido de cenizas de un material se refiere al material inorgánico que en la combustión es inerte, no reacciona químicamente, es decir, no va a poder contribuir en la conversión de materia a energía, por lo tanto, es considerado con un material inerte que puede ser arrastrado por el gas y obstruir el flujo en algunos casos. La Tabla 4 exhibe el rango de contenido de cenizas encontrado en la cascarilla de arroz.

Tabla 4

Contenido de cenizas de la cascarilla de arroz

	Mendez,	Rosa B. et	Torres	Tipanluisa,
	C.	al.	Giraldo, D.	et al.
	[23]	[22]	[25]	[26]
Porcentaje de cenizas (%)	22,48	18,52	18,54	17,10

Nota.: Recopilación de valores para el porcentaje de cenizas.

El contenido de cenizas que puede tener la cascarilla de arroz entonces se puede encontrar en un rango entre 18,52 - 22,48%. En promedio, el contenido de cenizas es de 19,16%.

6.1.4 Composición química

En el apartado de composición química podemos encontrar que la cascarilla de arroz se compone de los siguientes elementos principalmente: 16,22% Carbono fijo (cantidad de carbono elemental sin tener en cuenta humedad y cenizas), 38,83% Carbono, 4,75% Hidrógeno, 35,47% Oxígeno, y otros que se presentan en menor cantidad como el Nitrógeno 0,52%, el Cloro en 0,12% y Azufre en 0,05% [33].

6.1.5 Propiedades de combustión

Según un análisis elaborado por Tipanluisa, *et al*, se pudo determinar que la temperatura a la que se produce la combustión en la cascarilla de arroz es aproximadamente de unos 680 °C, determinado bajo el sometimiento de la cascarilla en una cámara de lecho fijo. Adicionalmente, se pudo determinar cuál es el poder calorífico de la cascarilla según el contenido de humedad que tenía presente, es así como la Tabla 5 expone el poder calorífico que ofrece la cascarilla según varios rangos de humedad [26].

Tabla 5

Poder calorífico de la cascarilla de arroz según contenido de humedad

Humedad	Poder calorífico MJ/kg		
6,4	13,50		
10	12,89		

15	12,05
20	11,21
25	10,37
30	9,53
35	8,68
40	7,84
45	7,00
50	6,16

Nota. Tomada de: [26] Tipanluisa, Luis & Moreno, Gustavo & Guasumba, Jose. (2014). Estudio Experimental De La Combustión De La Cascarilla De Arroz En Una Cámara De Lecho Fijo.

Se puede observar que el poder calorífico disminuye respecto la humedad aumenta, por lo tanto, se considera ideal que la biomasa presente el menor contenido de humedad posible para aumentar la eficiencia del reactor, es conveniente que este valor se encuentre por debajo del 15%, sin embargo, un exceso de secado puede provocar efectos adversos o procesos improductivos. Para ello también se recomienda tener en cuenta la humedad presente en el ambiente [26]. La Tabla 6 resume las propiedades de combustión y la composición de la cascarilla de arroz.

Tabla 6

Contenido de Humedad (base seca)	6,89%
Propiedades de combustión	
Poder Calorífico Superior	15,84 MJ/kg
Temperatura de combustión	680 °C
Análisis Próximo	
Carbono fijo	16,22%
Análisis Ultimo	
Carbono	38,83%
Hidrógeno	4,75%
Oxígeno	35,47%

Propiedades, y composición de la Cascarilla de arroz

Nitrógeno	0,52%
Azufre	0,05%
Cloro	0,12%
Cenizas	19,16%
Nota. Esta tabla presenta la recopilaci	ón de la composición y las
propiedades que presenta la cascarilla de a	rroz. Basada en Jenkins B.M, et
al, Combustion properties of	f biomass, Disponible:
https://www.sciencedirect.com/science/arti	cle/pii/S0378382097000593
[33].	

6.2 Tecnologías de gasificación

En la actualidad existen una gran variedad de gasificadores que implementan nuevas técnicas, agentes, tipos de biomasa y modelos novedosos, pero a la vez con un alto grado de complejidad que no se han estandarizado y aún son objeto de estudio en aplicaciones a pequeña escala o escala laboratorio. Es por eso que a continuación se especificaran las tecnologías de gasificación más comunes encontrados en la industria, como lo son los gasificadores de lecho fijo y de lecho fluidizado.

6.2.1 Gasificadores

6.2.1.a Lecho fijo. Los gasificadores de lecho fijo se pueden distinguir de dos tipos según la forma en que el sentido de flujo del agente gasificante interactúa con la biomasa, de corriente ascendente (updraft) y de corriente descendente (updraft) [14]. Son los reactores más utilizados debido a la simplicidad de su diseño y su alta eficiencia térmica, en ellos se necesitan un mínimo pretratamiento a la biomasa que va a ser utilizada para la alimentación y es la primera opción para requerimientos con potencias menores a los 10 MW [28].

El proceso que ocurre en los gasificadores de corrientes ascendentes (updraft) se da cuando la combustión empieza en la parte inferior con el char (residuo de carbono tras la pirolisis), produciendo H_2O y CO_2 , elevando la temperatura, haciendo que los gases calientes fluyan hacia arriba conduciendo reacción endotérmica con la alimentación de biomasa y bajando la temperatura de los gases mediante un intercambio de calor. Esto hace que en una parte de la biomasa se produzca la pirolisis formando H_2 y CO y otra se vaya secando en la parte cercana del tope del reactor.

Por otra parte, en el proceso de gasificación de corriente descendente (Downdraft) el gas fluye paralelamente al combustible hacia una sección reducida del gasificador en donde se adiciona el agente gasificante y ocurre la combustión, aquí la biomasa es pirolisada. Los gases de combustión pasan por el char caliente en el fondo de la cama y es aquí donde se reduce a H2 y CO. La elevada temperatura en la zona de la garganta del gasificador asegura que el tar (residuo de alquitranes tras la pirolisis) que se forma sea craqueado de forma significativa y de forma homogénea, esto conduce a la obtención de un gas con menos cantidad de alquitranes [28]. A continuación, la Figura 4 muestra el esquema del funcionamiento de los gasificadores de lecho fijo y como están divididas las etapas.

Figura 4

Gasificadores de lecho fijo



Nota. La figura muestra la configuración de los gasificadores Updraft (izquierda) y Downdraft (Derecha). Tomada de: [28] Sikarwar, V., et al, Progress in biofuel production from gasification, Progress in Energy and Combustion Science. Disponible: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036012851630106

<u>X</u>.

6.2.1.b Lecho fluidizado. En los gasificadores de lecho fluidizado el aire (o agente gasificante) es soplado a través de una cama de partículas sólidas lo suficientemente veloz para mantenerlas en suspensión, la cama originalmente es calentada externamente y la alimentación es introducida una vez la cama haya llegado a la temperatura deseada. El aire se suministra a través de una cama de partículas muy fina, ocurriendo así una fluidización de la cama. Las partículas de combustible son introducidas por la parte inferior del reactor y se mezclan instantáneamente con el material de la cama. Como resultado la pirolisis se logra muy rápido obteniendo un resultado de grandes cantidades de gas. La gasificación y la conversión de tar ocurren en este estado gaseoso. Normalmente, vienen equipada con un ciclón para poder hacer la limpieza de las cenizas, esto es recomendable si el uso final del gas va a ser en aplicaciones de motores [29]. A continuación, la Figura 5 muestra el esquema del funcionamiento de los gasificadores de lecho fluidizado y la adecuación necesaria de limpieza del gas.

Figura 5





Nota. La figura muestra la configuración de los gasificadores de lecho fluidizado. Tomadode: [28] Sikarwar, V., et al, Progress in biofuel production from gasification, Progress inEnergyandCombustionScience.Disponible:https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036012851630106X.

Algunas ventajas de este tipo de gasificador son: altamente eficientes, obtención de niveles de *tar* de alrededor 10 g/Nm³, posible utilización de diversos tipos de biomasa, la circulación a través de la cama ofrece una distribución más uniforme del calor y de masa en la gasificación.

6.2.2 Agentes oxidantes/gasificantes

Para que pueda ocurrir las diferentes etapas dentro del reactor gasificador es necesario que exista un combustible que pueda ocasionar la combustión para que las reacciones químicas ocurran y se descomponga la biomasa y se genere la conversión a gas, para ello se dispone de una sustancia llamada agente gasificante, también conocida como agente oxidante o combustible. Al encontrarse en un medio carente de oxígeno, ocurre la combustión que normalmente no se efectuaría en condiciones normales. Los principales medios oxidantes actualmente son el aire, vapor de agua, dióxido de carbono (CO₂), el oxígeno (O₂) y el hidrógeno (H₂), aunque las sustancias más utilizadas son el aire, oxígeno y el vapor de agua.

Con respecto al vapor de agua, es una de las sustancias que más tiene efecto en la producción de H_2 en el gas de síntesis resultante de la gasificación, produciendo porcentajes equivalentes de H_2 a los que produciría el oxígeno, pero con la ventaja de ser más accesible y más económico. Cabe resaltar que la relación agente oxidante contra cantidad de biomasa es un factor fundamental para optimizar la producción de hidrógeno; es natural pensar que al incrementar la proporción de agente oxidante producirá más hidrógeno en el producto, sin embargo, esto no ocurre de esa manera, ya que, al aumentar la proporción, el vapor de agua tiende a sobresaturarse y por consiguiente el efecto de gasificación deseado disminuye. Por lo tanto, se recomienda que la relación vapor de agua (Steam) contra la biomasa (Biomass) sea entre el rango de 0,6 a 0,9 [8]. La Tabla 7 muestra una comparativa entre los agentes gasificantes más utilizados y su influencia en el gas de síntesis.

Tabla 7

Agente gasificante	Características en el gas	Promedio <i>tar</i> (g/kg)	Promedio de H ₂ (%)	Relación H ₂ /CO	Valor Calorífico MJ/Nm ³
Aire	 Baja conversión de biomasa a H₂ debido a las cantidades N₂ y CO₂ que posee 	3,7 - 61,9	15	0,75	4 - 7
Oxígeno	- Produce un gas con mayor pureza o mayor conversión.	2,2-46	40	1	12 – 28

Comparativa entre agentes gasificantes

	- Alto nivel de H ₂				
	- No nitrogenado				
	- Menor <i>tar</i> y char				
	- Mas costoso				
Vapor	- Contenido de H ₂ similar al del				
	oxígeno				
	- Proceso de obtención más	CO 05	40	1.6	10 10
	económico	60 – 95	40	1,0	10 - 18
	- Cantidades bajas de char y tar				
	- Baja presencia de N ₂				

Nota. Esta tabla muestra las características de cada agente gasificante en la producción del gas de síntesis. Tabla tomada de Lepage, *et al*, Biomass-to-hydrogen: A review of main routes production, processes evaluation and techno-economical assessment, Biomass and Bioenergy. Disponible: https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105920

Por lo tanto, para el presente proyecto se estudiará el uso del vapor de agua como agente gasificante que reaccione con la biomasa. Resultando como conclusión de que puede efectuar una buena calidad del gas con buen valor calorífico sin llegar a ser sumamente costoso ni difícil de producir.

6.3 Etapas de operación en la gasificación

6.3.1 Secado

Secado de la humedad remanente mediante calor, se produce en rangos de temperatura de 100 a 150 °C. [27, 14]

6.3.2 Pirolisis

Calentamiento sin aire para producir carbón, entre los 200 a 500 °C. En esta zona es donde la descomposición de la celulosa, hemicelulosa y lignina ocurre, cada una a diferentes temperaturas y productos, por ejemplo, la celulosa se descompone en *tar*, char y productos gaseosos a una temperatura aproximada por encima de los 275 °C hasta los 350 °C, la hemicelulosa forma vapores, carbón y alquitranes desde los 150 °C hasta los 350 °C, y la lignina descompone en char y aromas a los 250 hasta los 500 °C [27, 14].

6.3.3 Combustión/Craqueo

Incorporación de aire para quemar y craquear el gas tarsificado, con temperaturas de 800 a 1200°C. Es la zona donde ocurren las reacciones químicas exotérmicas incrementando la temperatura y se forman finalmente el CO, CO₂ y el H₂ [27, 14]. A continuación, se mencionan las reacciones R1, R2, presentes dentro del reactor en esta etapa de gasificacion cuando interactúan la biomasa y el agente oxidante en el ambiente oxigeno deficiente.

Formacion dioxido de carbono:
$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \Delta H = -406 \frac{kJ}{g.mol}$$
 R1

Formation de vapor:
$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O\Delta H = -242 \frac{MJ}{kg.mol}$$
 R2

6.3.4 Reducción

Conversión del carbón o char en gas inflamable, esta etapa es continua cuando están de 650 a 900°C. La etapa es llamada reducción dado que en ella se disminuyen las cantidades presentes del *tar* particulado cuando se lleva a una temperatura de alrededor 1000 °C [27, 14]. A continuación, se mencionan las reacciones R3, R4, R5, R6, R7, presentes dentro del reactor en esta etapa de gasificacion cuando interactúan la biomasa y el agente oxidante en el ambiente oxigeno deficiente.

Reformado del tar:
$$C_x H_y + x H_2 O \rightarrow \left(x + \frac{y}{2}\right) H_2 + x CO$$
 R3

Reacción Bouduard:
$$C + O_2 \rightarrow 2CO\Delta H = -172 \frac{kJ}{mole}$$
 R4

Reacción Agua – Gas:
$$C + H_2 O \rightarrow CO + H_2 \Delta H = -131 \frac{kJ}{mole}$$
 R5

Reacción Cambio Agua – Gas:
$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2\Delta H = 41.2 \frac{kJ}{mole}$$
 R6

Reacción de methanización:
$$C + 2H_2 \rightarrow CH_4 \Delta H = 74.8 \frac{kJ}{mole}$$
 R7

6.4 Productos generados en la gasificación

En el proceso de gasificación, además de generar el hidrógeno y el monóxido de carbono como partes principales, se pueden obtener componentes no deseados que disminuyen la eficiencia del
proceso y que no representan ser componentes objetivos en el gas de síntesis producido, así como también se pueden encontrar contaminantes que pueden considerarse difíciles para su uso en algunas aplicaciones del gas.

La concentración y la existencia de estos componentes puede variar en gran medida según el proceso, la selección de las condiciones de operación, la alimentación (materia prima orgánica utilizada para la producción del gas). Sin embargo, existe tendencia de encontrar componentes en mayor cantidad, como lo es el CO₂, N₂, o CH₄ en un rango de porcentajes del 1 al 2%; componentes tales como hidrocarburos ligeros en cantidades del 1 al 2% y así como también, puede haber presencia de algunos contaminantes tales como componentes sulfúricos, amoniaco, cloro, alquitranes y cenizas.

En la actualidad se procura optimizar el proceso de gasificación y acompañarlo con tecnologías de limpieza de estos componentes contaminantes para poder condicionar de mejor manera los gases generados, algunos documentos sugieren diferentes rutas para remoción específica de cada uno de los contaminantes que se desea retirar [31, 37].

6.5 Selección de tipo de gasificador

Un estudio realizado por Kluska, *et al.* [19] correlaciona la obtención de syngas en un gasificador con configuración de tipo updraft y Downdraft utilizando la madera de haya -material lignoceluloso- como alimentación, realizando a su vez un aumento en la cantidad de aire de entrada en varias pruebas, para así también poder determinar la influencia de la cantidad de flujo de combustible en la producción del gas. Es así como los resultados de su estudio indican que la configuración Downdraft exhibe una mayor cantidad de Hidrógeno presente en la composición del gas en cada una de las pruebas realizadas, así como también es ligeramente mayor la proporción del metano, por otra parte, se obtiene un poder calorífico mucho menor, y composiciones de CO y CO2 menores [30].

6.5.1 Criterios de selección

Para la selección del gasificador, se realiza una comparación entre los diferentes gasificadores disponibles, sus requerimientos de alimentación, las condiciones operativas recomendadas, las ventajas y desventajas que nos ofrece en el producto entregado y su uso en las aplicaciones del mercado, así como también las limitantes de cada gasificador que marcan la frontera en sus

capacidades de producción. La Tabla 8 muestra una comparativa entre los gasificadores más comunes y las características de su desempeño.

Tabla 8

Comparativa	entre	gasificadores	comerciales
comparativa	Churc	Sustriculores	comerciales

Parámetros	Lecho fijo/ Lecho móvil	Lecho Fluidizado	Cama de Flujo de arrastre
Tamaño de partícula	<51mm	<6mm	<0.15mm
Tolerancia a partículas finas	Limitada	Buena	Excelente
Tolerancia a partículas gruesas	Muy Buena	Buena	Pobre
Temperatura de salida del gas	450 - 650 °C	800 – 1000 °C	>1260 °C
Requerimientos del oxidante	Bajo	Moderado	Alto
Temperatura de zona de reacción	1090 °C	800 – 1000 °C	1990 °C
Requerimientos de vapor	Alto	Moderado	Bajo
Eficiencia de gas frio	80%	89%	80%
Aplicación	Bajas Capacidades	Unidades de mediano tamaño	Altas Capacidades
Áreas Problema	Producción de tar y utilización de particulado fino.	Conversión de carbón	Enfriamiento de gas crudo

Nota. Esta tabla muestra un cuadro comparativo entre las características generales de los gasificadores comerciales. Tabla tomada de Basu, Prabir. (2010). Design of Biomass Gasifiers. Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design. 167-228. 10.1016/B978-0-12-374988-8.00006-4.

Tomando en cuenta las recomendaciones de diseño y selección de gasificadores del Manual de Diseño de Sistemas Modulares de Gasificación [32], se siguen las sugerencias que para un sistema de gasificación con motor de combustión interna que tiene como único propósito la obtención de

energía, se considera una clasificación de escala "mini" con un requerimiento de entrada de alimentación de 3 a 14 toneladas por día y una producción de energía de 0.2 a 1 MWe.

Por consiguiente, bajo la premisa de que estos sistemas modulares son considerados para bajas capacidades y valorando las características de los variados gasificadores exhibidos en la Tabla 8, se determina que el modelo de gasificador más adecuado es el de tipo de Lecho Fijo/ Móvil, debido a la simplicidad del diseño, costo disminuido y las ventajas que ofrece manteniendo un alto rendimiento del gas.

Como se ha mencionado en la sección 7.2.1, los gasificadores de tipo Lecho Fijo se subdividen en Downdraft (Corrientes paralelas descendentes), Updraft (Corriente ascendente de agente gasificante). Dado que la aplicación final es un sistema modular con un motor de combustión interna, el rango de aplicación es "mini" y el propósito final es la producción de energía, se elige utilizar el gasificador de tipo Downdraft [32]; La elección fue afianzada bajo las recomendaciones de "Types of gasifiers-fixed bed (updraft, downdraft & cross-draft) & fluidized bed" [27].

6.6 Cuantificación de la alimentación de biomasa

Para encontrar la tasa de alimentación de la biomasa hacia el gasificador es necesario conocer algunos parámetros de entrada; los cuales pueden variar según: aplicación del gas final, tipo de gasificador y las características de la biomasa a gasificar.

Tasa de alimentacion de biomasa,
$$M_f = \frac{Q}{PCI_{biomasa}\eta_{gef}}$$
 Ec. (3)

Donde M_f es la tasa de alimentacion de biomasa, Q es el calor requerido de salida del gasificador, $PCI_{biomasa}$ es el poder calorífico inferior de la biomasa y η_{gef} es la eficiencia del gasificador [31].

En el presente proyecto se diseña el proceso de gasificación para la alimentación de un motor de combustión interna de 8 kW de potencia (potencia de motor seleccionado para generación de energía eléctrica, ver sección 9.5.1). Asumiendo que el motor presenta una eficiencia térmica en un rango de valores de 25-30% [20], se realiza un cálculo inicial utilizando la Ec. 4. Tomando un valor de referencia del 30%.

$$Q = \frac{Potencia \ del \ motor}{eficiencia \ del \ motor}$$
 Ec. (4)

$$Q = \frac{8kW}{30\%} = 26,667 \ kW$$
$$Q = 0,02667 \ MW$$

Con respecto a la eficiencia del gasificador, la Tabla 8 sugiere tomar un valor de 80% para gasificadores de tipo downdraft. Por último, el valor calorífico inferior de la biomasa se calcula a partir de la caracterización realizada anteriormente (Tabla 6).

$$PCI_{biomasa} = PCS_{bl} - 20,3 \cdot H_{bs} - 2,260 \cdot \% Humedad \qquad Ec. (5)$$

Aquí, H_{bs} es la fracción de hidrógeno del análisis último de la biomasa (seca), PCS_{bl} hace referencia a el valor calorífico superior de la biomasa libre de cenizas y humedad.

$$PCS_{bl} = PCS_{bs} \left(\frac{1 - \%Humedad}{1 - \%Cenizas - \%Humedad} \right)$$
 Ec. (6)

Donde PCS_{bs} es el poder calorífico superior de la biomasa seca. Evaluando las ecuaciones Ec. 5, Ec. 6 con los datos mencionados en la Tabla 6 tenemos que:

$$PCS_{bl} = 15,84 \frac{MJ}{kg} \left(\frac{1 - 6,89\%}{1 - 19,16\% - 6,89\%} \right)$$
 Ec. (6.1)

$$PCS_{bl} = 19,94 \frac{MJ}{kg}$$
 Ec. (6.2)

у,

$$PCI_{biomasa} = 19,94 \frac{MJ}{kg} - 20,3 \cdot (4,75\%) - 2,260 \cdot (6,89\%)$$
 Ec. (5.1)

$$PCI_{biomasa} = 18,824 \frac{MJ}{kg}$$
 Ec. (5.2)

Por ende, el valor de la alimentación de la biomasa hacia el gasificador se calcula con la ecuación Ec. 3.

$$M_f = \frac{0,02667 \, MW}{\left(18,824 \frac{MJ}{kg}\right) \cdot (0,8)}$$
$$M_f = 0,00177 \frac{kg}{s} = 6,375 \frac{kg}{h}$$

En conclusión, en el gasificador se procesarán 6,375 kg/h de biomasa.

6.7 Cuantificación del flujo de agente oxidante

A partir del flujo de biomasa se puede calcular la tasa de flujo de vapor que es necesaria para producir las reacciones dentro del gasificador.

Tasa de flujo de vapor,
$$M_{fv} = 18 \frac{M_f C}{12} \cdot (S/C)$$
 Ec. (7)

Donde *C* es la fracción de masa de carbono que posee la alimentación (biomasa), S/C es la relación molar de vapor con respecto al carbono y el factor 18/12 es la fracción de conversión de pesos moleculares del agua (H₂O) y del carbono (C). Para la cual se puede tomar un valor inicial S/C de 1 [31].

$$M_{fv} = 18 \frac{\left(6,375\frac{kg}{h}\right) \cdot (38,83\%)}{12} \cdot (1)$$
$$M_{fv} = 3,713\frac{kg}{h}$$

El flujo de vapor para la configuración seleccionada es de 3,713 kg/h.

6.8 Caudal de gas producto

Se calcula la velocidad de flujo de gas que saldrá del gasificador, de esta manera se conocerá el volumen producido por unidad de tiempo.

Velocidad de flujo de saluda,
$$V_f = \frac{Q}{PCI_{gas}}$$
 Ec. (8)

Donde PCI_{gas} es el valor calorífico esperado en el gas que se produce. Se puede realizar una estimación con respecto al agente gasificante que se utilizara, por ejemplo, si el gas de flujo es el vapor entonces se pueden esperar valores del orden de los 10-15 MJ/Nm³ (Mega Joules sobre Normo metro cúbico). Por tanto, se empleará un valor inicial de 10MJ/ Nm³.

$$V_f = \frac{0,02667 \, MW}{10MJ} = 0,002667 \frac{Nm^3}{s}$$
$$V_f = 9,6 \frac{Nm^3}{h}$$

En la Figura 6 se muestra el esquema de gasificacion de biomasa con los factores que fueron evaluados en este proyecto.

Figura 6

Esquema de gasificación de biomasa



Nota. La figura muestra los factores claves a tener en cuenta para la gasificación de biomasa.

7. ANÁLISIS MATEMÁTICO DEL PROCESO DE GASIFICACIÓN

En esta sección se realiza el análisis matemático que describe el proceso de gasificación de la biomasa dentro del reactor cuando reacciona con el agente oxidante/gasificante. Para ello se propone seguir el modelo no estequiométrico de equilibrio termodinámico; el cual se sugiere para materia de alimentación como la biomasa cuya formula química exacta no es completamente conocida. Los datos de entrada necesarios para la resolución de este método son proporcionados por el análisis último de la alimentación y el agente oxidante que se desea implementar en el sistema [31].

7.1 Formula Empírica

La fórmula empírica de la biomasa a utilizar puede ser determinada a partir del análisis ultimo. De esta forma se expresa la composición química de cada elemento en forma de cantidad de átomos por mol de biomasa.

Primero se calculan los moles de cada elemento contenidos en la masa de la alimentación.

$$n_j = \frac{m_j}{Pm_j} \qquad \qquad \text{Ec. (9)}$$

Donde n_j es la cantidad de moles del elemento j contenida en la masa de alimentación, m_j es la masa del elemento j en la alimentación y Pm_i es el peso molecular del elemento j.

A continuación, se calcula algebraicamente la cantidad de moles de cada elemento por cada 100 gramos de biomasa, utilizando la composición de la cascarilla de arroz de la sección 7.1.4.

$$n_{C} = \frac{(100g) * (38,83\%)}{12 \ g/mol} = 3,2358 \ mol$$
$$n_{H} = \frac{(100g) * (4,75\%)}{1 \ g/mol} = 4,75 \ mol$$
$$n_{O} = \frac{(100g) * (35,47\%)}{16 \ g/mol} = 2,2168 \ mol$$
$$n_{N} = \frac{(100g) * (0,52\%)}{14 \ g/mol} = 0,03714 \ mol$$

Luego, se dividide cada resultado entre los moles de carbono obtenidos. Esto se realiza para encontrar la mínima relación que existe entre cada elemento con respecto a 1 átomo de carbono, dando como resultado la formula empírica de la cascarilla de arroz.

$$CH_{1,46793}O_{0,6851}N_{0,011478}$$
 Ec. (10)

7.2 Equilibrio Termodinámico

Una vez conocidas las reacciones que se producen dentro del reactor de gasificación y los componentes que conforman el gas de síntesis resultante, se procede a encontrar las proporciones de las sustancias que reaccionan y las sustancias obtenidas en el proceso. Este cálculo puede llevarse a cabo a partir del concepto de equilibrio termodinámico.

El equilibrio químico hace referencia al estado de una reacción química reversible que no produce cambios significantes en las concentraciones de sus componentes (reactivos y productos). El equilibrio químico se logra cuando la velocidad con la que se forman los productos es igual a la velocidad a la que se forman los reactivos (en la reacción inversa), de esta forma, los compuestos reaccionantes en las reacciones directa e inversa nunca se consumen en su totalidad [34].

Ahora bien, las soluciones bajo estos sistemas en equilibrio pueden llevarse a cabo bajo el modelo estequiométrico y por el modelo no estequiométrico. Para el modelo estequiométrico es necesario tener conocimiento de las reacciones que se desean modelar, a diferencia del no estequiométrico que asume condiciones de equilibrio termodinámico para la resolución.

7.2.1 Modelo No-Estequiométrico

El modelo de equilibrio no estequiométrico utiliza los conceptos termodinámicos de energía libre de Gibbs para su resolución por modelos matemáticos. Dado que la variación de energía libre de Gibbs se presenta en función de la temperatura "*T*", cambio de entalpia " ΔH " y cambio de entropía " ΔS " de un sistema bajo condiciones de temperatura variable (Ec. 11), o bajo condiciones estándar de temperatura y presión constante (Ec. 12).

 $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

(11)

Y en condiciones estándar se presenta de la siguiente forma:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ} \tag{12}$$

Ec.

Ec.

Ec.

De igual forma, se puede encontrar la energía de Gibbs de una sustancia a partir de su energía estándar y del coeficiente de reacción, tal como lo expresa la Ec. 13.

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \cdot \ln(Q) \tag{13}$$

A partir de esta relación, se puede predecir cuándo una reacción sucede de manera espontánea o no espontanea, además, la energía libre de Gibbs proporciona información pertinente sobre la estabilidad de la reacción, siendo así, que el sistema se encontrara en equilibrio cuando la variación de energía libre es mínima. Esto convierte a la función de estado de Gibbs como la función termodinámica más comúnmente utilizada en aplicaciones de ingeniería [35].

Con el objeto de expresar la función de Gibbs en términos de los moles de las sustancias en la gasificación, se utiliza la ecuación 13 en forma general para todas las sustancias [34].

$$G_T = \sum_{s=1}^N n_s \Delta G_{f,s}^0 + \sum_{s=1}^N n_s RT \ln\left(\frac{n_s}{\sum n_s}\right)$$
 (14)

La ecuación anterior será entonces la que se desea modelar para minimizar la energía libre total de Gibbs. De modo que para lograr la minimización matemática se utilizara el método de los multiplicadores de Lagrange.

$$L(x, y) = f(x, y) - \lambda g(x, y)$$
(15)

Donde f(x, y) es la función objetivo que se desea minimizar, λ es el multiplicador de Lagrange y g(x, y) será la función restricción que condiciona el problema de minimización (Ec. 16).

$$\sum_{i=1}^{N} a_{s,e} n_s = A_e$$
(16)

En esta ocasión, la función restricción que tenemos es que el número átomos del elemento *e* ingresados al sistema debe ser igual a la suma de átomos de elemento *e* en la sustancia producto *s* (Ec. 16). Por lo tanto, la función de Lagrange queda:

$$L = G_T - \sum_{j=1}^M \lambda_j \left(\sum_{i=1}^N a_{s,e} n_s - A_e \right)$$
 Ec. (17)

Donde G_T es la energía total de Gibbs dentro del reactor, λ_j el multiplicador de Lagrange para cada elemento, $a_{s,e}n_s$ número de átomos de sustancia a la salida y A_e número de átomos a la entrada. Sustituyendo la Ec. 14 en la Ec. 17 se obtiene.

$$L = \sum_{s=1}^{N} n_s \Delta G_{f,s}^0 + \sum_{s=1}^{N} n_s RT \ln\left(\frac{n_s}{\Sigma n_s}\right) - \sum_{e=1}^{M} \lambda_j \left(\sum_{s=1}^{N} a_{s,e} n_s - A_e\right)$$
(18)

Evaluando sus derivadas parciales de cada sustancia a cero queda:

$$\frac{\partial L}{\partial t} = 0$$
 Ec. (10)

$$\overline{\partial n_s} = 0 \tag{19}$$

En la forma general:

$$\frac{\partial L}{\partial n_s} = \frac{\Delta G_{f,s}^0}{RT} + \sum_{s=1}^N \ln\left(\frac{n_s}{\sum n_s}\right) + \frac{1}{RT} \sum_{e=1}^M \lambda_e\left(\sum_{s=1}^N a_{s,e} n_s\right) = 0$$
(20)

7.3 Predicción de Gases Producidos

Para la predicción de los gases producidos, se sustituyen los valores correspondientes en la Ecuación de minimización de energía de Gibbs (Ec. 20) para cada sustancia producto, dando así, una ecuación por cada elemento del cual se desea predecir su composición final. Primordialmente se estima que los gases productos sean Hidrógeno (H₂), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) y vapor de agua (H₂O).

Para el metano:

$$\frac{\overline{\Delta G^{0}}_{CH_{4}}}{RT} + \ln\left(\frac{n_{CH_{4}}}{n_{T}}\right) + \frac{1}{RT}\lambda_{C} + \frac{4}{RT}\lambda_{H} = 0$$
(21)

Para el dióxido de carbono:

$$\frac{\overline{\Delta G^0}_{CO_2}}{RT} + \ln\left(\frac{n_{CO_2}}{n_T}\right) + \frac{1}{RT}\lambda_C + \frac{2}{RT}\lambda_O = 0$$
(22)

Para el monóxido de carbono:

$$\frac{\overline{\Delta G^0}_{CO}}{RT} + \ln\left(\frac{n_{CO}}{n_T}\right) + \frac{1}{RT}\lambda_C + \frac{1}{RT}\lambda_O = 0$$
(23)

Para el hidrógeno:

$$\frac{\overline{\Delta G^0}_{H_2}}{RT} + \log\left(\frac{n_{H_2}}{n_T}\right) + \frac{1}{RT}\lambda_H = 0$$
(24)

Para el vapor de agua:

$$\overline{\Delta G^0}_{H_20}$$
 , (n_{H_20}) , 2 , 1 , 2 EC.

$$\frac{-H_{2O}}{RT} + \ln\left(\frac{H_{2O}}{n_T}\right) + \frac{2}{RT}\lambda_H + \frac{1}{RT}\lambda_O = 0$$
(25)

Donde $\lambda_C, \lambda_H, \lambda_O$ son los multiplicadores de Lagrange para el carbono, hidrógeno y oxígeno respectivamente y $\overline{\Delta G^0}_i$ en $\frac{kJ}{mol}$ es la variación de energía parcial para cada sustancia *i* en condiciones de presión y temperatura constante en *K*.

7.3.1 Balance de átomos del sistema.

Teniendo en cuenta la reacción general.

Ec.

$$\alpha \cdot CH_{a1}O_{a2}N_{a3} + \beta \cdot H_2O = n_1C + n_2H_2 + n_3CO + n_4CO_2 + n_5H_2O + n_6CH_4 + Q$$
(26)

Hacemos un balanceo atómico de las reacciones.

Para el carbono:

$$a_{CH_4,C}n_{CH_4} + a_{CO,C}n_{CO} + a_{CO_2,C}n_{CO_2} = A_C$$

$$(1) \cdot n_{CH_4} + (1) \cdot n_{CO} + (1) \cdot n_{CO_2} = \alpha$$

$$n_{CH_4} + n_{CO} + n_{CO_2} = \alpha$$
 Ec. (27)

Para el hidrógeno:

$$a_{CH_4,H}n_{CH_4} + a_{H_2,H}n_{H_2} + a_{H_2O,H}n_{H_2O} = A_H$$

$$(4) \cdot n_{CH_4} + (2) \cdot n_{H_2} + (2) \cdot n_{H_2O} = a_1 \cdot \alpha + 2 \cdot \beta$$

$$4n_{CH_4} + 2n_{H_2} + 2n_{H_2O} = a_1\alpha + 2\beta$$
Ec. (28)

Para el oxígeno:

$$a_{CO_{2},0}n_{CO_{2}} + a_{CO,0}n_{CO} + a_{H_{2}O,H}n_{H_{2}O} = A_{O}$$

$$(2) \cdot n_{CO_{2}} + (1) \cdot n_{CO} + (1) \cdot n_{H_{2}O} = a_{2} \cdot \alpha + \beta$$

$$2n_{CO_{2}} + n_{CO} + n_{H_{2}O} = a_{2}\alpha + \beta$$
Ec. (29)

Basado en la formula empírica de la biomasa utilizada en este trabajo, tenemos que los coeficientes a_1, a_2 tienen los siguientes valores:

$$a_1 = 1,46793$$

 $a_2 = 0,68510$

Por lo tanto, el sistema de ecuaciones del balanceo atómico para la cascarilla de arroz queda de la forma:

$$n_{CH_4} + n_{CO} + n_{CO_2} = 1$$
 Ec. (30)

$$4n_{CH_4} + 2n_{H_2} + 2n_{H_20} = 1,46793 + 2\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)$$
 Ec. (31)

$$2n_{CO_2} + n_{CO} + n_{H_2O} = a_2 + \frac{\beta}{\alpha}$$
 Ec. (32)

Donde β/α es la relación molar entre la biomasa inicial y el agente oxidante (vapor) utilizado, de esta forma la relación molar será un dato de entrada específico del sistema para poder evaluar su influencia sobre las fracciones del gas producido.

7.3.2 Energía libre de Gibbs

Adicionalmente, para la solución del sistema de ocho ecuaciones para los 5 gases productos, se hace necesario encontrar los valores de la variación de la energía libre de Gibbs de cada elemento con respecto a la temperatura del sistema; para ello se hace uso de las ecuaciones termodinámicas desarrolladas en "NASA Technical Memorandum 4513" [36] y de los coeficientes que nos ofrecen para cada ecuación.

$$\Delta G_{f,i}^{0}(T) = \left(\sum n_p G_f^{0}(T)\right)_{PRODUCTOS} - \left(\sum n_r G_f^{0}(T)\right)_{REACTIVOS}$$
Ec. (33)

De modo que para encontrar la variación de la energía libre de formación de una sustancia i es pertinente conocer cuál es la ecuación química de formación que da resultado a esa sustancia y los respectivos moles que n_p , n_r que conforman la reacción. Una vez conocido esto, la ecuación se puede reescribir en función de las entalpias, entropías y temperatura.

$$\Delta G_{f,i}^{0}(T) = \left(\sum n_{p} [H_{f}^{0}(T) - TS_{f}^{0}(T)] \right)_{PRODUCTOS} - \left(\sum n_{r} [H_{f}^{0}(T) - TS_{f}^{0}(T)] \right)_{REACTIVOS}$$
 Ec. (34)

Para el calor especifico a una temperatura T:

$$\frac{C_p^0(T)}{R} = c_1 + c_2 T + c_3 T^2 + c_4 T^3 + c_5 T^4$$
 Ec. (35)

Para la entalpia a una temperatura T:

$$\frac{H^{0}(T)}{RT} = c_{1} + c_{2}\frac{T}{2} + c_{3}\frac{T^{2}}{3} + c_{4}\frac{T^{3}}{4} + c_{5}\frac{T^{4}}{5} + \frac{c_{6}}{T}$$
 Ec. (36)

Para la entropía a una temperatura T:

$$\frac{S^{0}(T)}{R} = c_{1}\ln(T) + c_{2}T + c_{3}\frac{T^{2}}{2} + c_{4}\frac{T^{3}}{3} + c_{5}\frac{T^{4}}{4} + c_{7}$$
 Ec. (37)

Los valores obtenidos de los coeficientes para cada sustancia se presentan en la Tabla 9:

Tabla 9

Coeficientes termodin	ámicos de	compuestos
-----------------------	-----------	------------

	C 1	C 2	C 3	C4	C 5	C 6	C 7
CH ₄	5,1498	-1,37E-	4,92E-05	-4,85E-	1,67E-11	-	-
		02		08		1,02E+04	4,64E+00
C(gr)	-3,11E-	4,40E-03	1,90E-06	-6,39E-	2,99E-12	-	1,11E+00
	01			09		1,09E+02	
Н	2,5	0	0	0	0	2,55E+04	-4,47E-
							01
СО	3,5795	-6,10E-	1,02E-06	9,07E-10	-9,04E-	-	3,51E+00
		04			13	1,43E+04	
H ₂	2,3443	7,98E-03	-1,95E-	2,02E-08	-7,38E-	-	6,83E-01
			05		12	9,18E+02	
O ₂	3,78245	-3,00E-	9,85E-06	-9,68E-	3,24E-12	-	3,66E+00
		03		09		1,06E+03	
H ₂ O	4,19864	-2,04E-	6,52E-06	-5,49E-	1,77E-12	-	-8,49E-
		03		09		3,03E+04	01
CO ₂	2,35677	8,98E-03	-7,12E-	2,46E-09	-1,44E-	-	9,90105
			06		13	4,84E+04	

Nota. Coeficientes obtenidos de "NASA Technical Memorandum 4513" [36]. Disponible: https://ntrs.nasa.gov/citations/19940013151.

Una vez determinados los coeficientes termodinámicos, se procede a calcular las variaciones de energía de formación de cada gas producido utilizando la Ec. 34 y las relaciones moleculares proporcionadas por las reacciones químicas en la sección 7.3. Dichos valores, fueron corroborados

con la herramienta Google Colab utilizando el método que indica Basu [35] en su guía y (Anexo 1).

Figura 7

Variación de Energía de formación de Gibbs de los gases productos.



Variación Energía de Gibbs

Nota. La figura muestra el comportamiento de la energía de formación de los diferentes productos de la gasificación en función de la temperatura.

Variación de entalpía de formación de los gases productos.



Nota. La figura muestra el comportamiento de la entalpia de los diferentes productos de la gasificación en función de la temperatura.

Finalmente, se resuelven las 8 ecuaciones (Ec.21-25, Ec. 30-32) con los valores de la variación de energía de Gibbs expuestos en la Tabla 9 utilizando la herramienta computacional Microsoft Excel Solver, en un rango de temperatura de 700 a 1000 °C, es decir, 973 a 1273 K.

7.3.3 Presión

La presión dentro del gasificador es un factor relativo dependiendo de la calidad del gas y los límites de productos que se espera del proceso, dado que algunas reacciones que se dan dentro del gasificador son sensibles a la presión mientras que otras no lo són [31]. Para efectos del modelo no estequiométrico se tomarán valores de condición estándar, es decir, presión de 1 bar.

7.3.4 Temperatura

La temperatura será un valor variable en el presente estudio, de esta manera, poder estimar el mejor rendimiento del proceso para las condiciones establecidas. Experimentalmente el aumento de temperatura en los sistemas de gasificación ocasiona una mejora en el rendimiento del gasificador, esto provocando una mejor composición del syngas y reduciendo los rangos de alquitranes presentes [37]. Ahora bien, hay que tener en cuenta que el aumento de temperatura puede comprometer los elementos de construcción del gasificador.

7.3.5 Estimación de alquitranes

Altas tasas de relación vapor biomasa (S/B) favorecen el craqueo del *tar* residente en el gasificador debido a que existe más oxigeno disponible que reacciona con los posibles alquitranes formados, pero una relación muy alta de vapor a la entrada solo genera una pérdida de vapor que sale expulsado a la salida del gasificador sin reaccionar.

Cabe resaltar que el *tar* es una mezcla compleja de compuestos químicos e hidrocarburos que son condensables cuando se disminuye la temperatura, por ejemplo, en zonas de salida del gas de síntesis donde la tubería está en contacto con el medio ambiente. Estos componentes pueden resultar peligrosos para algunas aplicaciones dado que son contaminantes, reducen el valor calorífico del gas y pueden afectar componentes mecánicos donde los líquidos no son admitidos.

Entre los compuestos con mayor presencia en la mezcla del *tar* se encuentra el benceno (fórmula química C_6H_6) con 37.9%, por lo cual, será el principal componente que será estudiado. La forma de la ecuación Ec. 20 se muestra de la siguiente forma:

$$\frac{\Delta G^0}{RT} + \ln\left(\frac{n_{C_6H_6}}{n_T}\right) + \frac{6}{RT}\lambda_C + \frac{6}{RT}\lambda_H = 0 \qquad \text{Ec. (38)}$$

Se pueden esperar buenos rendimientos del gasificador con una baja formación de alquitranes (*tar*) en un rango de valores de 0,015 a 3 g/Nm³ para los gasificadores de lecho fijo de tipo flujo descendente [37].

La energía de Gibbs para diferentes temperaturas a presión estándar se calcula tomando en cuenta que la energía libre de formación es una ecuación que describe una recta, y utilizando la ecuación Ec. 12 para el benceno queda de la forma:

$$\Delta G^{\circ}(T) = \Delta H^{\circ}_{C_6H_6} - T\Delta S^{\circ}_{C_6H_6}$$
 Ec. (39)

 $\operatorname{Con} \Delta H^{\circ}_{C_{6}H_{6}} = 82,867 \frac{kJ}{mol} \ y \ \Delta S^{\circ}_{C_{6}H_{6}} = -0,15707 \ \frac{kJ}{mol \cdot K} \ \text{como valores constantes.}$

7.4 Adecuación de gas de síntesis

Idealmente, el gas de síntesis debe salir del gasificador con una baja concentración de contaminantes, sin embargo, esto no sucede debido a factores que no permiten una debida optimización del sistema. La limitación de temperaturas, la conversión incompleta de carbón, alta presencia de cenizas en la biomasa, y muchos factores adicionales son algunos que se pueden mencionar.

Es por eso que se sugiere crear un plan preventivo para asegurar que el producto final sea el deseado y evitar imprevistos de su uso en las aplicaciones. Para ello se propone la implementación de un esquema básico de adecuación del gas de síntesis [32].

La propuesta involucra un ciclón a la salida del gasificador, el cual se encarga de atrapar las cenizas y solidos densos. Esto ocurre gracias a su geometría, que produce un movimiento circular de estilo centrifugado cuando el gas ingresa de forma tangencial, logrando separar el material particulado del gas. En el proceso, se logra condensar una parte del alquitrán por la convección.

Luego, el gas ingresa a un intercambiador de calor que enfriara el gas a una temperatura inferior a los 100 grados centígrados, condensando la fracción de vapor presente que no puedo reaccionar en el gasificador. El equipo también tiene como propósito, disminuir la temperatura para tener un mayor aprovechamiento en el motor.

Por último, el gas pasa por una etapa final de filtrado, haciendo pasar la corriente por un arreglo de materiales que impedirán el paso de las partículas más finas que hayan podido permanecer en la corriente de gas, actuando como filtro. Todo el sistema es impulsado por un ventilador debidamente regulado para la velocidad de flujo que se desea. El procedimiento descrito se ilustra en la Figura 9.





Nota. La figura muestra el esquema básico propuesto de adecuación del gas de síntesis para un motor de combustión interna.

8. ANÁLISIS TERMODINÁMICO DEL CICLO OTTO

8.1 Generalidades del ciclo otto

El ciclo otto es un ciclo termodinámico de los motores de combustión interna o comúnmente conocido como encendido por chispa, en estos ciclos el fluido de trabajo es una mezcla de aire combustible que genera el movimiento del pistón al combustionar cuando se encuentra a una alta presión, provocando una transmisión de trabajo en el mecanismo cilindro-embolo. El ciclo Otto comprende 4 etapas como se mencionó anteriormente: compresión, expansión, escape y admisión. En estos motores la mezcla de aire-combustible es expulsado del cilindro mecánico como gases de combustión quemados y son remplazados por una dosis de mezcla que ingresa al cilindro para repetir el proceso.

Además, los ciclos reales de los motores incluyen factores irreversibles que complican el estudio de los mismos. Es por eso que se asumen idealizaciones para simplificar el análisis, omitiendo las irreversibilidades.

- No se toma en cuenta la fricción.
- La expansión y la compresión se llevan a cabo en cuasi equilibrio.
- Proceso Isentrópico. La transferencia de calor en las tuberías conectadas al sistema no se considera significante.

8.2 Suposiciones de aire estándar

Reconociendo la complejidad de los ciclos termodinámicos reales, se hace el uso de las suposiciones de aire estándar para reducir la dificultad del ciclo a un punto que se pueda manejar. Estas suposiciones asumen trabajar los procesos de forma reversible e incluyen reemplazar el fluido de trabajo (mezcla aire-combustible) como aire únicamente, dado que, el volumen del aire representa la mayoría del fluido, por lo tanto, el comportamiento será muy aproximado. Y, además, los procesos de combustión y de escape son sustituidos por una adición y rechazo de calor respectivamente.

En la Figura 10 se ilustra el cambio que ocurra al utilizar las suposiciones de aire estándar dentro de la cámara de combustión.



Suposición de aire estándar.

Nota. Tomado de: [20] C. Yunus A. and B. Michael A., Termodinámica. (8va ed.) Mc Graw Hill Education.

Como se puede apreciar en la Figura 10, el combustible ya no se toma en cuenta internamente del cilindro, a su vez, la adición de calor emulará el comportamiento del combustible cuando ocurre la ignición. Además, se tomará suposición de aire estándar frio, con los calores específicos del aire constantes y a 25°C.

La Figura 11 muestra los diagramas de presión y temperatura de los procesos reversibles.

Diagramas P-v y T-s del ciclo Otto ideal



Nota. Los gráficos exhiben el comportamiento de los estados en un ciclo otto ideal. Tomado de: [20] C. Yunus A. and B. Michael A., Termodinámica. (8va ed.) Mc Graw Hill Education.

8.2.1 1era Ley de la Termodinámica para el ciclo Otto ideal

El principio de la conservación de la energía para sistemas cerrados se aplicará en los 4 procesos del ciclo otto para evaluar la interacción de los mecanismos de transferencia de energía. Al ser sistema cerrado, no se hace efectivo la variación de la masa, por tanto, la ecuación queda simplificada.

$$Q_{NETO} - W_{NETO} = \Delta E_{SISTEMA}$$
 Ec. (40)

De la ecuación, Q_{NETO} es la variación de calor entre el calor de entrada y el de salida, W_{NETO} es el trabajo neto efectuado al cilindro embolo, y $\Delta E_{SISTEMA}$ es el cambio en la energía interna del sistema.

8.2.2 Procesos Isentrópicos para el ciclo Otto

Para los procesos isentrópicos, compresión y expansión del gas, correspondientes a los procesos 1-2 y 3-4 respectivamente de la Figura 11, se emplearán las relaciones isentrópicas de los gases ideales. Teniendo así, ecuaciones que correlacionan a la presión, temperatura y volumen de cada estado (Ec. 41 y Ec. 42).

Proceso 1-2

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{k-1}{k}} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{k-1}$$
 Ec. (41)

Proceso 3-4

$$\frac{T_3}{T_4} = \left(\frac{P_3}{P_4}\right)^{\frac{k-1}{k}} = \left(\frac{V_4}{V_3}\right)^{k-1}$$
 Ec. (42)

8.3 Poder calorífico del gas

El poder calorífico del gas producto puede ser calculado multiplicando las fracciones molares/volumétricas de cada sustancia del gas " y_s " por su respectivo poder calorífico " PC_s ", de modo que se expresa:

$$PC_{gas} = \sum y_s * PC_s$$
 Ec. (43)

Los valores caloríficos para cada gas constituyente del gas de síntesis pueden ser encontrados en la Tabla 10.

Tabla 10

	PCS (MJ/Nm ³)	PCI (MJ/Nm ³)
CH ₄	39,82	35,88
СО	12,63	12,63
H ₂	12,74	10,78
CO ₂	0	0

Poderes caloríficos de gases

Nota. La tabla muestra los valores de poder calorífico superior (PCS) e inferior (PCI) para las sustancias que componen el gas de síntesis. Tomado de: [31] Basu, Prabir. (2010). Design of Biomass Gasifiers. Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design

Por lo tanto, conociendo la composición volumétrica del gas de síntesis producido se puede encontrar el poder calorífico tiene el gas, es decir, la cantidad de energía que puede generar el gas por unidad de volumen cuando se produzca la combustión en el motor. En este caso se usa únicamente el poder calorífico inferior dado que en la aplicación del motor de combustión interna los gases quemados con calor remanente salen expulsados de la cámara del pistón; así que se usan los valores de la tabla 10 para calcular el poder calorífico inferior del gas.

$$PCI_{gas} = PCI_{CH_4}y_{CH_4} + PCI_{CO}y_{CO} + PCI_{H_2}y_{H_2}$$
 Ec. (44)

Donde $y_{CH_4}, y_{CO}, y_{H_2}$ son las fracciones volumétricas para el metano, monóxido de carbono e hidrogeno respectivamente.

Como se puede notar, no se toman en cuenta aquellos gases de composición que no son combustibles y que no tienen poder calorífico significativo que aportar, tal como, el CO2 que es gas resultante de las reacciones que tienen lugar en el gasificador.

Sustituyendo los valores se obtiene la ecuación particular al considerar solamente el CH₄, CO y el H₂.

$$PCI_{gas} = 35,88 \cdot y_{CH_A} + 12,63 \cdot y_{CO} + 10,78 \cdot y_{H_2}$$
 Ec. (45)

8.4 Eficiencia de gas frío

La eficiencia de gas frio o CGE por sus siglas en ingles es el parámetro comúnmente utilizado como forma de medición del potencial energético que te puede ofrecer el gas obtenido a partir de la gasificación. Esta ecuación relaciona los poderes caloríficos del gas y de la biomasa con la tasa de volumen de producción y alimentación respectivamente [39].

$$EGF = \frac{PCI_{gas} * V_{f_{gas}}}{PCI_{biomasa} * M_{f_{biomasa}}}$$
Ec. (46)

8.5 Parámetros de operación

Se establece que para la admisión de gas frio se tendrá una temperatura de 20°C a presión atmosférica de 101,325 kPa, calor específico a volumen constante Cv de 0,718 kJ/kgK y contante de relación de calores específicos k de 1,4. Adicionalmente, parámetros como geometría, mezcla aire-combustible y calor de entrada son indicados a continuación.

8.5.1 Motor Lombardini LGA 340

Se utilizarán las dimensiones descritas en la Tabla 11 del motor Lombardini modelo LGA 340 de 8kW de potencia máxima para evaluar el comportamiento termodinámico del gas de síntesis.

Tabla 11

Especificaciones técnicas Lombardini LGA 340

Cilindros	Desp	Desplazamiento (cm ³)		r _c	Carrera (mm)
1	338			8.5	64
Nota. Tomado de: <u>https://www.varriale.com/es/products/lg</u>				n/es/products/lga-	
340/#1613553379566-a7497e09-13a3.					

Se calcula el volumen total del cilindro " V_{Total} " a partir de la relación de compresión, el volumen desplazado por el cilindro " V_d " y el volumen de la cámara de combustión " V_c ".

$$r_c = \frac{V_c + V_d}{V_c} = 1 + \frac{V_d}{V_c}$$
 Ec. (47)

Despejando V_c .

$$V_{c} = \frac{V_{d}}{r_{c} - 1} = \frac{338 cm^{3}}{8.5 - 1} = 45,067 cm^{3}$$

$$V_{Total} = V_{c} + V_{d} = 338 cm^{3} + 45,067 cm^{3}$$

$$V_{Total} = 383,067 cm^{3} = 3,38307 x 10^{-3} m^{3}$$
Ec. (48)

8.5.2 Mezcla aire combustible

Es la relación volumétrica o másica que entra en la etapa de admisión del cilindro, donde la mayoría del volumen debe ser ocupada por aire. Se evaluarán porcentajes de combustible de 15, 20, 25, 30, 35 y 40%.

8.5.3 Calor de entrada

Se calcula el calor de entrada usando el porcentaje aire-combustible, el volumen del motor y el poder calorífico del gas de síntesis.

$$Q_{entrada} = \% Vol_{gas} \cdot PCI_{gas} \cdot V_{Total}$$
 Ec. (49)

8.6 Cálculos de ciclo otto con gas de síntesis

En primer lugar, se determinó encontrar las temperaturas T y presiones P para cada estado (1,2,3,4) de la Figura 11). De la Ec. 41, teniendo en cuenta que V1/V2 es la relación de compresión, se despeja la temperatura del estado 2.

De igual forma para la presión 2.

$$P_2 = P_1 \cdot rc^k \qquad \qquad \text{Ec. (51)}$$

Se calcula la masa para el estado 1 partiendo de la ecuación de gases ideales, la cual será constante para todo el sistema cerrado.

$$m = \frac{P_1 V_1}{R_{aire} T_1}$$
 Ec. (52)

Donde R_{aire} es la constante de universal de los gases ideales para el aire con un valor de 0,287 kJ/kgK y V_1 será el volumen total del cilindro V_{Total} .

Posteriormente, se aplica la 1era ley de la termodinámica (Ec. 40) en el proceso 2-3 de Adición de calor. Aquí, el cilindro no realiza ningún trabajo.

$$Q_{entrada} = m \cdot c_v \cdot (T_3 - T_2)$$
 Ec. (53)

T (53)

Despejando T_{3.}

$$T_3 = \frac{Q_{entrada}}{m \cdot c_v} + T_2$$
 Ec. (54)

Igualando la ecuación de gases ideales para 2 y 3.

$$\frac{P_2 \cdot V_2}{T_2} = \frac{P_3 \cdot V_3}{T_3}$$
 Ec. (55)

Aquí V_2 será el volumen mínimo V_c . Además, en este punto $V_2 = V_3$, por tanto, despejando la P₃.

$$P_3 = P_2 \cdot \frac{T_3}{T_2}$$
 Ec. (56)

Ahora bien, para el estado 4 se establece nuevamente la relación isentrópica de la Ec. 42, y se despeja T_4 .

$$T_4 = \frac{T_3}{r_c^{k-1}}$$
 Ec. (57)

La presión del estado 4 se calcula con la ecuación de gases ideales.

Luego, la se aplica la primera ley de termodinámica (Ec. 40) en los procesos 1-2 de compresión isentrópica, 3-4 de expansión isentrópica y proceso 4-1 de rechazo de calor a volumen constante.

Proceso 1-2 compresión isentrópica. Solo presenta trabajo del pistón en forma negativa ya que es trabajo hecho sobre el sistema.

$$-(-W_{1-2}) = m \cdot c_{v} \cdot (T_{2} - T_{1})$$

$$W_{1-2} = m \cdot c_{v} \cdot (T_{2} - T_{1})$$

Ec. (59)

Proceso 3-4 expansión isentrópica. Existe trabajo del cilindro en forma positiva dado que es trabajo hecho por el gas.

$$-W_{3-4} = m \cdot c_{v} \cdot (T_{4} - T_{3})$$

$$W_{3-4} = m \cdot c_{v} \cdot (T_{3} - T_{4})$$

Ec. (60)

Proceso 4-1 rechazo de calor a volumen constante. En este caso, solo existe calor de salida, se toma negativo dado que es quitado del sistema.

$$-Q_{salida} = m \cdot c_{v} \cdot (T_{1} - T_{4})$$

$$Q_{salida} = m \cdot c_{v} \cdot (T_{4} - T_{1})$$
Ec. (61)

Se calcula la eficiencia térmica del sistema.

$$\eta_t = 1 - \frac{Q_{salida}}{Q_{entrada}} \qquad \qquad \mathbf{Ec.} (62)$$

Se calcula la relación de trabajo de retroceso. La cual es un parámetro que relaciona la energía que utiliza el sistema para la compresión, comparada con la que genera el sistema en el tiempo de expansión.

$$r_{retroceso} = \frac{W_{compression}}{W_{expansion}} = \frac{W_{1-2}}{W_{3-4}}$$
 Ec. (63)

Por último, se calcula la presión media efectiva. Cuyo valor representara la presión ficticia constante que experimentaría el cilindro para realizar el trabajo.

$$PME = \frac{W_{NETO}}{V_1 - V_2}$$
 Ec. (64)

9. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La fracción molar de cada compuesto formado fue calculado utilizando el procedimiento descrito en la sección 8 de este trabajo. Para ello, se comenzó empleando una relación molar de vapor contra biomasa (S/B) de 1 y Temperatura de 800°C como caso base; y se asume una conversión total del carbón. La Figura 12 muestra el gas producido bajo estas condiciones iniciales.

Para S/B = 1:

Figura 12

Composición del gas producto, S/B = 1.



Nota. La figura muestra la composición en fracción molar de los gases productos bajo diferentes temperaturas.

Bajo esta configuración, se obtienen fracciones máximas del hidrógeno del 45,07% a una temperatura de 800 °C. A partir de valores superiores de temperatura, la fracción de hidrógeno tiende a disminuir, sin embargo, la fracción del monóxido aumenta conforme aumenta la temperatura. De forma contraria, los porcentajes de dióxido de carbono y metano tienden a disminuir a elevadas temperaturas.

Luego se fueron realizando variaciones sobre el parámetro (S/B) para determinar su influencia en la composición final del gas. Esto supone modificar las ecuaciones Ec. 31 y Ec. 32 respectivamente

y efectuar nuevamente el cálculo para cada temperatura. La variación en la composición para otros valores de S/B se muestran a continuación. La Figura 13 muestra la composición del gas producto a una relación S/B de 0,8.

Para S/B = 0.8:

Figura 13

Composición del gas producto, S/B = 0.8.



S/B = 0.8

Nota. La figura muestra la composición en fracción molar de los gases productos

bajo diferentes temperaturas.

Se obtiene una fracción de hidrógeno máxima de 46,52% a 800 °C, valores de monóxido de carbono en rangos de 28-35%, dióxido de carbono menor al 10% y metano por debajo del 5% de composición.

Para S/B = 0.9. La Figura 14 muestra la composición del gas producto a una relación S/B de 0.9.

Composición del gas producto, S/B =0,9.



Nota. La figura muestra la composición en fracción molar de los gases productos bajo diferentes temperaturas.

Para S/B = 1,3. La Figura 15 muestra la composición del gas producto a una relación S/B de 1,3.

Composición del gas producto, S/B = 1,3.



Nota. La figura muestra la composición en fracción molar de los gases productos bajo diferentes temperaturas.

Para S/B = 1,6. La Figura 16 muestra la composición del gas producto a una relación S/B de 1,6.

Composición del gas producto, S/B = 1,6.





En esta relación vapor-biomasa, se consiguen los valores más bajos de hidrógeno, con valores máximo de 40,73%. También, se estiman fracciones de vapor de agua superiores a 28% y composición de dióxido de carbono de al menos 6,46%.

Las Figuras 17 y 18 presentan las relaciones de la fracción producida de hidrógeno y monóxido de carbono respectivamente en función de la tasa S/B.

Fracción molar del CO vs S/B



Nota. Fracción molar de monóxido de carbono presente en el gas de síntesis.

Se observa que la tendencia del dióxido de carbono es inversamente proporcional a la relación S/B, donde se obtienen porcentajes superiores al 30% en la relación S/B de 0,8.

Fracción molar del H₂ vs S/B



Nota. Fracción molar de hidrógeno presente en el gas de síntesis

De igual forma que la figura 17, la fracción de hidrógeno es mayor al disminuir la relación S/B, logrando nuevamente valores máximos cuando la relación vapor-biomasa es de 0,8.

Como resultado, se obtiene la mayor fracción de hidrógeno en el gas de síntesis en la menor relación S/B de 0.8 con valores volumétricos de hidrógeno del 45-46% a temperaturas mayores a 750 °C; y para el caso inicial de S/B = 1 igualmente se obtiene un buen rendimiento del gas producido. Se puede apreciar la comparativa de los resultados conseguidos por el modelo de minimización de Gibbs contra los resultados experimentales de la gasificación de la cascarilla de arroz en vapor para una relación S/B = 1.



Comparativa fracciones molares con valores referencia.

Es notable que las fracciones del gas de síntesis son muy parecidas a excepción de la fracción de CO2 que se muestra en los valores de referencia, sin embargo, se debe mencionar que se considera la salida de vapor de agua en el modelo de minimización de Gibbs, al igual que se debe tomar en cuenta que el análisis ultimo para la cascarilla de arroz no es totalmente constante en todos los estudios, por lo tanto, estos resultados son una aproximación inicial a la composición que se puede obtener.

De la misma manera, la Figura 20 muestra el rango de rendimiento volumétrico de los diferentes gases de gasificación a partir de la cascarilla de arroz para tasas de S/B variadas; que corroboran la misma tendencia de la fracción molar encontrada en este trabajo bajo la minimización de Gibbs. Donde el término "EXP" son los valores experimentales de referencia del autor y "STEM" es el método utilizado por el autor en su investigación.
Figura 20



Tendencia de Rendimiento del gas de síntesis producido.

Nota. Tomado de: George, Joel & Palatel, Arun & Chandrasekharan, Muraleedharan. (2016). ScienceDirect Stoichiometric Equilibrium Model based Assessment of Hydrogen Generation through Biomass Gasification. Procedia Technology. 25. 982-989. 10.1016/j.protcy.2016.08.194. Disponible: <u>https://www.researchgate.net/publication/308517467_ScienceDirect_Stoichio</u> <u>metric_Equilibrium_Model_based_Assessment_of_Hydrogen_Generation_thr</u> <u>ough_Biomass_Gasification</u>.

En continuación, para el caso donde se incluye el benceno en el sistema de ecuaciones, existen ciertos inconvenientes donde la herramienta Solver no puede solucionar el sistema de ecuaciones para ningún valor de temperatura, no obstante, el valor más aproximado a la solución a una temperatura de 750 grados se muestra en la tabla a continuación:

Tabla 12

	CH ₄	CO2	СО	H ₂	H ₂ O	C6H6
Moles	0,101478641	0,338336218	0,698937384	1,221517537	0,309490181	7E-13
% y	3,8010%	12,6729%	26,1798%	45,7538%	11,5924%	0,0000000026%

Valores de Solución aproximada para el benceno

Nota. La tabla muestra los moles y fracción volumétrica obtenida de los gases al incluir el benceno.

Como se puede observar, este modelo presenta problemas al resolver los sistemas de ecuaciones que incluyen a los compuestos hidrocarburos complejos, aun así, la solución más aproximada arroja que la composición del benceno será muy baja (casi nula) en comparación de la composición volumétrica de los otros gases. Dicho esto, no se recomienda realizar asumir la ausencia de estos componentes en el diseño experimental y se deberían tomar las medidas necesarias, tales como sistemas de limpieza o filtrado para asegurar un producto final seguro y de mejor calidad.

Una vez cuantificada la fracción volumétrica de los gases resultantes, se procede a calcular el poder calorífico para el caso base (S/B = 1) en las diferentes temperaturas de obtención del gas. Tal como lo muestra la Tabla 13.

Tabla 13

T(°C)	650	700	750	800	850	900	950	1000
PCI S/B=1 (MJ/Nm ³)	9,174	8,840	8,689	8,646	8,641	8,647	8,654	8,662
PCI S/B=0,9 (MJ/Nm ³)	N/A	9,721	9,472	9,383	9,361	9,360	9,364	9,370

Poder calorífico del gas de síntesis producido

Nota. La tabla muestra los valores del poder calorífico inferior para distintas condiciones de operación de T y S/B.

El poder calorífico del gas de síntesis entonces dependerá de la temperatura de operación del gasificador y de la tasa de alimentación de vapor respecto a la biomasa, mostrando una tendencia a poderes caloríficos mayores a temperaturas más bajas, esto puede relacionarse con que a bajas temperaturas hay mayor contenido de gas metano en la mezcla, el cual posee el mayor valor calorífico entre los gases estudiados. Se escogerá un PCI de 8,646 MJ/Nm³ debido a que se tomara un valor conservador de vapor-biomasa de 1 para disminuir la cantidad posible de *tar* formado, y una temperatura de 800°C la cual es la que mayor porcentaje de hidrógeno genera.

Posteriormente, la eficiencia de gas frio es calculada con la ecuación Ec. 46 para el caso base.

$$EGF = \frac{8,646 \frac{\text{MJ}}{\text{Nm}^3} * 9,6 \frac{Nm^3}{h}}{18,824 \frac{\text{MJ}}{kg} * 6,375 \frac{kg}{h}}$$

$$EGF = 0,6916 = 69,16\%$$

Por lo tanto, el gas producido exhibe una eficiencia de gas frio del 69.16%.

Luego, se calculan los valores del ciclo termodinámico de cada estado para los volúmenes añadidos de 15, 20, 25, 30, 35 y 40% de gas de síntesis con un poder calorífico de 8,646 MJ/Nm³ (S/B = 1 y 800°C).

En la Tabla 14 se aprecia un aumento en las temperaturas máximas y presiones máximas de los ciclos conforme se incrementa el volumen añadido del gas de síntesis. Con temperatura máxima

de 4.602,97 K y presión de 13,53MPa respectivo al final de la adición de calor, es decir, cuando ocurre la combustión de los gases, ocurrencia que sucede cuando el porcentaje del gas es 40%.

Tabla 14

%Vol. Gas	T2 [K]	P2 [kPa]	T3 [K]	P3 [kPa]	T4 [K]	P4 [kPa]
15%	689,66	2027,23	2157,15	6340,86	916,46	316,93
20%	689,66	2027,23	2646,31	7778,74	1124,28	388,80
25%	689,66	2027,23	3135,48	9216,62	1332,10	460,66
30%	689,66	2027,23	3624,64	10654,50	1539,92	532,53
35%	689,66	2027,23	4113,81	12092,38	1747,74	604,40
40%	689,66	2027,23	4602,97	13530,25	1955,56	676,27

Temperaturas y Presiones para cada estado

Nota. Se indican los valores de temperatura y presión para cada estado en los diagramas P-v y Ts.

Nótese que la presión y temperatura del estado 2 es igual independiente del porcentaje del gas presente, esto se debe a que solo ocurre la compresión del cilindro y dependerá netamente de la geometría, es decir, de la relación de compresión del motor.

Tabla 15

Trabajo, Calor y parámetros de rendimiento del ciclo

%Vol.	Qent.	Qsal.	W1-2	W3-4	Wneto	$\eta_{ m t}$	PME
Gas	[kJ]	[kJ]	[kJ]	[kJ]	[kJ]	(%)	[kPa]
15%	0,49	0,21	0,13	0,41	0,28	57,52%	827,58
20%	0,65	0,28	0,13	0,50	0,37	57,52%	1103,44
25%	0,81	0,34	0,13	0,60	0,47	57,52%	1379,29
30%	0,97	0,41	0,13	0,69	0,56	57,52%	1379,29
35%	1,13	0,48	0,13	0,78	0,65	57,52%	1931,01
40%	1,30	0,55	0,13	0,88	0,75	57,52%	2206,87

Nota. La tabla muestra los resultados obtenidos de calor de adición, de rechazo, trabajo de compresión, trabajo de expansión, eficiencia térmica y presión media efectiva (PME).

Se observa, que la tendencia es que aumenta el trabajo neto del cilindro, dado que el trabajo de expansión hecho por el gas se incrementa respecto a un mayor calor de entrada suministrado.

La Figura 21, muestra una tendencia inversamente proporcional, el cual demuestra que mientras mayor sea el volumen del gas en el cilindro, menor es el trabajo que se desaprovecha del ciclo de potencia.

Figura 21



Tendencia de relación de trabajo de retroceso.

Nota. La figura presenta la tendencia de relación de trabajo de retroceso

Por último, la Tabla 16 compara el proceso del gas con el equivalente al de la gasolina. La gasolina por su parte posee un poder calorífico inferior de 44,79 MJ/kg, equivalentes a 213,38 MJ/m³ y una relación de aire estequiométrico de 14,7 (kg de aire/ kg de combustible) utilizados en los motores de ciclo otto [40]. Con estos parámetros se calculan los valores del ciclo otto ideal que tendría sobre el mismo motor Lombardini LGA 340.

Por tanto, se puede evidenciar que el consumo de gas por ciclo es mucho menor para la gasolina, debido a que posee un poder calorífico muy superior, alrededor de 25 veces el poder calorífico del gas de síntesis. Así que, para igualar el rendimiento de la gasolina en el motor, se debe suministrar en torno de un 40% del volumen total del cilindro en gas de síntesis.

Tabla 16

	Gasolina	Gas de síntesis
%Vol.	1,60%	40%
T3 [K]	4635,89	4602,97
P3 [kPa]	13627,02	13530,25
T4 [K]	1969,54	1955,56
P4 [kPa]	681,11	676,27
Qin [kJ]	1,31	1,30
Qout [kJ]	0,56	0,55
W3-4 [kJ]	0,88	0,88
Wneto [kJ]	0,75	0,75
r _{retroceso} (%)	14,88%	14,98%
PME [kPa]	2225,43	2206,87

Comparativa ciclo termodinámico del Gas vs Gasolina

Nota. Parámetros termodinámicos de la gasolina contra el gas de síntesis

producido a partir de gasificación de biomasa.

10. CONCLUSIONES

Se realizó la selección de los factores y parámetros más adecuados del proceso de gasificación de la cascarilla de arroz a partir del esquema de gasificación resultante de la revisión bibliográfica. Se concluye que la mejor selección para aplicaciones de escala corta-media son los gasificadores de corriente descendente (Downdraft), otorgando eficiencias de 80%, poca producción de alquitranes y diseños de baja complejidad.

Así mismo, se escoge como agente gasificante al vapor de agua, dada su alta influencia en la fracción de hidrógeno del gas y su facilidad de obtención en comparativa con el oxígeno. Se eligen parámetros operativos de 1 atm, 800 °C y relación vapor-biomasa (S/B) de 1 para el caso base.

El proceso de gasificación de biomasa con vapor de agua como agente oxidante resulta ser un proceso prometedor, ofreciendo fracción volumétrica de hidrógeno (H₂) de alrededor del 45% y monóxido de carbono (CO) de 30% para relaciones S/B de 1:1. De acuerdo con el análisis realizado, el rendimiento de obtención estos gases pueden aumentarse disminuyendo la relación S/B. La fracción de metano (CH₄) solo alcanza un 0,34% y de 7,48% para el dióxido de carbono (CO₂).

Se identifica que, las sustancias con mayor predominancia en el gas producto son el hidrógeno y el monóxido de carbono, seguidos del vapor de agua (H_2O). De este último, se evidencia que un aumento de la relación S/B no resulta en mejoría en la fracción de gases aprovechables, a su vez, incrementa en el vapor de agua a la salida del gasificador, lo cual indica un desaprovechamiento en la generación de vapor.

Se realizó un análisis termodinámico del funcionamiento del gas de síntesis en el ciclo Otto ideal del motor Lombardini LGA 340, cuyos resultados fueron comparados con el desempeño de la gasolina. Se asumieron suposiciones de gas frío, y condiciones de operación en la admisión de gas de 101,35 kPa y 20 °C. El gas de síntesis estimado en la gasificación del caso base logra poderes caloríficos alrededor de 8,646 MJ/Nm³ cuyo valor es 25 veces menor que el de la gasolina. Por tanto, se hace necesario un suministro volumétrico del 40% del gas en el pistón para equiparar a la gasolina.

Cabe destacar que los resultados obtenidos en este trabajo son netamente teóricos e ideales. Por ende, los valores suelen ser mas altos a los que se pueden llegar a obtener en una fase experimental.

Dado que, en condiciones reales existen factores tales como: combustión incompleta de los gases, perdidas de calor, fricción, y demás, que afectan a las temperaturas y presiones que se alcanzan en el cilindro.

Esto se menciona ya que los resultados superan a los valores limites que puede soportar un cilindro de motor de estas características. Donde sus valores críticos reales son de alrededor de 4000 K de temperatura y 13 MPa de presión.

Finalmente se recomienda que para trabajos futuros se tenga en cuenta la formación de alquitranes y de carbón residual en el reactor mediante un modelo cinético para obtener resultados más similar a los experimentales. Adicionalmente, se puede aumentar la alimentacion del reactor para una necesidad energética mucho mayor. Dado que este tipo de gasificadores tiene la capacidad para alimentar motores de más potencia. Por último, se sugiere incluir las ecuaciones de balanceo atómico (Ec 30, 31, 32) como restricciones del modelo de Lagrange para mejorar el respectivo modelo y simplificar la solución.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] United Nations, Department of Economic and Social Affairs, "World Population Prospects 2019," 2019.
- [2] Baillie, J. y Y. Zhang, (Sep 14,2018). "Space for nature." Science (American Association for the Advancement of Science). Disponible: <u>https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/30213888</u>. DOI: 10.1126/science.aau1397.
- [3] FAO, FIDA, OMS, PMA y UNICEF. 2021. El estado de la seguridad alimentaria y la nutrición en el mundo 2021. Transformación de los sistemas alimentarios en aras de la seguridad alimentaria, una nutrición mejorada y dietas asequibles y saludables para todos. Roma, FAO. <u>https://doi.org/10.4060/cb4474es</u>. Disponible: <u>https://www.fao.org/3/cb4474es/cb4474es.pdf</u>.
- [4] Obi,F. O., B. O. Ugwuishiwu and J. N. Nwakaire, (Sep 25,2016)."Agricultural Waste Concept, Generation, Utilization And Management." *Nigerian Journal of Technology*. Disponible: <u>https://explore.openaire.eu/search/publication?articleId=dedup_wf_001::0c3b1cc45bff9</u> <u>6070683270fd6070208</u>. DOI: 10.4314/njt.v35i4.34.
- [5] E. M. Vargas and M. Aguirre, "El salvado de arroz: Procesos de estabilizacion y usos potenciales en la industria colombiana." May 3, 2013.
- [6] Anonymous "WMO Greenhouse Gas Bulletin The State of Greenhouse Gases in the Atmosphere Based on Global Observations through 2020,".
- [7] Lepage, *et al*, Biomass-to-hydrogen: A review of main routes production, processes evaluation and techno-economical assessment, Biomass and Bioenergy, Volume 144, 2021, 105920, ISSN 0961-9534, <u>https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105920</u>.
- [8] Hao Song, Guang Yang, Peixuan Xue, Yuchen Li, Jun Zou, Shurong Wang, Haiping Yang, Hanping Chen, Recent development of biomass gasification for H2 rich gas production, Applications in Energy and Combustion Science, Volume 10, 2022, 100059, ISSN 2666-352X, https://doi.org/10.1016/j.jaecs.2022.100059.

- [9] N. Moriconi, *et al*, Design and Preliminary Operation of a Gasification Plant for Micro-CHP with Internal Combustion Engine and SOFC, Energy Procedia, Volume 81, 2015, Pages 298-308, ISSN 1876-6102, <u>https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.12.100</u>. Disponible: <u>https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610215027496</u>.
- [10] A. Zabaniotou, P. Mitsakis, D. Mertzis, S. Tsiakmakis, P. Manara, Z. Samaras, Bioenergy Technology: Gasification with Internal Combustion Engine Application, Energy Procedia, Volume 42, 2013, Pages 745-753, ISSN 1876-6102, <u>https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.11.077</u>. Disponible: <u>https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610213017797</u>.
- [11] Constantin Pana, Niculae Negurescu, Alexandru Cernat, Cristian Nutu, Ionel Mirica, Dinu Fuiorescu, Experimental Aspects of the Hydrogen Use at Diesel Engine, Procedia Engineering, Volume 181, 2017, Pages 649-657, ISSN 1877-7058, https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.02.446. Disponible: https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.02.446. Disponible: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877705817310305.
- [12] Verhelst,S. y T. Wallner, 2009). "Hydrogen-fueled internal combustion engines." Progress inEnergyandCombustionScience.Disponible:https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360128509000422.DOI:https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.08.001.DOI:
- [13] Garcia Ramirez,L. A. y L. D. León Suárez, "Análisis Energético De Un Sistema De Gasificación De Biomasa Para La Producción De Gas De Síntesis." Fundación Universidad de América, 2018.
- [14] Somya Mishra y Rajesh Kumar Upadhyay, Review on biomass gasification: Gasifiers, gasifying mediums, and operational parameters, Materials Science for Energy Technologies, Volume 4, 2021, Pages 329-340, ISSN 2589-2991, https://doi.org/10.1016/j.mset.2021.08.009.
- [15]ObjetivosdeDesarrolloSostenible.Disponible:https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/objetivos-de-desarrollo-sostenible/.

- [16] Hoja de ruta del Hidrogeno en Colombia. Disponible: https://www.minenergia.gov.co/documents/10192/24309272/Hoja+Ruta+Hidrogeno+Colom bia_2810.pdf;jsessionid=hOjBs8DuAP6D84JToIPgGcEd.portal2.
- [17] ¿Qué es la biomasa? Disponible: <u>https://www.appa.es/appa-biomasa/que-es-la-biomasa/.</u>
- [18] FOCER, Manuales Sobre Energía Renovable: Biomasa/ Biomass. (1era Edicion ed.). Disponible: <u>https://www2.congreso.gob.pe/sicr/cendocbib/con4_uibd.nsf/5EA2E564AF6F41D405257CC_1005B2354/\$FILE/Manuales_sobre_energ%C3%ADa_renovableBIOMASA.pdf.</u>
- [19] A. Kushwah, T.R. Reina y M. Short, Modelling approaches for biomass gasifiers: A comprehensive overview, Science of The Total Environment, Volume 834, 2022, 155243, ISSN 0048-9697, <u>https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155243</u>. Disponible: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969722023361.
- [20] C. Yunus A. y B. Michael A., *Termodinámica*. (8va ed.) Mc Graw Hill Education.
- [21] Universidad Nacional de Cuyo, ""Pared Celular". Disponible: https://fcen.uncuyo.edu.ar/upload/bioveg2018apunte-pared-celular.pdf.
- [22] Rosa B. *et al*, "Título: Caracterización físico-química de residuos agroindustriales (cascarilla de arroz y cascarilla de café), como materia prima potencial para la obtención de bioetanol, Laboratorios de Química UNAN-Managua I-II semestre 2016".
- [23] Mendez, C. "Caracterizacion de la cascarilla de arroz para utilizar como energía renovable en gasificación". Facultad de Ingenieria, Universidad de los Andres, 2010.
- [24] Daffalla SB, Mukhtar H, Shaharun MS (2020) Preparation and characterization of rice husk adsorbents for phenol removal from aqueous systems. PLoS ONE 15(12): e0243540. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0243540
- [25] Torres Giraldo, D. (2018). *Caracterización de la cascarilla de arroz y extracción de celulosa*. Universidad de los Andes.

- [26] Tipanluisa, Luis & Moreno, Gustavo & Guasumba, Jose. (2014). Estudio Experimental De La Combustión De La Cascarilla De Arroz En Una Cámara De Lecho Fijo. Disponible: <u>https://publicaciones.ucuenca.edu.ec/ojs/index.php/quimica/article/view/337#:~:text=Se%20</u> <u>establece%20que%20la%20cascarilla,650%20%C2%B0C%20de%20temperatura</u>.
- [27] Vidhya B. [Yashwin Creations], . Types of gasifiers-fixed bed (updraft, downdraft & crossdraft) & fluidized bed. YouTube. <u>https://www.youtube.com/watch?v=fUKhsZlhF-Y&list=WL&index=41&t=142s</u>
- [28] Vineet Singh Sikarwar, Ming Zhao, Paul S. Fennell, Nilay Shah, Edward J. Anthony, Progress in biofuel production from gasification, Progress in Energy and Combustion Science, Volume 61, 2017, Pages 189-248, ISSN 0360-1285, <u>https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.04.001</u>. Disponible: <u>https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036012851630106X</u>.
- [29] FAO, "Types of gasifiers". Food and Agriculture Organization of the United Nations, [En Linea]. Disponible: <u>https://www.fao.org/3/T0512E/T0512e0a.htm</u> [Acceso: March. 22, 2023]
- [30] Kluska, Jacek & Ochnio, Mateusz & Kazimierski, Paweł & Kardaś, Dariusz. (2018). Comparison of downdraft and updraft gasification of biomass in a fixed bed reactor. Archives of Thermodynamics. 39. 59-69. 10.1515/aoter-2018-0029.
- [31] Basu, Prabir. (2010). Design of Biomass Gasifiers. Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design. 167-228. 10.1016/B978-0-12-374988-8.00006-4.
- [32] National Energy Technology Laboratory (NETL), 2022, "Guidelines/Handbook for the Design of Modular Gasification Systems," U.S. Department of Energy, Pittsburgh, PA, DOE/NETL-2022/3209, July 2022.
- [33] Jenkins B.M, *et al*, Combustion properties of biomass, Fuel Processing Technology, Volume 54, Issues 1–3, 1998, Pages 17-46, ISSN 0378-3820, <u>https://doi.org/10.1016/S0378-3820(97)00059-3</u>. Disponible: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382097000593.

[34] Mc Graw Hill. 'Equilibrio químico'. Disponible: https://www.mheducation.es/bcv/guide/capitulo/844816962X.pdf

- [35] Ismail Tosun, Chapter 4 Equilibrium and Phase Stability in One-Component Systems, The Thermodynamics of Phase and Reaction Equilibria, Elsevier, 2013, Pages 105-118, ISBN 9780444594976, https://doi.org/10.1016/B978-0-44-459497-6.00004-9. Disponible: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978044459497-6.00004-9.
- [36] Mc Bride, et al, (1993), Coefficients for Calculating Thermodynamic and Transport Properties of Individual Species, NASA Technical Memorandum 4513. Disponible: <u>https://ntrs.nasa.gov/citations/19940013151</u>.
- [37] J.M. Bermudez y B. Fidalgo, 15 Production of bio-syngas and bio-hydrogen via gasification, Handbook of Biofuels Production (Second Edition), Woodhead Publishing, 2016, Pages 431-494, ISBN 9780081004555, <u>https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100455-5.00015-1</u>. Disponible: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081004555000151
- [38] Ming Zhai, et al, Characteristics of rice husk char gasification with steam, Fuel, Volume 158, 2015, Pages 42-49, ISSN 0016-2361, <u>https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.05.019</u>. Disponible: <u>https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236115005104</u>.
- [39] Yaning Zhang, et al, Chapter 14 Gasification Technologies and Their Energy Potentials, Sustainable Resource Recovery and Zero Waste Approaches, Elsevier, 2019, Páginas 193-206, ISBN 9780444642004, <u>https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64200-4.00014-1</u>. Disponible: <u>https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444642004000141</u>.
- [40] Yew Heng Teoh, *et al*, A review on production and implementation of hydrogen as a green fuel in internal combustion engines, Fuel, Volume 333, Part 2, 2023, 126525, ISSN 0016-2361, https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126525. Disponible: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001623612203349X.

ANEXOS

ANEXO 1.

CÓDIGO DE ENERGÍA LIBRE DE GIBBS EN GOOGLE COLAB.

import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
import sympy as sp

Definir los coeficientes Deltah_ch4 = -74.8 a_ch4 = -4.62e-2 b_ch4 = 1.13e-5 c_ch4 = 1.319e-8 d_ch4 = -6.647e-12 e_ch4 = -4.891e2 f_ch4 = 14.11 g_ch4 = -0.2234 Deltah_co2 = -393.5 a_co2 = -0.01949 b_co2 = 0.00003122 c_co2 = -0.0000002448 d_co2 = 0.000000006946

- e_co2 = -489.1
- $f_{co2} = 5.27$
- g_co2 = -0.1207

Deltah_co = -110.5 a_co = 0.005619 b co = -0.0000119 c_co = 0.00000006383 d_co = -1.846e-12 e_co = -489.1 f_co = 0.868 g_co = -6.131e-2

Deltah_h2 = 0 a_h2 = 0 b_h2 = 0 c_h2 = 0 d_h2 = 0 e_h2 = 0 f_h2 = 0 g_h2 = 0

Deltah_h2o = -241.8 a_h2o = -8.95e-3 b_h2o = -3.672e-6 c_h2o = 5.209e-9 d_h2o = -1.478e-12 e_h2o = 0 f_h2o = 2.868 g_h2o = -0.0172

Definir la función

def y(x):

```
return Deltah_ch4 - a_ch4*x*sp.ln(x) - b_ch4*x**2 - (c_ch4/2)*x**3 - (d_ch4/3)*x**4 + e_ch4/(2*x) + f_ch4 + g_ch4*x
```

def G_co2(x):

return Deltah_co2 - a_co2*x*sp.ln(x) - b_co2*x**2 - (c_co2/2)*x**3 - (d_co2/3)*x**4 + $e_co2/(2*x) + f_co2 + g_co2*x$

def G_co(x):

return Deltah_co - a_co*x*sp.ln(x) - b_co*x**2 - (c_co/2)*x**3 - (d_co/3)*x**4 + e_co/(2*x) + f_co + g_co*x

def G_h2(x):

```
return Deltah_h2 - a_h2*x*sp.ln(x) - b_h2*x**2 - (c_h2/2)*x**3 - (d_h2/3)*x**4 + e_h2/(2*x) + f_h2 + g_h2*x
```

def G_h2o(x):

return Deltah_h2o - a_h2o*x*sp.ln(x) - b_h2o*x**2 - (c_h2o/2)*x**3 - (d_h2o/3)*x**4 + e_h2o/(2*x) + f_h2o + g_h2o*x

Generar valores de x

x_vals = np.linspace(10, 2000, 150) # Rango de valores de x

Evaluar la función en los valores de x
y_vals = [y(x) for x in x_vals]
G_co2_vals = [G_co2(x) for x in x_vals]
G co vals = [G co(x) for x in x vals]

 $G_h2_vals = [G_h2(x) \text{ for } x \text{ in } x_vals]$ $G_h2o_vals = [G_h2o(x) \text{ for } x \text{ in } x_vals]$

Graficar la función

plt.plot(x_vals, y_vals, '-.' ,color= 'g', label= 'CH4')

plt.plot(x_vals, G_co2_vals, '--' ,color= 'r', label= 'CO2')

plt.plot(x_vals, G_co_vals, '-' ,color= 'b', label= 'CO')

plt.plot(x_vals, G_h2_vals, '-' ,color= 'orange', label= 'H2')

plt.plot(x_vals, G_h2o_vals, ':' ,color= 'magenta', label= 'H2O')

plt.xlabel('T(K)')

plt.ylabel('Gibbs(kJ/mol)')

plt.title('Energia Libre de Gibbs vs T')

plt.grid(False)

plt.ylim(-500, 300)

plt.legend()

plt.show()

