



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA

División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica
Posgrado en Ingeniería Química

***Modelado de un reactor de gasificación y validación frente a datos
experimentales***

Tesis que presenta:

Marin Trujillo Fanny Ingrid

Para obtener el grado de:

Maestría en Ciencias (Ingeniería Química)

Asesor:

Dr. Jesús Álvarez Calderón

Co asesor.

Dr. Ulises Badillo Hernández

Ciudad de México, Diciembre 2018



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00131

Materia: 2163802713

MODELADO DE UN REACTOR DE GASIFICACIÓN Y VALIDACIÓN FRENTE A DATOS EXPERIMENTALES.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 11:00 horas del día 4 del mes de diciembre del año 2018 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. HECTOR FELIPE LOPEZ ISUNZA
DR. LUIS AGUSTIN ALVAREZ ICAZA LONGORIA
DR. CARLOS MARTINEZ VERA

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)

DE: FANNY INGRID MARIN TRUJILLO



FANNY INGRID MARIN TRUJILLO
ALUMNA

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

Aprobar

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

REVISÓ

DR. JOSE ANTONIO DE LOS REYES HEREDIA
SECRETARIO GENERAL

DIRECTOR DE LA DIVISION DE CBI

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTE

DR. HECTOR FELIPE LOPEZ ISUNZA

VOCAL

DR. LUIS AGUSTIN ALVAREZ ICAZA
LONGORIA

SECRETARIO

DR. CARLOS MARTINEZ VERA

Agradecimientos

En primer lugar, me gustaría darle las gracias a mi asesor el Dr. Jesús Álvarez Calderón, por todo su tiempo y disposición para poder resolver las dudas que llegaron a surgir durante toda la tesis. Así mismo, me gustaría agradecerle a mi co-asesor el Dr. Ulises Badillo Hernández, por ayudarme en el entendimiento de este trabajo, además de apoyarme con el material de programación. Ya que, sin la ayuda y comprensión de ambos, no hubiera podido terminar esta tesis en tiempo y forma.

Además, me gustaría agradecer a mis sinodales: el Dr. Héctor Felipe López Isunza, Dr. Carlos Martínez Vera y Dr. Luis Agustín Álvarez Icaza Longoria, por todas las valiosas sugerencias, aportaciones y correcciones sobre este trabajo.

Por otro lado, me gustaría dar un agradecimiento muy especial para mi familia, pareja y amigos, quiero que sepan que los amo y que este trabajo está dedicado especialmente a ustedes, ya que son mi motor para seguir adelante y querer superarme día con día.

Finalmente me gustaría agradecer a CONACyT por el apoyo económico brindado para poder realizar y concluir los estudios de maestría.

Resumen

En esta tesis se desarrolla un esquema de modelado de orden reducido con énfasis en aspectos fundamentales de cinética, transporte y dinámica para reactores tubulares de gasificación de biomasa, en la cual se desarrollan los siguientes aspectos: (i) se caracterizó la estequiometría de la red cinética multi-componente y multi-reacción, (ii) se identificaron y cuantificaron los tiempos característicos y números adimensionales, (iii) se propuso una simplificación del modelo de transporte de calor conductivo-radiativo (iv) se hace una validación del modelo frente a datos experimentales.

El problema se abordó con modelado por etapas, teoría de redes de reacción químicas, ingeniería de reactores tubulares y simulación numérica frente a datos experimentales existentes.

Los resultados del presente trabajo se enlistan a continuación: (i) se identificó y corrió la estequiometría para el esquema cinético de caso de estudio (que cuenta con 9 componentes (incluyendo alquitranes) y 11 reacciones químicas). Por otro lado, se encontró que cuenta con 6 reacciones linealmente independientes y tres balances de masa globales, los cuales no se encuentran reportados en la literatura, además se formalizó el método para hacerlo de una manera sistemática para cualquier reactor. (ii) Se identificaron y cuantificaron 18 tiempos característicos agrupados en tres escalas, así como 15 números adimensionales y con esto se ratificó las hipótesis de estado cuasi estacionario para los componentes en fase gas, equilibrio térmico entre las fases y se planteó la posibilidad de hacer simplificaciones adicionales. (iii) Se comprobó que la radiación se describe adecuadamente con modelo de radiación paralela a la dispersión. (iv) Se describieron datos experimentales de estado estacionario de ignición para el reactor a escala piloto con una exactitud aproximada del 90%.

Contenido

Agradecimientos	2
Resumen	3
1. INTRODUCCIÓN	10
1.1 El problema	13
1.2 Metodología	13
1.3 Organización de la tesis	14
2. EL REACTOR	15
2.1 Etapas del proceso de gasificación	15
2.2 Alquitranes:	15
2.3 Los procesos y mecanismos fisicoquímicos en el reactor de gasificación	17
2.4 La cinética: red de reacciones	23
2.5 Propiedades fisicoquímicas básicas	25
3. EL MODELO DEL REACTOR EN ECUACIONES DIFERENCIALES PARCIALES (EDPs)	29
4. REACCIONES ROBUSTAMENTE INDEPENDIENTES	32
4.1 Determinación de las reacciones químicas robustamente independientes y balances globales ..	32
4.2 Comparación entre método de DVS Badillo et al, (2013) y metodología propuesta en este trabajo.	34
4.3 Determinación de reacciones químicas linealmente independientes y balances globales con esquema cinético de Di Blasi y Branca (2013).	39
4.4 Determinación de reacciones químicas linealmente independientes y balances globales con esquema cinético de Di Blasi (2000).	40
5. TIEMPOS CARACTERÍSTICOS Y NÚMEROS ADIMENSIONALES	45
5.1 Modelo simplificado en variables originales	55
5.2 Modelo simplificado en variables adimensionales	57
6. MECANISMO DE TRANSPORTE CONDUCTIVO-RADIATIVO	60
6.1 Adimensionalización del nuevo balance de energía	65
7. MODELO ADIMENSIONAL EN EDPs CON LA NUEVA SIMPLIFICACIÓN DEL TERMINO RADIATIVO 70	
8. MODELO DE N-ETAPAS CON LA NUEVA SIMPLIFICACIÓN DEL TERMINO RADIATIVO	71
8.1 Discretización del modelo con dimensiones	72
8.2 Discretización del modelo adimensional por etapas	74
9. VALIDACIÓN DEL MODELO FRENTE A DATOS EXPERIMENTALES	79
10. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO	88
REFERENCIAS	91

Anexo 1. Modelo núcleo que se encoge sin reaccionar	95
Anexo 2. Tabla de velocidades de reacción	97
Anexo 3. Desarrollo de Adimensionalización:.....	105
Anexo 4. Tabla de parámetros cinéticos ajustados.....	117
Anexo 5. Adimensionalización del nuevo balance de energía.....	120
Anexo 6 Desarrollo de discretización del modelo.....	122

Lista de símbolos

Parámetros		Significado
ρ_c°	$\left[\frac{g}{m^3} \right]$	Densidad del carbonizado
ρ_s	$\left[\frac{g}{m^3} \right]$	Densidad de los sólidos
$\rho_{B0}^\circ = 100, \rho_{c0}^\circ = 100$	$\left[\frac{g}{m^3} \right]$	Densidad de la biomasa
ρ_g	$\left[\frac{g}{m^3} \right]$	Densidad de los gases
$P = 1$	$[atm]$	Presión del reactor
$\overline{PM} = \chi_{O_2} PM_{O_2} + \chi_{H_2} PM_{H_2} + \chi_{CO} PM_{CO}$ $+ \chi_{A1} PM_{A1} + \chi_{A2} PM_{A2}$ $+ \chi_{CH_4} PM_{CH_4} + \chi_{CO_2} PM_{CO_2}$ $+ \chi_{H_2O} PM_{H_2O}$	$\left[\frac{g}{mol} \right]$	Peso molecular promedio de los gases
$\chi_{O_2}, \chi_{H_2}, \chi_{CO}, \chi_{A1}, \chi_{A2}, \chi_{CH_4}, \chi_{CO_2}, \chi_{H_2O}$	$[-]$	Fracciones molares de los gases
$PM_{O_2} = 32, PM_{H_2} = 2,$ $PM_{CO} = 28, PM_{CH_4} = 16,$ $PM_{CO_2} = 44, PM_{H_2O} = 18$	$\left[\frac{g}{mol} \right]$	Pesos moleculares de cada gas
W_{es} W_s	$\left[\frac{g}{s} \right]$	Flujo másico del sólido a la entrada y a la salida
W_{eg} W_g	$\left[\frac{g}{s} \right]$	Flujo másico del gas a la entrada y a la salida
$q_{es} =$ $q_{eg} =$	$\left[\frac{m^3}{s} \right]$	Flujos volumétricos de entrada del sólido y gas
q_s, q_g	$\left[\frac{m^3}{s} \right]$	Flujos volumétricos de salida del sólido y gas
V_s, V_g	$[m^3]$	Volumen del sólido y del gas
V	$[m^3]$	Volumen total del reactor
$D_R = 0.45$	$[m]$	Diámetro interno del reactor
$L = 0.5$	$[m]$	Longitud del reactor

$\varepsilon = 0.5$	$[-]$	Porosidad
α_g, α_s		Fración volumétrica del gas y del sólido
$d_{p0} = 0.01$	$[m]$	Diámetro inicial de partícula de biomasa
$\chi_{ash} = 0.105$		Fración de cenizas presente en la partícula seca
$e_m = 0.85$		Emisividad
$T_{es} = T_{eg} = 300$	$[K]$	Temperatura de entrada del sólido y del gas
T_s, T_g	$[K]$	Temperatura del sólido y del gas
$\gamma_{Al}, \gamma_{O_2}, \gamma_{CH_4}, \gamma_{CO}, \gamma_{H_2}, \gamma_{A_2}, \gamma_{CO_2}, \gamma_{H_2O}$	$[-]$	Fracciones másicas de los componentes en fase gas
$\Delta H_{C6}^0, \Delta H_{g1}^0, \Delta H_{g2}^0, \Delta H_{g3}^0$	$\left[\frac{J}{kg} \right]$	Entalpía de formación de las reacciones de combustión del carbonizado y reacciones de gasificación
γ_B, γ_C	$[-]$	Fracciones másicas de los componentes en fase sólida
h_{wg}	$\left[\frac{J}{m^2 s K} \right]$	Coefficiente de transporte de calor del gas a la pared
h_{ws}	$\left[\frac{J}{m^2 s K} \right]$	Coefficiente de transporte de calor del sólido a la pared
k_0^s		Conductividad radial estática efectiva
k_{rg}		Conductividad radial efectiva del gas
k_{rs}		Conductividad radial efectiva del sólido
k_s		Conductividad del sólido
h_{rv}		Coefficiente de radiación del sólido
ϕ		Parámetro de empaque
κ		Relación de conductividades
A_{sw}		Área de transferencia del sólido

$\lambda_s^{eff} \gamma \lambda_g^{eff}$	$\left[\frac{J}{m \cdot s \cdot K} \right]$	Coeficientes de dispersión térmica del sólido y del gas
D_R		Diámetro del reactor
Velocidades de reacción por especies		
$R_B(\rho_B \gamma_B, T_s)$	$\left[\frac{g}{m^3 \cdot s} \right]$	Velocidad de reacción de la biomasa
$R_C(\rho_s, \gamma_C, \gamma_{O_2}, \gamma_{CO_2}, \gamma_{H_2}, \gamma_{H_2O}, T_s)$	$\left[\frac{mol}{m^3 \cdot s} \right]$	Velocidad de reacción del carbonizado
$R_{O_2}(\rho_g(T_g), \gamma_{Al}, \gamma_{O_2}, \gamma_{CH_4}, \gamma_{CO}, \gamma_{H_2}, \gamma_{A_2}, \gamma_C, T_s, T_g)$	$\left[\frac{mol}{m^3 \cdot s} \right]$	Velocidad de reacción de oxígeno
$R_{H_2}(\gamma_{H_2}, \gamma_{O_2}, \gamma_{A_2}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{CO}, \gamma_{CO_2}, \gamma_{CH_4}, \gamma_C, T_s, T_g)$	$\left[\frac{mol}{m^3 \cdot s} \right]$	Velocidad de reacción de hidrógeno
$R_{CO}(\gamma_{H_2}, \gamma_{O_2}, \gamma_{A_2}, \gamma_{Al}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{CO}, \gamma_{CO_2}, \gamma_{CH_4}, \gamma_C, T_s, T_g)$	$\left[\frac{mol}{m^3 \cdot s} \right]$	Velocidad de reacción de monóxido de carbono
$R_{CO_2}(\gamma_{H_2}, \gamma_{O_2}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{CO}, \gamma_{CO_2}, \gamma_C, T_s, T_g)$	$\left[\frac{mol}{m^3 \cdot s} \right]$	Velocidad de reacción de dióxido de carbono
$R_{CH_4}(\gamma_{CH_4}, \gamma_{O_2}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{H_2}, \gamma_C, T_s, T_g)$	$\left[\frac{mol}{m^3 \cdot s} \right]$	Velocidad de reacción de metano
$R_{H_2O}(\gamma_{H_2}, \gamma_{O_2}, \gamma_{A_2}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{CO}, \gamma_{CO_2}, \gamma_{CH_4}, \gamma_{Al}, \gamma_C, T_s, T_g)$	$\left[\frac{mol}{m^3 \cdot s} \right]$	Velocidad de reacción de vapor de agua
$R_{Al}(\rho_g(T_g), \gamma_{Al}, \gamma_{O_2}, T_g)$	$\left[\frac{mol}{m^3 \cdot s} \right]$	Velocidad de reacción de alquitrans primarios
Velocidades de reacción para la fase gas		
$R_{p1}(\rho_B \gamma_B, T_s)$	$\left[\frac{mol}{m^3 \cdot s} \right]$	Velocidad de reacción de pirólisis primaria
$R_{p2}(\rho_{Al} \gamma_{Al}, T_g)$	$\left[\frac{mol}{m^3 \cdot s} \right]$	Velocidad de reacción de pirólisis secundaria
$R_{c1}(\rho_g(T_g) \gamma_{Al}, \rho_g(T_g) \gamma_{O_2}, T_g)$	$\left[\frac{mol}{m^3 \cdot s} \right]$	Velocidad de reacción de combustión de alquitrán
$R_{c2}(\rho_g(T_g) \gamma_{CH_4}, \rho_g(T_g) \gamma_{O_2}, T_g)$	$\left[\frac{mol}{m^3 \cdot s} \right]$	Velocidad de reacción de combustión de metano

$R_{c3}(\rho_g(T_g)\gamma_{CO}, \rho_g(T_g)\gamma_{O_2}, T_g)$	$\left[\frac{mol}{m^3 s} \right]$	Velocidad de reacción de combustión de monóxido
$R_{c4}(\rho_g(T_g)\gamma_{H_2}, \rho_g(T_g)\gamma_{O_2}, T_g)$	$\left[\frac{mol}{m^3 s} \right]$	Velocidad de reacción de combustión de hidrógeno
$R_{wg}(\rho_g(T_g)\gamma_{CO}, \rho_g(T_g)\gamma_{H_2O}, \rho_g(T_g)\gamma_{H_2}, \rho_g(T_g)\gamma_{CO_2}, T_g)$	$\left[\frac{mol}{m^3 s} \right]$	Velocidad de reacción de water-gas-shift-reaction
Velocidades de reacción para la fase sólida		
$R_{c5}(\rho_s\gamma_C, \rho_g(T_g)\gamma_{O_2}, T_s)$	$\left[\frac{mol}{m^3 s} \right]$	Velocidad de reacción de combustión de carbonizado
$R_{g1}(\rho_s\gamma_C, \rho_g(T_g)\gamma_{CO_2}, T_s)$	$\left[\frac{mol}{m^3 s} \right]$	Velocidad de reacción de gasificación de carbonizado con dióxido de carbono
$R_{g2}(\rho_s\gamma_C, \rho_g(T_g)\gamma_{H_2}, T_s)$	$\left[\frac{mol}{m^3 s} \right]$	Velocidad de reacción de gasificación de carbonizado con hidrógeno
$R_{g3}(\rho_s\gamma_C, \rho_g(T_g)\gamma_{H_2O}, T_s)$	$\left[\frac{mol}{m^3 s} \right]$	Velocidad de reacción de gasificación de carbonizado con agua

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años se habla fuertemente sobre la crisis energética asociada al aumento sostenido del consumo de energía a nivel mundial, debido principalmente al agotamiento de las fuentes generadoras convencionales (Castello, 2014). Es por esto, que se ha buscado la participación de energías alternativas y renovables, para la producción de energía a nivel mundial a partir de la biomasa (García, 2011). Una de las energías alternativas que resulta atractiva es la gasificación, ya que permite el uso de materiales de escaso valor comercial como materia prima, con el fin de producir un gas de síntesis que sea utilizado como una fuente de energía eléctrica (Canales, 2013).

Por otro lado, dentro de los problemas asociados al proceso de gasificación que aún permanecen abiertos están: confiabilidad y seguridad de operación, alta sensibilidad a condiciones de alimentación, composición de gas de síntesis y reducción de subproductos como alquitranes, cenizas y escorias. Debido a esto, se han desarrollado modelos matemáticos y estudios experimentales extensivos, con el fin de abordar dichos problemas de forma sistemática, mediante el diseño, optimización, control y monitoreo, como se muestra a continuación.

La mayor parte de los estudios han analizado el efecto de diversos parámetros del proceso como flujo de aire, tamaño de partícula, agente oxidante (CO_2 , aire, vapor de agua, etc.) y combustible a utilizar (Milligan, 1994; Reed et al, 1999; Zainal et al, 2002; Barrio, 2002).

Por otro lado, se han realizado diferentes modificaciones al diseño del reactor, como utilizar diferentes configuraciones (Imbert, estratificado, contracorriente) y se han modificado las condiciones de operación, así como los puntos de inyección del agente oxidante a lo largo del reactor (Manurung y Beenackers, 1993) y (Barrio, 2002). A través de diversos modelos se ha caracterizado la operación en estado estacionario (Bryden y Ragland, 1996; Hobbs et al 1993; Souza, 2004; Badillo et al , 2018, Pérez, 2009; Radulovic et al, 1995) y otros trabajos lo han hecho sobre el transitorio (Di Blasi, 2000; Di Blasi y Branca, 2013; Ryu et al, 2005; Shwe, 2004).

Y existen diversas investigaciones que se basan en proponer diferentes modelos matemáticos para describir el efecto de diversos parámetros que afectan en el proceso de gasificación, como son: el tamaño de partícula, el contenido de humedad, la influencia de la cantidad y posición del aire secundario, los cuales afectan directamente en los perfiles de temperatura, conversión de alquitrán, carbonizado y composición del gas de síntesis (Ryu et al, 2005; Di Blasi y Branca, 2013; Bryden y Ragland, 1996).

Por otro lado, existen modelos que buscan describir la estabilidad y eficiencia en el proceso de gasificación (Shwe, 2004; Gobel et al, 2007; Badillo et al., 2018), frente a datos experimentales. En este sentido Badillo et al, (2018), presenta un método de diseño de modelos dinámicos en parámetros concentrados de orden reducido con sentido físico, estructura simple y ajustable. Capaz de ilustrar características fuertemente no lineales como la bifurcación y multiplicidad de estados estacionarios, que anteriormente nadie había realizado.

Como se mostró anteriormente, se han hecho diferentes investigaciones respecto al modelado del reactor de gasificación que si bien, buscan describir el proceso de gasificación, estos modelos no toman en cuenta la formación y descomposición de alquitranes (Gobel et al, 2007; Badillo et al , 2009). Y es importante tomarlos en cuenta en los modelos, ya que los alquitranes son los compuestos que representan serios problemas en la operación y seguridad de los reactores de gasificación. Debido a que a medida que se van rompiendo los enlaces se van generando moléculas que pueden llegar a condensar en las salidas de los tubos del gasificador, lo que conduce a tener obstrucciones del filtro, en las líneas de combustible y los inyectores en motores de combustión interna (Lasa et al, 2011), esto provoca que disminuyan la eficiencia del proceso y se eleve el costo. Pocos autores se han dado a la tarea de considerar las reacciones de formación y eliminación de los alquitranes en el modelo (Di Blasi 2000, 2004; Di Blasi y Branca 2013; Antal, 1985; Pérez, 2009; Shwe, 2004). En particular, los esquemas cinéticos de Di Blasi (2000 y 2004) que consideran solo un tipo de alquitrán, predicen concentraciones de alquitrán efluente mucho menores a los valores experimentales reportados sobre todo en la configuración a contracorriente.

Por otra parte, se sabe que los modelos basados en EDPs presentan una alta complejidad (alta dimensionalidad), alta rigidez numérica (mal condicionamiento) y la consecuente alta sensibilidad paramétrica, esto ha limitado el desarrollo de esquemas de optimización, control y monitoreo basados en modelos de primeros principios (Badillo et al, 2014).

Alternativamente se ha desarrollado el modelo por etapas (Coste et al 1961; Levenspiel, 1962; Deans y Lapidus, 1960; Badillo et al, 2014 y Nájera et al, 2009) para:

- (i) Investigar y modelar de forma confiable y eficiente el comportamiento dinámico alrededor del estado estacionario de ignición (Badillo et al, 2013, 2014), así como características de la dinámica no lineal global, como la multiplicidad, estabilidad y robustez. (Badillo et al, 2017) En este sentido, confiabilidad implica evitar comportamiento no lineal espurio inducido por la utilización de un bajo número de etapas (subdiscretización del modelo con el menor número de estados y precisión dentro de los errores de modelado y la incertidumbre experimental).
- (ii) Estimación de estados (Badillo et al, 2017) y parámetros (Badillo et al, 2018).

Además, se sabe que uno de los objetivos del modelado es la obtención de modelos simplificados de bajo orden, que permitan la descripción física adecuada del proceso. Por esto se buscó hacer un desarrollo e interpretación mejorada con base en primeros principios de acuerdo con Ingeniería Química de Reactores Tubulares. Y se tomó como base el modelado por etapas de Badillo et al, (2013, 2018). Ya que hace una simplificación en el modelo al determinar el número de reacciones linealmente independientes. Sin embargo, al momento de determinar los balances globales y obtener la combinación lineal de las especies, utiliza una metodología denominada descomposición de valores singulares, la cual es una metodología puramente matemática que carece un tanto de sentido químico. Adicionalmente, propone dos

hipótesis a su modelo: 1) estado cuasi estacionario para los componentes en fase gas y 2) equilibrio térmico entre las fases sólido-gas, las cuales no validó a partir de un análisis formal de tiempos característicos.

Con relación al modelado del mecanismo de transporte de calor (radiativo-conductivo), se ha encontrado que diversos autores (Badillo et al. 2013, 2017; Golman et al, 1984 y Aerts y Ragland 1991, Di Blasi, 2000 y 2004; Di Blasi y Branca, 2013; Santamaría, 2017b), utilizan conductividades térmicas efectivas, calculadas a partir de correlaciones dadas por Golman et al, (1984) y Aerts y Ragland (1991), que corresponde al transporte de calor conductivo y radiativo (serie-paralelo).

Sin embargo, Álvarez, (2017), sugiere que el modelo en paralelo para el transporte de calor, debería ser el primer mecanismo a probar, para un modelo de un reactor de gasificación por etapas. Esto lo sugiere con base en el análisis de modelado y resultados de Badillo et al, (2013), así como en resultados experimentales sobre la activación del fenómeno radiativo en sistemas reactivos (Álvarez, 1979) y en estudios de modelado con EDPs con énfasis en la descripción de ondas viajeras experimentales reportadas en reactores empacados con radiación actuante (Anda, 1986 y (Villegas, 1990).

Es por esto, que en este trabajo se abordan y resuelven aspectos fundamentales del problema de modelado sobre el comportamiento de reactores tubulares de lecho empacado de gasificación de biomasa, basado en la metodología de modelado por etapas, dado que en trabajo de Badillo et al., (2013; 2018) y Nájera et al, 2009, se ha demostrado que es confiable y eficiente.

Los aspectos fundamentales de modelado abordados son los siguientes:

- Análisis con la teoría de redes de reacción de la red cinética multi-componente, multi-reacción, con la incorporación de los alquitranes, que permitirá la determinación de un conjunto de reacciones robustamente independiente, así como la clasificación asociada de balances reactivos y no reactivos.
- Clasificación, identificación y cuantificación del conjunto de tiempos característicos y números adimensionales asociados a los fenómenos de reacción y de transporte para sustentar cuantitativamente la hipótesis de estado cuasi estacionario para las componentes en fase gas y equilibrio térmico entre las fases, reportados (Badillo et al., 2013)
- Valorar la pertinencia de la conjetura (Álvarez, 2017) mencionada en la introducción sobre modelar la conductividad térmica efectiva, no con la correlación del modelo en EDPs, sino mediante la adaptación directa de un modelo serie-paralelo como la utilizada para la deducción del modelo en EDPs (Anda, 1986 y Villegas, 1990), estableciendo la ponderación entre conducción y radiación "efectiva" para el gasificador con datos experimentales.
- Estos aspectos son evaluados frente a datos experimentales de un reactor de gasificación a escala piloto de cascarilla de arroz presentados en Manurung y Beenackers (1993), modelado previamente con resolvedores de EDPs (Di Blasi,

2000; Rogel, 2007; Roguel y Aguilón, 2006) y modelado por etapas Badillo et al, 2018b).

1.1 El problema

Dado que el modelo del reactor de gasificación presenta una alta no linealidad debido a las reacciones químicas y los diferentes fenómenos fisicoquímicos involucrados, se ha buscado obtener un modelo de bajo orden que tome en cuenta dichas características. Es por esto que en esta tesis se abordan algunos aspectos de modelado fundamental del comportamiento de una clase de reactores tubulares de gasificación de biomasa de forma confiable y con una precisión comparable con la incertidumbre experimental. Esto se realiza con el objetivo de obtener modelos simplificados de bajo orden, que permitan la descripción física adecuada del proceso y que hagan tratable la optimización y operación del equipo, así como el diseño de sistemas de control.

1.2 Metodología

Debido a lo que se planteó como problema, se buscó hacer un desarrollo e interpretación mejorada con base en primeros principios de acuerdo con ingeniería química de reactores tubulares. Por lo que se desarrollaron los siguientes puntos:

1. Se presentan nociones y métodos de teoría de redes de reacción basados en la matriz estequiométrica, para determinación del conjunto de reacciones independientes y partición de balances globales (sin termino de reacción).
2. Posteriormente, se proponen métodos basados en matriz atómica para determinación de componentes atómicos con balance de masa globales y se compara con métodos previos (Badillo et al, 2013) a través de aplicación de esquema cinético de Di Blasi (2000).
3. Se identifican, cuantifican y clasifican los diferentes tiempos característicos y números adimensionales, para validar las hipótesis hechas de estado cuasi estacionario para las especies en fase gas y equilibrio térmico entre las fases sólido y gas (Badillo et al. 2013).
4. Se valora la pertinencia de la conjetura de (Álvarez, 2017) mencionada en la introducción, sobre modelar la conductividad térmica efectiva, no con la correlación del modelo en EDPs, sino mediante la adaptación directa de un modelo serie-paralelo como la utilizada para la deducción del modelo en EDPs (Anda, 1986; Villegas, 1990), estableciendo la ponderación entre conducción y radiación "efectiva" para el gasificador con datos experimentales.
5. Se obtiene modelo por etapas simplificado a partir de discretización del modelo en EDPs mediante diferencias finitas, este modelo puede ser interpretado como una conexión de N reactores continuos de tanque agitado (RCTAs) con un cierto grado de mezclado. Para esto, se usa información previa de (Badillo, 2014), el cual ha reportado que el número de RCTAs adecuado para describir los fenómenos fisicoquímicos y compararlos con datos experimentales está entre 15 y 20.

6. Por último, se hace una validación del modelo frente a datos experimentales de Manurung y Beenackers (1993), mediante simulación del modelo adimensional por etapas, con un programa en el que previamente ha trabajado Badillo et al, (2013).

1.3 Organización de la tesis

En el capítulo 2, se describe el sistema de gasificación, los alquitranes y su importancia, así como los diferentes métodos para la eliminación de estos, los mecanismos fisicoquímicos que lo componen, además se presentan las velocidades de reacción y parámetros cinéticos, así como las densidades, conductividades térmicas y coeficientes de transporte de calor y masa. En el capítulo 3, se presenta el modelo unidimensional axial de dos fases representados en ecuaciones diferencias parciales (EDPs), sobre los dominios axial ($0 \leq Z \leq L$) y temporal ($t > 0$), para cada una de las especies que aparecen en el reactor. Además, se utiliza el esquema cinético de Di Blasi, (2000), debido a que se considera un esquema completo, ya que toma en cuenta las reacciones de formación y eliminación de los alquitranes. En el capítulo 4, se hace la determinación de las reacciones químicas robustamente independientes y los balances de masa globales, haciendo una comparación entre el método de descomposición de valores singulares de Badillo (2004) y la metodología que utiliza la matriz atómica propuesta en este trabajo. En el capítulo 5, se hace un análisis de los diferentes tiempos característicos y números adimensionales involucrados en el reactor, los cuales nos muestran información relevante para saber qué tan lentos o rápidos son los procesos que ocurren en el reactor y cuáles son las dinámicas dominantes, con esto es posible validar la hipótesis de estado cuasi estacionario para los componentes en fase gas y equilibrio térmico entre las fases. Lo cual ayuda a reducir la sensibilidad, rigidez numérica, así como, simplificar y reducir el orden dinámico (número de ecuaciones transitorias). En el capítulo 6, se valora la pertinencia de la conjetura de Álvarez (2017), sobre modelar la conductividad térmica efectiva mediante la adaptación directa de un modelo serie-paralelo como la utilizada para la deducción del modelo en EDPs (Anda, 1986; Villegas, 1990), estableciendo la ponderación entre conducción y radiación "efectiva" para el gasificador. Además, se determinan los nuevos tiempos característicos y números adimensionales, los cuales están asociados a los términos conductivos y radiativos. En el capítulo 7 se muestran el modelo adimensional reducido en EDPs, obtenido en el capítulo 5 y el nuevo balance de energía adimensional obtenido en el capítulo 6. En el capítulo 8, se hace la discretización del modelo en EDPs con dimensiones y adimensional, obtenidos en el capítulo 6 y 7, respectivamente, por el método de diferencias finitas, para posteriormente hacer una similitud entre el modelo por etapas. En el capítulo 9, se lleva a cabo la validación del modelo adimensional por etapas obtenido anteriormente, y para ello se elige como caso de estudio un reactor de escala piloto de gasificación de cascarilla de arroz (Manurung y Beenackers, 1993). Es importante mencionar que la solución numérica se obtuvo de resolver el modelo con un programa previamente realizado por Badillo et al, (2013). Finalmente, en el capítulo 10 se presentan las conclusiones y trabajos futuros obtenidos en este trabajo.

2. EL REACTOR

En este capítulo se describe el proceso de gasificación, los alquitranes y su importancia, los mecanismos fisicoquímicos que lo componen, además se presentan las velocidades de reacción y parámetros cinéticos, así como las densidades, conductividades térmicas y coeficientes de transporte de calor y masa.

2.1 Etapas del proceso de gasificación

Un sistema de gasificación está compuesto por los siguientes elementos: un depósito de biomasa, un reactor, una unidad de análisis de gases y limpieza, un quemador y un motor que generalmente se acopla a un generador, como se puede ver en la Figura 1. Sin embargo, este trabajo se centra única y exclusivamente en el estudio del reactor, ya que ahí es donde se llevan a cabo los procesos gasificación de la biomasa.

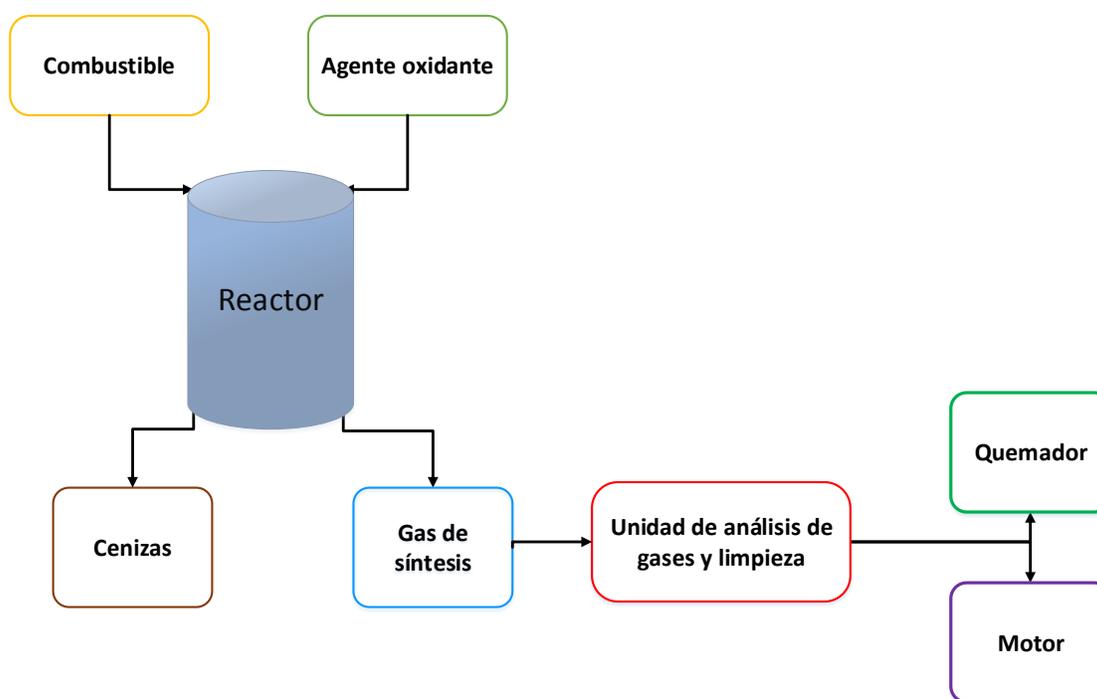


Figura 1. Etapas del proceso de gasificación

2.2 Alquitranes:

Son todos los componentes orgánicos con un peso molecular alto, un punto de ebullición más alto que el benceno, que normalmente forman mezclas complejas y que son directamente dependientes de la temperatura, conforme esta se incrementa las cadenas de alto peso molecular se empiezan a romper haciéndolas más “ligeras”. Sin embargo, el aumentar la temperatura demasiado no proporciona la certeza de que exista una conversión

total de materia sólida a gas. Es por esto, que a medida que se van rompiendo los enlaces se van generando nuevas moléculas que pueden llegar a condensarse en los tubos del gasificador, lo que conduce a tener obstrucciones de los filtro, las líneas de combustible y los inyectores de los motores de combustión interna, esto provoca que disminuyan la eficiencia del proceso y su costo se eleve (Lasa et al, 2011). Por otro lado, Maniatis y Beenackers (2000) menciona que la eliminación eficiente y económica del alquitrán, sigue siendo la principal barrera para la comercialización de la energía a partir de la gasificación de la biomasa.

Como es posible observar, la eliminación de los alquitranes juega un papel importante en el proceso de gasificación. Por esto, a continuación se mencionan algunos autores que han trabajado en posibles soluciones a este problema.

(Milne y Evans, 1997), propusieron insertar papel aluminio en la lámina del reactor para que el alquitrán se condense en el metal y posteriormente pueda retirarse. Por otro lado, Devi et al (2003), menciona que el reformado catalítico de alquitranes es un método efectivo para la eliminación del alquitrán, evitando que se eleven los costos en el proceso de gasificación. En este sentido, los catalizadores basados en Ni pueden contribuir para convertir el alquitrán, así como reducir los compuestos que contienen nitrógeno tales como amoniaco. Sin embargo, estos catalizadores pueden llegar a desactivarse, por el envenenamiento con azufre, cloro y metales alcalinos, así como por sinterización de partículas de Ni y formación de coque. Ya que mientras que el coque puede eliminarse por combustión, si no está bien hecho el proceso, puede llegar a conducir a una actividad pobre del catalizador, selectividad baja y una vida limitada del mismo y esto en la práctica, aumenta los costos totales de energía para la operación de la planta de gasificación (Lasa et al, 2011).

Sin embargo, existen algunos investigadores como (Williams y Larson, 1996), que consideran que los alquitranes no parecen ser un gran problema, si la temperatura del gas de salida del gasificador es suficientemente alta (>1000 °C), para que los alquitranes estén en la fase de vapor, es incluso bueno tener alquitrán por lo que el poder calorífico del gas aumenta.

De acuerdo con Faaij et al. (1997), el alquitrán puede aumentar el poder calorífico del gas de 3 a 6%, y tal aumento puede afectar positivamente la eficiencia neta de conversión. Sin embargo, esto puede llegar a producir problemas de operación del reactor.

Finalmente, una solución alternativa, es descomponer el alquitrán en compuestos más ligeros (H_2 , CO , CO_2 , CH_4), por medio de las reacciones de craqueo térmico, la cual consiste en la descomposición térmica del alquitrán en ausencia de aire y la oxidación parcial que consiste en la descomposición térmica del alquitrán, pero se lleva a cabo con una cierta relación de aire. Estas dos reacciones, contribuyen a aumentar el poder calorífico y enriquecen el gas de síntesis.

El craqueo térmico y la oxidación parcial de los alquitranes han sido estudiados por Brandt y Henriksen (1998), los cuales investigaron las reacciones en un rango de temperaturas de 800, 900 y 1000° C y en diferentes relaciones de aire. Además, su trabajo muestra que es

posible reducir el contenido de alquitrán sin afectar el rendimiento de hidrógeno o monóxido de carbono en el gas de síntesis y que el valor de calentamiento del gas aumenta en un 19%. Los experimentos de craqueo térmico muestran que el contenido de alquitrán disminuye con el aumento de la temperatura, aunque es considerablemente mayor que el contenido con oxidación parcial. Es por esto que, en este trabajo se considerará utilizar las reacciones de craqueo térmico y oxidación parcial, como opción de descomposición de los alquitranes.

A continuación, se hace una breve descripción de los mecanismos involucrados en el reactor de gasificación, así como de las reacciones presentadas para el esquema cinético tomado de Di Blasi (2000) y Di Blasi y Branca (2013). Debido a que un objetivo fundamental del presente trabajo es describir los datos experimentales con el modelo más simple posible, se ha elegido el esquema de Di Blasi (2000) como punto de partida para este estudio ya que tiene un buen compromiso entre complejidad y capacidad de descripción, a diferencia de otros esquemas muy detallados (Di Blasi y Branca, 2013; Shwe, 2004; Pérez , 2009) o sobre simplificados (Hobbs et al. 1993; Bryden y Ragland, 1996; Ryu et al. 2005; Babu y Sheth, 2005; Souza, 2004).

2.3 Los procesos y mecanismos fisicoquímicos en el reactor de gasificación

El proceso de gasificación se lleva a cabo en reactor tubular, en el cual se le introduce un combustible (biomasa) y un agente oxidante (oxígeno, vapor de agua, CO₂, etc.) para producir por un lado, gas de síntesis que está compuesto básicamente por monóxido de carbono e hidrógeno y por el otro cenizas o (bio carbón). Además, dentro del reactor ocurren 4 diferentes etapas (secado, pirólisis, combustión, reducción), las cuales se llevan a cabo a diferentes rangos de temperatura como se puede observar en la Figura 2, donde se consideran dos tipos de reacciones; homogéneas y heterogéneas. A continuación, se da una breve explicación de cada uno de procesos que ocurren en el reactor de gasificación con base en el esquema cinético de Di Blasi (2000), en el entendido que el esquema cinético de Di Blasi y Branca (2013) agrega los siguientes cambios: (i) menciona que existen dos tipos de alquitranes, alquitrán primario y alquitrán refractario, los cuales tienen la misma composición y peso molecular (ii) modifica los coeficientes estequiométricos de la reacción de pirólisis primaria y secundaria y (iii) agrega tres reacciones, combustión del alquitrán refractario (que es la misma reacción de combustión para el alquitrán primario, que se encuentra reportada en Bryden y Ragland 1996) y dos reacción de reformado una para el alquitrán refractario y otra para el metano, las cuales están reportadas en Lindstedt, 1998; Babu y Sheth 2005; Giltrap et al. 2003 y Pérez, 2009. Las reacciones agregadas por Di Blasi y Branca (2013), se pueden ver al final de esta sección.

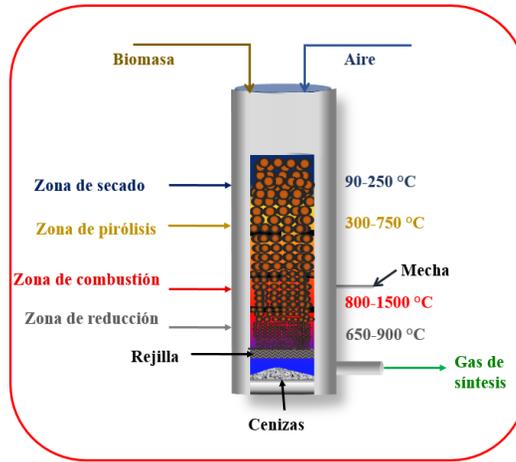
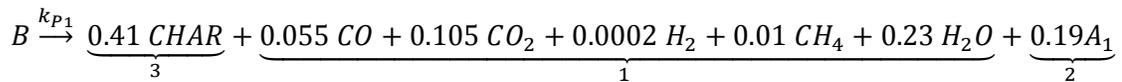


Figura 2. Etapas del reactor de gasificación (Badillo et al, 2014).

- **Secado:** El combustible sólido (biomasa), es introducido en el gasificador y es calentado por medio de la corriente de aire precalentada a una temperatura por arriba del punto de evaporación del agua. A la salida de este proceso la mayoría de la humedad ha sido evaporada y separada del combustible cuya temperatura ha sido elevada a una cercana a la de pirólisis (Badillo et al.,2009).
- **Pirólisis primaria y secundaria:** consiste en la degradación térmica de un sólido en la ausencia de agentes oxidantes produciendo una cantidad enorme de compuestos químicos (Di Blasi, 2000). Esta reacción es conocida también como gasificación parcial debido a las especies de fase gaseosa en las que es descompuesto el sólido (Basu, 1999).



1. Gases volátiles

2. Alquitranes (A1): un compuesto viscoso y corrosivo compuesto por moléculas pesadas.

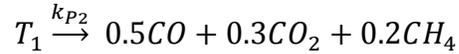
3. Carbonizado (CHAR): un residuo sólido principalmente conteniendo carbón.

Además, se sabe que una descripción razonable de la pirólisis primaria, es proporcionada por un submodelo de una reacción global con cinética tipo Arrhenius, como la que se muestra en la ecuación 2.1.1 en el que los coeficientes estequiométricos de los volátiles, el carbonizado (CHAR) y los alquitranes deben ser especificados de acuerdo a resultados experimentales reportados en la literatura como se muestran en (Di Blasi, 2000).

$$R_{p1} = A_{p1} e^{\left(\frac{-E_{p1}}{RT_s}\right)} \quad (2.1)$$

Por otro lado, (Di Blasi, 2000, 2004 y 2013, Bryden et al. 2002, Gronli 1996, Hagge y

Bryden 2002,), afirman que ocurre una pirólisis secundaria la cual consiste en la degradación térmica de la molécula de alquitrán ($CH_{1.522}O_{0.0228}$), previamente obtenido a partir de la pirólisis primaria y se obtienen en la mayoría gases volátiles y algunas veces carbonizado, como se muestra en la siguiente expresión:



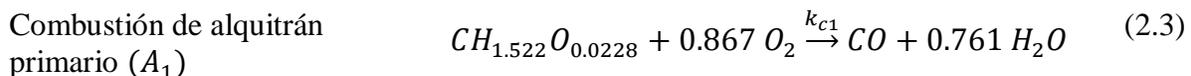
Cabe mencionar que los coeficientes estequiométricos de los productos se determinan experimentalmente y se modela con una reacción global con cinética tipo Arrhenius, como se muestra en la ecuación 2.2.

$$R_{p2} = A_{p2} e^{\left(\frac{-E_{p2}}{RT_g}\right)} \quad (2.2)$$

Por otro lado, se sabe que existen muchos factores que afectan las proporciones de estos productos como son: la temperatura, la presión, el tiempo de residencia, velocidad de calentamiento, tipo de reactor, tiempo de reacción y tipo de biomasa. Pues, cada biomasa contiene diferentes rendimientos de materia volátil, carbón y ceniza, pero generalmente más del 80% de la biomasa seca se convierte en gases volátiles. Además, se sabe que la biomasa se compone principalmente de monómeros de celulosa, hemicelulosa y lignina (Reed y Das, 1988).

Combustión: La oxidación o combustión del carbonizado es una de las reacciones más importantes que se llevan a cabo dentro de un gasificador, ya que esta provee la energía térmica necesaria para las reacciones endotérmicas, con base en la reacción de los combustibles presentes y el oxígeno suministrado al gasificador (Canales, 2013). Esta reacción da como resultado la formación de CO, CO₂ y H₂O los cuales generan la reducción del carbonizado producto de la pirólisis. Además, se sabe que existen dos tipos de reacciones, las de combustiones homogéneas y las de combustiones heterogéneas, como se describen a continuación:

Combustión de los gases volátiles (reacciones homogéneas): Las reacciones de oxidación de alquitranes se encuentran reportadas en Bryden y Ragland, (1996) y supone que el alquitrán está representado por la siguiente molécula $CH_{1.522}O_{0.0228}$ y tiene un peso molecular de 95 kg/mol. Como en las reacciones que se muestran a continuación:



Por otro lado (Di Blasi, 2004), deriva una simplificación: las cinéticas químicas de las reacciones se consideran de primer orden con respecto al combustible y el oxidante.

$$\text{Combustión de alquitrán primario} \quad r_{c1}(C, H, O_2, T) = \varepsilon A_{C1} \exp\left(-\frac{E_{C1}}{R_g T_g}\right) T_g C_{A1} C_{O2} \quad (2.8)$$

$$\text{Combustión de } CH_4 \quad r_{c2}(CH_4, O_2, T) = \varepsilon A_{C2} \exp\left(-\frac{E_{C2}}{R_g T_g}\right) T_g C_{CH4} C_{O2} \quad (2.9)$$

$$\text{Combustión de } CO \quad r_{c3}(CO, O_2, T) = \varepsilon A_{C3} \exp\left(-\frac{E_{C3}}{R_g T_g}\right) C_{CO} C_{O2} C_{H2O}^{0.5} \quad (2.10)$$

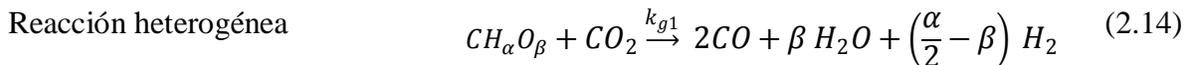
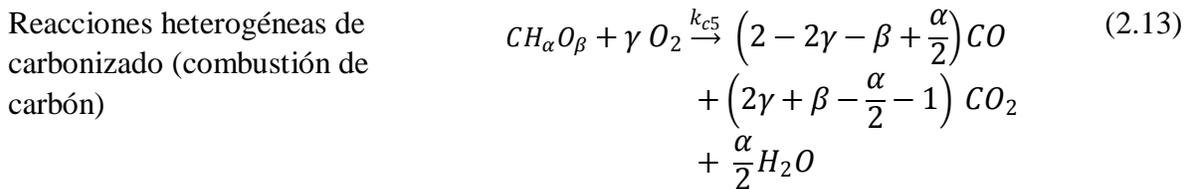
$$\text{Combustión de } H_2 \quad r_{c4}(H_2, O_2, T) = \varepsilon A_{C4} \exp\left(-\frac{E_{C4}}{R_g T_g}\right) C_{H2} C_{O2} \quad (2.11)$$

Water-Gas-Shift

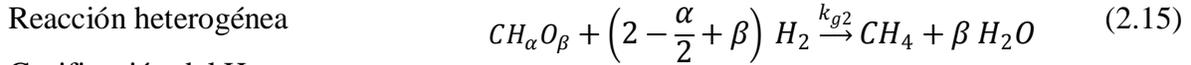
$$r_{wg}(CO, H_2O, T) = \varepsilon k_{wg} (C_{CO} C_{H2O}) - \varepsilon k_{wg} \left(\frac{C_{CO2} C_{H2}}{K_E}\right) \quad (2.12)$$

$$k_{wg} = A_{wg} \exp\left(-\frac{E_{wg}}{R_g T_g}\right), K_E = A_E \exp\left(-\frac{E_E}{R_g T_g}\right)$$

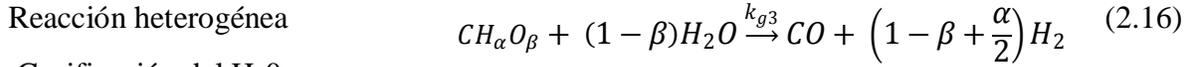
Combustión y gasificación del carbonizado: La gasificación de carbón es el proceso endotérmico que se lleva a cabo en un rango de temperaturas entre los 800 y 1110 °C, además se le considera como una reacción de superficie entre la fase sólida y la fase gaseosa. Ya que el carbón se transforma en una mezcla gaseosa de CO, CO₂, CH₄, H₂ y H₂O en una atmósfera reductora compuesta generalmente de CO₂, H₂O y H₂. Como consecuencia, la partícula de carbonizado transfiere masa a la fase gaseosa que se ve reflejada en una reducción de tamaño o en un aumento en su velocidad de desplazamiento. Es importante mencionar que en la literatura existen modelos de las reacciones químicas que ocurren entre una fase fluida y una fase sólida con una alta complejidad en los efectos de transporte que consideran. Sin embargo, en el presente estudio se retoma lo propuesto por (Di Blasi y Branca, 2013), en donde considera que una buena aproximación para describir este tipo de reacciones es el modelo del núcleo que se encoge sin reaccionar (ver anexo1 para breve explicación), como la mejor representación de las reacciones heterogéneas que ocurren en el gasificador. Cabe mencionar que el carbonizado se considera como una molécula que contiene carbono, hidrógeno y oxígeno (**$CH_\alpha O_\beta$** $\alpha = 0.2526$, $\beta = 0.0237$ y $\gamma = 0.8013$).



Gasificación del CO



Gasificación del H₂



Gasificación del H₂O

Como se mencionó anteriormente, las 4 reacciones heterogéneas (ecuaciones 2.13 a 2.16), están fundamentadas en el modelo del núcleo que se encoge sin reaccionar de la partícula de carbonizado. Además, dicho modelo define el concepto de velocidad de reacción efectiva, debido a que toma en cuenta la participación simultánea de dos resistencias a la transferencia de masa de una fase a otra, como son:

- La cinética química en la superficie, la cual está representada por la velocidad de reacción de la partícula, además se considera que es isotérmica y se representa como un modelo de primer orden respecto al agente oxidante.
- La difusión a través de la capa delgada de la fase gaseosa que envuelve a la partícula, que está representada por el coeficiente de transferencia de masa, por medio de una capa estacionaria delgada e hipotética conocida como modelos de capa límite (Santamaría, 2017a)

Además, la velocidad de reacción está multiplicada por $A_p v_p$, para extender la validez del modelo de una sola partícula (Levenspiel, 1999), a nivel macroscópico del lecho formado en el reactor (Hobbs et al, 1992).

$$r_g(C, H, O, CO_2, T) = \frac{C_i}{\frac{1}{k_m} + \frac{1}{k_g}} A_p \eta_p; \quad i = O_2, H_2, CO_2, H_2O \quad (2.17)$$

$$k_{gi} = A_{gi} \exp\left(-\frac{E_{gi}}{R_g T_s}\right); \quad k_m = \frac{2.06 U_g}{\varepsilon} Re^{-0.575} Sc^{-2/3} \quad (2.18) \quad \text{y} \quad (2.19)$$

donde: k_m es el coeficiente de transferencia de masa difusivo, correspondiente al transporte de la especie reactante a través de la capa de la fase gaseosa que se forma alrededor de la partícula, k_{g1} es la constante de velocidad de reacción de la superficie, A_p es el área de la partícula de carbonizado, η_p es la densidad de número de partículas definidas como el número de partículas de la fase sólida por unidad de volumen total. Además, la relación que existe entre la densidad del número de partículas, el tamaño de la partícula d_p , el área de la superficie del núcleo no reactivo de la partícula y el volumen de la misma V_p , se muestra continuación:

$$\eta_p = \frac{\alpha_s}{V_p}; \quad d_u = X^{1/3} d_{p0}; \quad X = \left(\frac{d_u}{d_{p0}} \right)^3;$$

$$X = \frac{u_s}{u_{s0}};$$

$$d_p = \left[(1 - X_{ash}) d_u^3 + X_{ash} d_{p0}^3 \right]^{1/3}$$

$$\rightarrow \left(\frac{d_p}{d_{p0}} \right)^3 = \left[(1 - X_{ash}) X + X_{ash} \right]$$

$$d_p = 2r_c; \quad A_p = 4\pi r_c^2; \quad V_p = \frac{4}{3} \pi r_c^3 \rightarrow V_p = A_p \frac{r_c}{3} = A_p \frac{d_p}{6}$$

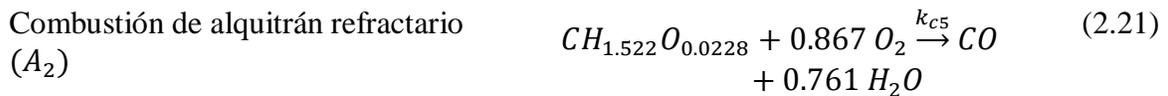
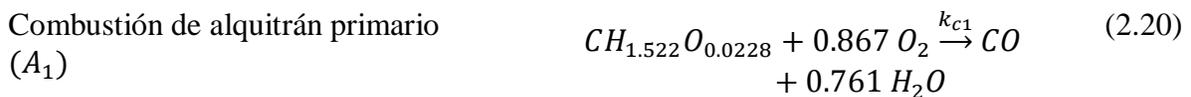
$$A_p \eta_p = \frac{6\alpha_s}{d_p}$$

Donde X es la fracción del carbonizado presente en la partícula, X_{ash} es la fracción de cenizas presente en la partícula seca, d_u es el diámetro del núcleo no reactivo y d_{p0} es el diámetro de la partícula de carbonizado inicial.

Con la información anterior y teniendo entendidos los procesos fisicoquímicos involucrados en el proceso, así como las reacciones y cinéticas químicas, se procede a plantear los balances de masa de los componentes químicos, para posteriormente determinar el conjunto de reacciones independientes y componentes globales cuyos balances de masa no tienen término de reacción.

Por último, las reacciones que agregan Di Blasi y Branca (2013), se muestran a continuación:

Las reacciones homogéneas de oxidación de alquitranes primarios y refractarios en fase vapor, se encuentran reportadas en (Bryden y Ragland ,1996), el cual propone que el alquitrán tiene la siguiente forma $CH_{1.522}O_{0.0228}$ y un peso molecular 95 kg/mol. Esta misma idea la retoma (Di Blasi y Branca, 2013), pero considera que los dos alquitranes tanto el refractario como el primario, se modelan con la misma fórmula y que tienen el mismo peso molecular. Como se muestra a continuación:



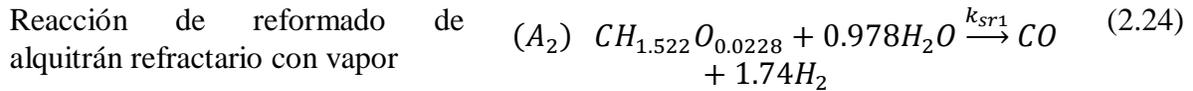
Por otro lado (Di Blasi, 2004), deriva una simplificación: las cinéticas químicas de las reacciones se consideran de primer orden con respecto al combustible y al oxidante.



Combustión de alquitrán refractario

$$\begin{aligned} & \varepsilon A_{C1} \exp\left(-\frac{E_{C1}}{R_g T_g}\right) T_g C_{A1} C_{O2} \\ r_{c5}(C, H, O_2, T) = & \\ & \varepsilon A_{C5} \exp\left(-\frac{E_{C5}}{R_g T_g}\right) T_g C_{A2} C_{O2} \end{aligned} \quad (2.23)$$

Reformado: Este proceso consiste en exponer al gas de alto contenido de metano, con vapor de agua a altas temperaturas y moderada presión. Para así obtener hidrogeno, dióxido de carbono, y dependiendo de la mezcla reformada, también se puede obtener monóxido de carbono. Estas reacciones se utilizan para la obtención de hidrogeno a partir de hidrocarburos y se sabe que se requiere de una gran cantidad de energía para que se lleven a cabo. Las reacciones de reformado se muestran a continuación con sus respectivas velocidades de reacción (Di Blasi y Branca, 2013):



Reacción de reformado de alquitrán refractario con vapor

$$r_{sr1}(C, H, O_2, H_2O, T) = \varepsilon A_{sr1} \exp\left(-\frac{E_{sr1}}{R_g T_g}\right) C_{A2} C_{H_2O} \quad (2.26)$$

Reacción de reformado metano con vapor

$$r_{sr2}(CH_4, H_2O, T) = \varepsilon A_{sr2} \exp\left(-\frac{E_{sr2}}{R_g T_g}\right) C_{CH_4} C_{H_2O} \quad (2.27)$$

2.4 La cinética: red de reacciones

El esquema de Di Blasi, (2000) incorpora la formación y eliminación de los alquitranes por medio de las reacciones de pirólisis primaria, secundaria, combustión y gasificación. Con esto se logra que disminuya el alquitrán y que se enriquezca el gas de síntesis, debido a que estas reacciones producen un mayor porcentaje de hidrógeno y monóxido de carbono. Además, es posible observar que también se cuenta con expresiones cinéticas, de las cuales la gran mayoría está proporcionada por submodelos de una reacción global con cinética tipo Arrhenius de primero y segundo orden. Cabe mencionar que la molécula de carbonizado está compuesta con una molécula que contiene carbono, hidrógeno y oxígeno ($CH_\alpha O_\beta$ $\alpha = 0.2526$, $\beta = 0.0237$ y $\gamma = 0.8013$). Cada una de las reacciones anteriormente mencionadas se encuentran resumidas en la Tabla 1.

Tabla 1 Esquema cinético según Di Blasi (2000)

	Reacción	Nombre
1	$W \xrightarrow{k_{P1}} 0.41CHAR + 0.055CO + 0.105CO_2 + 0.0002H_2 + 0.01CH_4 + 0.23H_2O + 0.19A_1$	De volatilización de madera
2	$A_1 \xrightarrow{k_{P2}} +0.50CO + 0.3CO_2 + 0.2CH_4$	Alquitrán se somete a una pirólisis secundaria
3	$(A_1) CH_{1.522}O_{0.0228} + 0.867O_2 \xrightarrow{k_{c1}} CO + 0.761H_2O$	Combustión de alquitrán
4	$CH_4 + 1.5O_2 \xrightarrow{k_{c2}} CO + 2H_2O$	Combustión de CH ₄
5	$2CO + O_2 \xrightarrow{k_{c3}} 2CO_2$	Combustión de CO
6	$2H_2 + O_2 \xrightarrow{k_{c4}} 2H_2O$	Combustión de H ₂
7	$CO + H_2O \xleftrightarrow{k_{wg}} CO_2 + H_2$	Water-Gas-Shift Reaction
8	$CH_\alpha O_\beta + \gamma O_2 \xrightarrow{k_{c5}} \left(2 - 2\gamma - \beta + \frac{\alpha}{2}\right) CO + \left(2\gamma + \beta - \frac{\alpha}{2} - 1\right) CO_2 + \frac{\alpha}{2} H_2O$	Reacciones heterogéneas de carbonizado (combustión de carbón)
9	$CH_\alpha O_\beta + CO_2 \xrightarrow{k_{g1}} 2CO + \beta H_2O + \left(\frac{\alpha}{2} - \beta\right) H_2$	Gasificación del CO
10	$CH_\alpha O_\beta + \left(2 - \frac{\alpha}{2} + \beta\right) H_2 \xrightarrow{k_{g2}} CH_4 + \beta H_2O$	Gasificación del H ₂
11	$CH_\alpha O_\beta + (1 - \beta)H_2O \xrightarrow{k_{g3}} CO + \left(1 - \beta + \frac{\alpha}{2}\right) H_2$	Gasificación del vapor

2.5 Propiedades fisicoquímicas básicas

En este apartado se muestran las densidades, conductividades, capacidades caloríficas, coeficientes de transporte de masa y energía para el sólido y el gas. Donde: $\rho_B, \rho_C, \gamma_C, \gamma_B$, son las densidades y fracciones máscas de la biomasa y el carbonizado, $PM_C, PM_{O_2}, PM_{H_2}, PM_{CO}, PM_{CO_2}, PM_{H_2O}$, $\chi_{O_2}, \chi_{H_2}, \chi_{CO}, \chi_{CO_2}, \chi_{H_2O}$, son los pesos moleculares y fracciones molares del carbonizado, el oxígeno, el hidrógeno, el monóxido de carbono, dióxido de carbono y agua.

Densidad del sólido

$$\frac{1}{\rho_s} = \frac{\gamma_B}{\rho_B} + \frac{\gamma_C}{\rho_C} \quad (2.28)$$

Densidad del gas

$$\rho_g(T_g) = \frac{P \cdot \overline{PM}}{RT_g}; \quad (2.29)$$

$$\overline{PM} = \chi_{O_2} PM_{O_2} + \chi_{H_2} PM_{H_2} + \chi_{CO} PM_{CO} + \chi_{A1} PM_{A1} + \chi_{A2} PM_{A2} \\ + \chi_{CH_4} PM_{CH_4} + \chi_{CO_2} PM_{CO_2} + \chi_{H_2O} PM_{H_2O}$$

Ley del gas ideal

$$P_0 = \frac{\rho_g(T_g) R_g T_g}{PM_g}; \quad PM_g = \sum_i M_i \gamma_i \quad (i = N_2, O_2, H_2, CO, CO_2, H_2O)$$

Viscosidades y conductividades térmicas para las dos fases

La viscosidad y conductividad térmica efectiva para la fase gas, están definidas por las correlaciones experimentales en Purnomo et al (1990):

$$\lambda_g^{eff} = \lambda_g = 4.8 \times 10^{-4} T_g^{0.717} \quad (2.30)$$

$$\mu_g = 1.98 \times 10^{-5} \left(\frac{T_g}{300} \right)^{2/3} \quad (2.31)$$

Se desprecia la turbulencia en forma de difusión de especies químicas gaseosas por lo que las difusividades efectivas son $D_{ig}^{eff} = D_{ig}$ y se calcula de acuerdo a la correlación de Fuller tomada de (Reid et al, 1987).

$$D_{ig} = \frac{0.00143T^{1.75}}{P(PM_{ig})^{1/2} \left[(\sum v)_i^{1/3} + (\sum v)_g^{1/3} \right]^2} \quad (2.32)$$

$$PM_{ig} = 2 \left[\frac{1}{PM_i} + \frac{1}{PM_g} \right]^{-1} \quad (2.33)$$

Donde PM_i es el peso molecular de la especie gaseosa i , PM_{ig} es el peso molecular de la especie en mayor proporción, $(\sum v)_i$ es el volumen de difusión de la especie i y $(\sum v)_g$ es el volumen de difusión del gas dominante en la mezcla (calculados a partir de la suma de volúmenes de difusión atómicos que se encuentran tabulados para los elementos básicos en (Reid et al, 1987)). Debido a que el proceso es isobárico, los coeficientes de difusión sólo dependen de la temperatura.

Coefficientes de transferencia de masa en la interface

Son deducidos a partir de modelos de transporte de masa puramente difusivos que describen el intercambio de masa entre las fases gaseosas y la superficie de la fase sólida por medio de una capa o película estacionaria muy delegada e hipotética, conocidos como modelos de capa límite. La correlación en términos del número de Schmidt y el número de Reynolds es tomada de (Gupta y Thodos, 1963). El coeficiente k_m es multiplicado por el factor $A_p \eta_p$ para extender la validez del modelo de una sola partícula a todo el lecho del reactor.

$$\hat{k}_m = \eta_p A_p k_m \quad (2.34)$$

$$k_m = \frac{2.06V_g}{\alpha_g} \text{Re}^{-0.575} \text{Sc}^{-(2/3)} \quad (2.35)$$

$$k_m \leq k_m^*$$

Donde k_m^* es un límite correctivo máximo propuesto por Di Blasi (2000) que evita que el coeficiente provoque valores irrealistas de las temperaturas producidas por los cambios introducidos por las reacciones químicas.

Coefficiente de transferencia de energía en la interface

Las ecuaciones constitutivas de transferencia de calor son obtenidas a partir de balances de transferencia de calor puramente convectivo en una interface debido a que se supone que la fase gaseosa forma una capa estacionaria para la superficie de contacto de la fase sólida. Además, existen analogías entre el número de Schmidt que es para la transferencia de masa y el número de Prandtl el cual está asociado a la transferencia de calor. Es por eso que la correlación en términos de número de Prandtl y del número de Reynolds es obtenida en (Dogru, 2013) El coeficiente $h_{s \rightarrow g}$ es multiplicado por el factor $A_p \eta_p$ para extender la validez del modelo de una sola partícula a todo el lecho del reactor.

$$\hat{h}_{s \rightarrow g} = \eta_p A_p h_{s \rightarrow g} \quad (2.36)$$

$$h_{s \rightarrow g} = \zeta \frac{2.06 C_{pg} \rho_g u_g}{\alpha_g} \text{Re}^{-0.575} \text{Pr}^{-(2/3)} \quad (2.37)$$

$$\text{Re} = \frac{d_g \rho_g u_g}{\mu_g}; \quad \text{Pr} = \frac{C_{pg} \mu_g}{k_g} \quad (2.38 \text{ y } 2.39)$$

$$A_{sg} = \eta_p A_p = \frac{6\alpha_s}{d_p} \quad (2.40)$$

$$d_p = \left[(1 - X_{ash}) d_u^3 + X_{ash} d_{po}^3 \right]^{1/3} \quad (2.41)$$

$$d_u = X^{1/3} d_{p0}, \quad X = \frac{u_s}{u_{s0}}$$

Es importante mencionar que el coeficiente convectivo de transferencia de calor entre las fases se estima para sistemas no reactivos, lo que puede contribuir a tener diferencias significativas entre los valores teóricos y los experimentales (Pérez, 2009), es por esto que la correlación se multiplica por una constante de ajuste ζ con valores entre 0.02-1 (Di Blasi, 2004), (Hobbs et al, 1992).

Además, A_{yg} es el área de la partícula de carbonizado y η_p es la densidad del número de partículas, definida como el número de partículas de la fase sólida por unidad de volumen total, k_m es el coeficiente de transferencia de masa difusivo correspondiente al transporte de la especie reactante a través de la capa de la fase gaseosa que se forma alrededor de la partícula.

Coefficiente de pérdida de calor en las paredes del reactor

Los coeficientes convectivos de transferencia de energía (h_{gw}, h_{sw}) consideran el aporte de conducción, convección y radiación. Para determinar los coeficientes de transferencia de energía entre el lecho y las paredes, se adopta el modelo propuesto por (De Wasch. y Froment, 1971) y (De Wash, 1972). Las ecuaciones que determinan el parámetro de empacamiento ϕ y las siguientes correlaciones se encuentran reportadas en (Hobbs et al, 1992).

$$\text{Fase gas:} \quad A_{gw} = \frac{4}{D_R}; \quad h_{gw} = h_w \frac{k_{rg}}{k_{rg} + k_{rs}} \quad (2.42 \text{ y } 2.43)$$

$$\text{Fase sólida:} \quad A_{sw} = \frac{4}{D_R}; \quad h_{sw} = h_w \frac{k_{rs}}{k_{rg} + k_{rs}} \quad (2.44) \text{ y } (2.45)$$

$$h_w = 2.44 k_r D_r^{-4/3} + 0.033 k_g P_r R_e d_p^{-1} \quad (2.46)$$

$$k_r^0 = k_g \varepsilon \left(1 + \frac{d_p h_{rv}}{k_g} \right) + \frac{k_g (1 - \varepsilon)}{\left(\frac{1}{\phi} + \frac{h_{rs} d_p}{k_s} \right)^{-1} + \frac{2}{3\kappa}}; \quad k_g = 4.8 \times 10^{-4} T_g^{0.717} \quad (2.47) \text{ y } (2.48)$$

$$h_{rv} = \frac{2.27 \times 10^{-7} T_g^3}{\left[1 + \frac{\varepsilon}{2(1 - \varepsilon)} \left(\frac{1 - e_m}{e_m} \right) \right]}; \quad h_{rs} = 2.27 \times 10^{-7} \left(\frac{e_m}{2 - \varepsilon} \right) T_s^3; \quad \kappa = \frac{k_s}{k_g} \quad (2.49), (2.50), (2.51)$$

$$k_{rg} = k_g \left[\varepsilon \left(1 + \frac{d_p h_{rv}}{k_g} \right) + \frac{0.14 P_r R_e d_p^{-1}}{1 + 46 \left(\frac{d_p}{D_R} \right)^2} \right]; \quad k_{rs} = k_g \left[\frac{(1 - \varepsilon)}{\left[\left(\frac{1}{\phi} + \frac{h_{rs} d_p}{k_s} \right)^{-1} + \frac{2}{3\kappa} \right]} \right] \quad (2.52) \text{ y } (2.53)$$

La correlación obtenida por (Koufopoulos et al, 1991) de la capacidad específica del gas para reactores de lecho fijo:

$$C_{pg} = 1005 + (T_g - 300) \quad (2.54)$$

La conductividad térmica efectiva para la fase sólida

La conductividad térmica efectiva de la fase sólida es modelada por la correlación siguiente dada en (Golman et al, 1984).

$$\lambda_f^{eff} = d_p \lambda_{rg} + \frac{\lambda_s}{\frac{\lambda_s}{(d_p \lambda_{rs})} + 1.43(1 - 1.2\alpha_g)} \quad (2.55)$$

$$\lambda_{rg} = 4\sigma\varepsilon_g T_g^3; \quad \varepsilon_g = 0.05 \quad (2.56)$$

$$\lambda_{rs} = 4\sigma\varepsilon_s T_s^3; \quad \varepsilon_s = 0.85 \quad (2.57)$$

$$\lambda_s = k_s = 0.0013 + 0.05 \left(\frac{T_s}{1000} \right) + 0.63 \left(\frac{T_s}{1000} \right)^2 \quad (2.58)$$

La capacidad específica de la fase sólida

La capacidad específica de la fase sólida C_{ps} se considera constante y uniforme en el gasificador y se calcula como en (Rogel A, 2007), de un promedio aritmético de la capacidad específica de la biomasa y la capacidad calorífica del carbonizado:

$$C_{ps} = \frac{C_{pB} + C_{pC}}{2} \quad (2.59)$$

$$C_{pB} = 1112.0 + 4.85(T_0 - 273) \quad (2.60)$$

$$C_{pC} = 1003.2 + 2.09(T_0 - 273) \quad (2.61)$$

3. EL MODELO DEL REACTOR EN ECUACIONES DIFERENCIALES PARCIALES (EDPs)

En este capítulo se presenta el modelo unidimensional axial de dos fases, formado por balances de masa y energía (ver Tabla 2), realizado por (Badillo et al., 2014), representado por ecuaciones diferenciales parciales (EDPs), sobre los dominios axial ($0 \leq Z \leq L$) y temporal ($t > 0$), para cada una de las especies que aparecen en el reactor, para el gas y el sólido. Se toma como referencia el esquema cinético de Di Blasi, (2000) anteriormente explicado, debido a que se considera un esquema completo, ya que tiene un buen compromiso entre complejidad y capacidad de descripción, a diferencia de otros esquemas más detallados o sobre simplificados.

A continuación, se muestra que los términos del modelo están representados por colores, el rojo indica que esos términos pueden ser cuasi estacionarios y el azul que los términos serán dinámicos. Esto se comprobará posteriormente al hacer el análisis de tiempos característicos y números adimensionales, en donde se validarán las hipótesis de estado cuasi estacionario para los gases y equilibrio térmico entre las fases. Así mismo, se muestran las velocidades de reacción con la dependencia de cada uno de los componentes. En la Tabla 2.a, (ver anexo 2) se muestran las velocidades de reacción para cada uno de los componentes y en la Tabla 2.b (ver anexo 2), las velocidades de reacción individuales con sus parámetros cinéticos para cada una de las reacciones anteriormente descritas.

Tabla 2. Modelo del reactor en EDPs, representado por balances de masa y energía

Balance de masa para la fase gas

$$\frac{\partial [\rho_g(T_g)]}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z} (u_g \rho_g(T_g)) + \mathbf{R}_G(\gamma_{O_2}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{CO_2}, \gamma_{H_2}, \rho_B \gamma_B, T) \quad (3.1)$$

Balance de masa para la fase sólida

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z} (u_s \rho_s) + \mathbf{R}_s(\gamma_{O_2}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{CO_2}, \gamma_{H_2}, T) \quad (3.2)$$

Balances de masa para los componentes en fase sólida

$$\text{Biomasa} \quad \frac{\partial (\rho_s \gamma_B)}{\partial t} = -\frac{\partial (\rho_s \gamma_B u_s)}{\partial z} + \mathbf{R}_B(\rho_s \gamma_B, T_s) \quad (3.3)$$

$$\text{Carbonizado} \quad \frac{\partial (\rho_s \gamma_c)}{\partial t} = \frac{-\partial (\rho_s \gamma_c u_s)}{\partial z} + \mathbf{R}_{Char}(\rho_s, \gamma_{O_2}, \gamma_{CO_2}, \gamma_{H_2}, \gamma_{H_2O}, \gamma_B, T) \quad (3.4)$$

Balances de masa para los componentes en fase gas

$$\text{Oxígeno} \quad \frac{\partial (\rho_g(T_g) \gamma_{O_2})}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} (-u_g \rho_g(T_g) \gamma_{O_2}) + \mathbf{R}_{O_2}(\rho_g(T_g), \gamma_{A1}, \gamma_{O_2}, \gamma_{CH_4}, \gamma_{CO}, \gamma_{H_2}, \gamma_{H_2O}, T) \quad (3.5)$$

Hidrógeno

$$\frac{\partial(\rho_g(T_g)\gamma_{H_2})}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}(-u_g \rho_g(T_g)\gamma_{H_2}) + \mathbf{R}_{H_2}(\gamma_{H_2}, \gamma_{O_2}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{CO}, \gamma_{CO_2}, \gamma_{CH_4}, \rho_B \gamma_B, \rho_{Al} \gamma_{Al}, \mathbf{T}) \quad (3.6)$$

Monóxido de carbono

$$\frac{\partial(\rho_g(T_g)\gamma_{CO})}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}(-u_g \rho_g(T_g)\gamma_{CO}) + \mathbf{R}_{CO}(\gamma_{H_2}, \gamma_{O_2}, \gamma_{Al}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{CO}, \gamma_{CO_2}, \gamma_{CH_4}, \rho_B \gamma_B, \rho_{Al}, \mathbf{T}) \quad (3.7)$$

Dióxido de carbono

$$\frac{\partial(\rho_g(T_g)\gamma_{CO_2})}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}(-u_g \rho_g(T_g)\gamma_{CO_2}) + \mathbf{R}_{CO_2}(\gamma_{H_2}, \gamma_{O_2}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{CO}, \gamma_{CO_2}, \rho_B \gamma_B, \rho_{Al} \gamma_{Al}, \mathbf{T}) \quad (3.8)$$

Metano

$$\frac{\partial(\rho_g(T_g)\gamma_{CH_4})}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}(-u_g \rho_g(T_g)\gamma_{CH_4}) + \mathbf{R}_{CH_4}(\gamma_{CH_4}, \gamma_{O_2}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{H_2}, \rho_B \gamma_B, \rho_{Al} \gamma_{Al}, \mathbf{T}) \quad (3.9)$$

Vapor de agua

$$\frac{\partial(\rho_g(T_g)\gamma_{H_2O})}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}(-u_g \rho_g(T_g)\gamma_{H_2O}) + \mathbf{R}_{H_2O}(\gamma_{H_2}, \gamma_{O_2}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{CO}, \gamma_{CO_2}, \gamma_{CH_4}, \gamma_{Al}, \rho_B \gamma_B, \mathbf{T}) \quad (3.10)$$

Alquitrán

$$\frac{\partial(\rho_g(T_g)\gamma_{Al})}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}(-u_g \rho_g(T_g)\gamma_{Al}) + \mathbf{R}_{Al}(\rho_g(\mathbf{T}), \gamma_{Al}, \gamma_{O_2}, \rho_B \gamma_B, \mathbf{T}) \quad (3.11)$$

Balance de energía para el gas

$$\frac{\partial \left(\sum_{i=1}^{ng} \rho_{gi}(T_g) H_i^g(T_g) \right)}{\partial t} = - \frac{\partial \left(u_g \sum_{i=1}^{ng} \rho_{gi}(T_g) H_i^g(T_g) \right)}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_g^{eff}(T_g) \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) + A_{gw} h_{gw} [T_g - T_w] + A_{sg} h_{sg} [T_s - T_g] - Q_r^g(\rho_B, \rho_{Al} \gamma_{Al}, \rho_g(\mathbf{T}), \gamma_{O_2}, \gamma_{CH_4}, \gamma_{CO}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{H_2}, \gamma_{CO_2}, \mathbf{T}) \quad (3.12)$$

$$H_i^g(T_g) = C_{Pi}^g(T_g - T_0), \quad i = N_2, O_2, H_2, CO, CO_2, CH_4, H_2O, Al,$$

Balance de energía para el sólido

$$\frac{\partial \left(\sum_{i=1}^{ns} \rho_{si} H_i^s(T_s) \right)}{\partial t} = - \frac{\partial \left(u_s \sum_{i=1}^{ns} \rho_{si} H_i^s(T_s) \right)}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_s^{eff}(T_s, T_g) \frac{\partial T_s}{\partial z} \right) + A_{sw} h_{sw} [T_s - T_w] + A_{sg} h_{sg} [T_s - T_g] - Q_r^s(\rho_B, \rho_g(\mathbf{T}), \gamma_{O_2}, \gamma_{CO}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{H_2}, \gamma_{CO_2}, \mathbf{T}_s) \quad (3.13)$$

$$H_i^s(T_s) = C_{Pi}^s(T_s - T_0), \quad i = B, Char$$

Condiciones de Frontera

En la entrada del reactor (Z=0)

$$\rho_g(T_g) = \rho_{ge}(T_{ge}); \frac{\lambda_g^{eff}}{\rho_g(T_g) C_P^s} \frac{\partial T_g}{\partial z} = u_g(T_g - T_{ge}); \frac{\lambda_s^{eff}}{\rho_s C_P^s} \frac{\partial T_s}{\partial z} = u_s(T_s - T_{se}) \quad (3.14-3.16)$$

En la salida del reactor (Z=L)

$$\frac{\partial[\rho_g(T_g)]}{\partial z} = 0; \quad \frac{\partial[\rho_s]}{\partial z} = 0; \quad \frac{\partial T_g}{\partial z} = 0; \quad \frac{\partial T_s}{\partial z} = 0; \quad (3.17-3.20)$$

En donde: ρ_B y ρ_C son las densidades de la biomasa y el carbonizado, u_s y u_g son las velocidades del sólido y del gas, $PM_C, PM_{O_2}, PM_{H_2}, PM_{CO}, PM_{CO_2}, PM_{H_2O}$ son los pesos moleculares del carbonizado, el oxígeno, el hidrógeno, el monóxido de carbono, dióxido de carbono y agua, $\gamma_{O_2}, \gamma_{H_2}, \gamma_{CO}, \gamma_{CO_2}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{Al}, \gamma_{CH_4}$ son las fracciones másicas de los componentes volátiles.

Por otro lado, es importante mencionar que el modelo de Di Blasi y Branca (2013), agrega una ecuación de balance de masa para los alquitranes refractarios y modifica dos cosas: i) la dependencia de algunos términos de reacción y ii) agrega las tres velocidades de reacción de combustión y reformado de alquitrán refractario y reformado de metano.

4. REACCIONES ROBUSTAMENTE INDEPENDIENTES

En este capítulo se hace la determinación de las reacciones químicas robustamente independientes y se hace una comparación entre el método de descomposición de valores singulares de Badillo (2004) y la metodología que se propone en este trabajo, la cual parte de construir una matriz atómica para determinar los balances globales y los balances con reacción química. Además de lo señalado en el capítulo anterior, el esquema cinético de Di Blasi, (2000) tiene un muy buen nivel de detalle de los submodelos de los fenómenos de transporte y tiene un buen compromiso entre complejidad y capacidad de descripción a diferencia de esquemas cinéticos más sencillos como los de Souza (2004), Bryden y Ragland (1996) y Hobbs et al, (1993), sin embargo, estos esquemas cinéticos solo consideran la formación de los alquitranes, pero no toman en cuenta la eliminación de estos.

4.1 Determinación de las reacciones químicas robustamente independientes y balances globales

En este apartado se deduce una representación simplificada de los balances de masa de las especies químicas aplicando el análisis estequiométrico de la teoría de redes de reacción, el cual nos ayuda para determinar el número de reacciones químicas robustamente independiente y de balances globales, para obtener un modelo que cuente con la mínima dependencia de las velocidades de reacción no lineales, para así obtener un modelo simplificado que ayude al diseño y control del reactor de gasificación.

Entonces se propone construir una matriz estequiométrica, a partir del esquema cinético que se quiere analizar. Para esto (\mathcal{S}), es el número de componentes con el que cuenta el esquema cinético, (n_r) es el número de reacciones químicas totales.

$$\mathbf{S} = [\mathbf{S}_s \mathbf{S}_g] = \begin{bmatrix} S_{11} & \dots & S_{1n_c} \\ \vdots & & \vdots \\ S_{n_r 1} & \dots & S_{n_r n_c} \end{bmatrix}; \mathcal{S} = \begin{bmatrix} \mathcal{S}_s \\ \mathcal{S}_g \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathcal{S}_1 \\ \vdots \\ \mathcal{S}_{n_c} \end{bmatrix} \quad (4.1)$$

dónde: Los subíndices s o (g) representan a la fase sólida (gas), \mathbf{S} es la matriz estequiométrica. Posteriormente se procede a calcular el rango de la matriz: *Rango* de $\mathbf{S} = n_R \leq n_r$.

De acuerdo a la teoría de redes de reacción (Aris, 1965), (Badillo, 2009), (Feinberg, 1977), si $n_c > n_R$ es posible aplicar una transformación lineal T para llevar el conjunto de balances de masa de las 10 especies a una forma “simplificada” en la que se tiene una partición de balances sin reacción y balances con reacción, de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\partial_{t_a} \mathbf{X} = -\partial_Z [\mathbf{vX}] \quad (4.2)$$

$$\partial_{t_a} \mathbf{G} = -\partial_Z [\mathbf{vG}] + \mathbf{S}^T \mathbf{R}(\mathbf{C}, T) \quad (4.3)$$

$$\mathbf{TC} = \begin{bmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{G} \end{bmatrix} \quad (4.4)$$

Esta forma reactiva-no-reactiva de los balances de masa de las especies es importante, porque facilita el manejo de la complejidad por la alta dimensionalidad de modelos de redes de reacción multicomponente como la del gasificador y ayuda en el de desarrollo de controladores y estimadores avanzados.

Por lo tanto, el problema se traduce entonces a la matriz de transformación. La matriz de transformación puede ser obtenida por diferentes métodos (método de inspección, teoría de grafos y complejos de reacción (Feinberg, 1987,1995). Descomposición de valores singulares (Aris, 1965; Badillo, 2009; Feinberg, 1977). Sin embargo, estos métodos pueden ser complicados o perder el sentido físico. Es por esto que, este trabajo se propone una construcción simple de la matriz de transformación, a partir de la matriz elemental o atómica, la cual debe de tener un rango completo y estar bien condicionada.

La matriz de transformación se construye de la siguiente forma:

$$\mathbf{T} = \begin{bmatrix} T1 \\ T2 \end{bmatrix}; T1 = \begin{bmatrix} T_{11} & \cdots & T_{1n_c} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ T_{C_{A1}} & \cdots & T_{C_{A}n_c} \end{bmatrix}; T2 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (4.5)$$

Donde n_c : número de componentes; $T_{C_{A1}}$: componentes atómicos, n_{RI} : número de reacciones independientes ;

Es posible observar que la matriz de transformación, está compuesta por dos matrices, La matriz $T1$ es una matriz elemental o atómica, en donde las columnas representas los compuestos químicos presentes en el esquema cinético y las filas representan los componentes atómicos de los cuales están compuestos todos los elementos químicos (carbono, hidrógeno y oxígeno) y la matriz $T2$ es la matriz identidad rectangular, en la cual en las columnas estas están representados los componentes y en las filas las reacciones que son linealmente independientes.

Por otro lado, si se hace una comparación de esta metodología para la construcción de la matriz de transformación, con la metodología propuesta por Badillo (2013), en donde se utiliza un cambio de coordenadas basado en la descomposición de valores singulares (DVS), en la cual la matriz estequiométrica trucada S_π^T se escribió de la siguiente forma:

$$S_\pi^T = U_\pi \Sigma_\pi V_\pi^T$$

donde $U_\pi (o V_\pi^T)$ es una matriz unitaria de dimensiones $n_\pi^R \times n_\pi^R$ cuyas columnas son los vectores singulares izquierdos (o derechos) de S_π^T , Σ_π es la matriz diagonal con los valores singulares de S_π^T . Así pues, P_π^R y P_π^N son las matrices de cambio de coordenadas de concentraciones correspondientes a las pseudo-componentes reactivas y no reactivas, las cuales son determinadas por medio del método de DVS:

$$T_\pi = \begin{bmatrix} P_\pi^R \\ P_\pi^N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_\pi^+ \\ L_\pi \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} T1 \\ T2 \end{bmatrix} \quad (4.6)$$

donde $T2 = L_{\pi}^r$ es construida a partir de las últimas l_{π} columnas de U_{π} y $T1 = S_{\pi}^+$ es obtenida de acuerdo a la siguiente expresión:

$$S_{\pi}^+ = V_{\pi} \Sigma_{\pi}^+ U_{\pi}^T$$

donde Σ_{π}^+ es la matriz pseudo-inversa de Σ_{π} , la cual se obtiene tomando el recíproco de cada elemento de la diagonal que no es cero, dejando los ceros en su lugar y trasponiendo la matriz resultante.

4.2 Comparación entre método de DVS Badillo et al, (2013) y metodología propuesta en este trabajo.

Con el propósito de aplicar e ilustrar la metodología propuesta y hacer una comparación entre la metodología de este trabajo y la descomposición de valores singulares utilizada en el trabajo de Badillo et al, (2013). Se analiza la red de reacción presentada, la cual cuenta con 7 reacciones químicas y 8 componentes químicos, como se muestra en la siguiente Tabla 3.

Tabla 3. Esquema cinético de Badillo et al, (2013)

Pirólisis	R_1	$B \rightarrow 0.54C + 0.098H_2 + 0.119CO + 0.083CO_2 + 0.273H_2O + 0.064CH_4$
Combustión de carbonizado	R_2	$C + O_2 \rightarrow CO_2$
Gasificación de carbonizado con CO2	R_3	$C + CO_2 \rightarrow 2CO$
Gasificación de carbonizado con H2O	R_4	$C + H_2O \rightarrow H_2 + CO$
Water Gas Shift	R_5	$CO + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO_2$
Combustión de CO	R_6	$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$
Combustión de H2	R_7	$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$

Se construye la matriz estequiométrica el esquema cinético de la Tabla 3:

$$S^T = \begin{bmatrix} & R_1 & R_2 & R_3 & R_4 & R_5 & R_6 & R_7 \\ \text{B} & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \text{C} & 0.54 & -1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ \text{O}_2 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & -1 & -1 \\ \text{H}_2 & 0.098 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & -2 \\ \text{CO} & 0.119 & 0 & 2 & 1 & -1 & -2 & 0 \\ \text{CO}_2 & 0.083 & 1 & -1 & 0 & 1 & 2 & 0 \\ \text{H}_2\text{O} & 0.273 & 0 & 0 & -1 & -1 & 0 & 2 \\ \text{CH}_4 & 0.064 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (4.7)$$

Al evaluar el rango de la matriz se encuentra que hay $N_r = 4$ reacciones químicas linealmente independientes y componentes reactivos del total de especies (gaseosas y sólidas).

De acuerdo con esto, existen 4 reacciones químicas que son redundantes, esto implica que las últimas 4 reacciones son dependientes y pueden ser escritas como combinaciones lineales de las 4 primeras. Por lo tanto, el conjunto de reacciones independientes es provisto por la factorización de rango de la matriz S^T a partir de su forma escalonada reducida por filas eliminando las filas de ceros:

$$M = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & -2 \end{bmatrix} \quad (4.8)$$

Por otro lado, el vector N con las velocidades de reacción independientes está dado por la siguiente matriz:

$$N(C,T) = \begin{bmatrix} R_1 \\ R_2 + R_6 + R_7 \\ R_3 - R_5 - R_6 + R_7 \\ R_4 + R_5 - 2R_7 \end{bmatrix} \quad (4.9)$$

Como se muestra, la primera reacción independiente es la pirólisis y las últimas reacciones independientes son combinaciones lineales del resto de las reacciones de la Tabla 3.

Dado que $n_\pi^R = 8$ y $N_\pi = 4$ y por lo tanto ($n_\pi^R > N_\pi$) el número de componentes excede el número de reacciones, entonces existe un conjunto de $n_\pi^R - N_\pi$ combinaciones lineales de las n_π^R concentraciones de las componentes de la fase π , o de forma equivalente, un cambio de coordenadas de las concentraciones, que para el caso de estudio tiene la siguiente forma:

$$T_{\pi} = \begin{bmatrix} P_{\pi}^R \\ P_{\pi}^R \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{\pi}^+ \\ L_{\pi} \end{bmatrix} \quad (4.10)$$

donde P_{π}^R es calculada a partir de la pseudo-inversa obtenida mediante la DVS de S^T

$$P_{\pi}^R = S_g^+ = \begin{bmatrix} -0.78 & 0.24 & -0.09 & 0.1675 & 0.194 & 0.15 & 0.12 & 0.05 \\ -0.089 & -0.28 & -0.39 & -0.135 & 0.022 & 0.32 & 0.17 & 0.006 \\ -0.005 & -0.13 & -0.077 & -0.23 & 0.334 & -0.204 & 0.23 & 0.0003 \\ -0.091 & -0.05 & 0.143 & 0.48 & 0.022 & 0.09 & -0.45 & 0.006 \end{bmatrix} \quad (4.11)$$

y P_{π}^N se construye de las últimas 4 filas de la matriz U^T proveniente de la DVS de S^T :

$$P_{\pi}^N = L_g = \begin{bmatrix} 0.37 & 0.63 & -0.53 & 0.13 & 0.37 & 0.107 & -0.13 & -0.0154 \\ 0.15 & 0.10 & 0.57 & -0.22 & 0.38 & 0.668 & 0.07 & -0.0044 \\ 0.23 & -0.05 & 0.09 & 0.66 & -0.011 & 0.033 & 0.71 & -0.005 \\ 0.06 & -0.005 & 0.005 & -0.006 & -0.005 & -0.005 & -0.006 & 0.99 \end{bmatrix} \quad (4.12)$$

Es importante resaltar que el cambio de coordenadas de las concentraciones no es único, Badillo et al, (2013), propone una combinación en la cual separa las fases del sólido y del gas. Y el cambio de coordenadas solo se hace para el gas, ya que el sólido es igual a $(n_s^R = N_s)$. Por otro lado, probando la metodología propuesta en esta tesis y partiendo del esquema cinético mostrado en la Tabla 3 y debido a que la matriz de estequiométrica y el rango es el mismo, es posible hacer una combinación lineal, la cual se construye con la matriz de transformación de la siguiente forma:

$$T = \begin{bmatrix} & \text{B} & \text{Char} & \text{CO} & \text{CO}_2 & \text{H}_2 & \text{H}_2\text{O} & \text{CH}_4 & \text{O}_2 \\ \text{C} & 0.806 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ \text{H} & 0.998 & 0 & 0 & 0 & 2 & 2 & 4 & 0 \\ \text{O} & 0.558 & 0 & 1 & 2 & 0 & 1 & 0 & 2 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 3 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 4 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 5 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (4.13)$$

A partir de la matriz de transformación (4.13), es posible determinar que el rango de dicha matriz es de 8, por lo tanto es de rango completo y además es posible observar que este esquema cinéticos cuenta con 3 balances de masa globales (C, H y O) sin reacción y 5

reacciones químicas linealmente independiente. A continuación, se muestran los diferentes valores propios calculados para la matriz de transformación anterior:

2.96109+0i,-1.50783+0.304637i-1.50783-0.304637i,-0.195225+0.9057i,-0.195225-0.890269i, 0.701676+0.58028i, 0.701646-0.58028i, 0.82171+0.i.

En el entendido de que existe una incertidumbre considerable en algunos coeficientes estequiométricos y peso molecular, se busca que la matriz de transformación de componentes sea robusta. En consecuencia, se evalúa el condicionamiento de la matriz propuesta mediante el cálculo de los valores propios anteriormente mostrados, encontrando que el número de condición es de 3.603, valor que implica un buen condicionamiento o baja sensibilidad a errores de parámetros y de redondeo.

Entonces, es posible obtener la combinación lineal de los componentes y los balances de masa sin reacción, como se muestra en las ecuaciones (4.14 a 4.16).

$$\gamma C = 0.806\gamma_B + \gamma_{CHAR} + \gamma_{CO} + \gamma_{CO_2} + \gamma_{CH_4} \quad (4.14)$$

$$\gamma H = 0.998\gamma_B + 2\gamma_{H_2} + 4\gamma_{CH_4} + 2\gamma_{H_2O} \quad (4.15)$$

$$\gamma O = 0.558\gamma_B + \gamma_{CO} + 2\gamma_{CO_2} + \gamma_{H_2O} + 2\gamma_{O_2} \quad (4.16)$$

Es posible elegir 3 de las 8 componentes que serán transformados y los otros 5 quedan igual. Se elige el O₂ y H₂ y CH₄ para ser calculados a través de balances globales no reactivos y reactivos restantes. Despejando las fracciones de O₂, CO y H₂, en término de los otros componentes:

$$\gamma_{O_2} = 0.124\gamma_b - 0.5\gamma C + 0.5\gamma_{CH_4} + 0.5\gamma_{CHAR} - 0.5\gamma_{CO_2} - 0.5\gamma_{H_2O} + 0.5\gamma O \quad (4.17)$$

$$\gamma_{H_2} = -0.499\gamma_b - 2\gamma_{CH_4} + 0.5\gamma H - \gamma_{H_2O} \quad (4.18)$$

$$\gamma_{CH_4} = -0.806\gamma_b + \gamma C - \gamma_{CHAR} - \gamma_{CO_2} \quad (4.19)$$

Por lo tanto, el conjunto de balances de masa globales sin términos de reacción queda:

$$\frac{\partial \rho_g(T)\gamma_C}{\partial t} = - \frac{\partial [(0.806\gamma_B + \gamma_{CHAR})\rho_s V_s]}{\partial z} - \frac{\partial [(\gamma_{CO} + \gamma_{CO_2} + \gamma_{CH_4})\rho_g(T)V_g]}{\partial z} \quad (4.20)$$

$$\frac{\partial \rho_g(T)\gamma_H}{\partial t} = - \frac{\partial [(0.998\gamma_B)\rho_s V_s]}{\partial z} - \frac{\partial [(2\gamma_{H_2} + 4\gamma_{CH_4} + 2\gamma_{H_2O})\rho_g(T)V_g]}{\partial z} \quad (4.21)$$

$$\frac{\partial \rho_g(T)\gamma_O}{\partial t} = - \frac{\partial [(0.558\gamma_B)\rho_s V_s]}{\partial z} - \frac{\partial [(\gamma_{CO} + 2\gamma_{CO_2} + \gamma_{H_2O} + 2\gamma_{O_2})\rho_g(T)V_g]}{\partial z} \quad (4.22)$$

Remplazando las expresiones para O₂, H₂, CH₄ quedan de la siguiente manera:

$$\frac{\partial \rho_g(T) \gamma_C}{\partial t} = - \frac{\partial [\rho_g(T) \gamma_C V_g]}{\partial z} - \frac{\partial [(0.806 \gamma_B + \gamma_{CHAR}) \rho_s (V_s - V_g)]}{\partial z} \quad (4.23)$$

$$\frac{\partial \rho_g(T) \gamma_H}{\partial t} = - \frac{\partial [\rho_g(T) \gamma_H V_g]}{\partial z} - \frac{\partial [(0.998 \gamma_B) \rho_s (V_s - V_g)]}{\partial z} \quad (4.24)$$

$$\frac{\partial \rho_g(T) \gamma_O}{\partial t} = - \frac{\partial [\rho_g(T) \gamma_O V_g]}{\partial z} - \frac{\partial [(0.558 \gamma_B) \rho_s (V_s - V_g)]}{\partial z} \quad (4.25)$$

Se muestra que la metodología propuesta en este trabajo para construir la matriz de transformación es más simple y tiene sentido químico, pues refleja de manera clara el principio de conservación de materia: Todo el carbono, oxígeno e hidrógeno atómicos se conservan, solo se combinan de diferentes maneras (moléculas), que la obtenida por el método de descomposición de valores singulares. Sin embargo, el método propuesto por Badillo et al, (2013) para la transformación ($T2 = L_{\pi}^T$) de la parte reactiva de los pseudocomponentes, tiene una ventaja sobre el método que se propone en este trabajo (matriz identidad rectangular), ya que los pseudocomponentes reactivos solo dependen de una reacción independiente, por lo tanto son más simples, además de que el número de balances globales para este esquema cinético son mayores.

4.3 Determinación de reacciones químicas linealmente independientes y balances globales con esquema cinético de Di Blasi y Branca (2013).

A continuación, se aplica de nuevo la metodología desarrollada, pero para la cinética de Di Blasi y Branca, (2013), en el cual existen diferentes cambios: (i) los coeficientes estequiométricos de la reacción de pirólisis primaria son diferentes a los que presenta Di Blasi (2000), (ii) la reacción de pirólisis secundaria, se descompone el alquitrán primario en gases volátiles y en alquitrán refractario, sin embargo la molécula de alquitrán primario y refractario, consideran que es la misma y que tienen el mismo peso molecular. (iii) se agregan tres reacciones, una de combustión de alquitrán refractario que es la misma reacción de alquitrán primario que se encuentra reportada en Bryden y Ragland (1996) y dos reacciones de reformado, una para el alquitrán refractario y otra para el metano que se encuentran reportadas en Lindstedt, 1998; Babu y Sheth 2005; Giltrap et al. 2003 y Pérez, 2009.

A continuación se presenta el esquema cinético completo de Di Blasi y Branca (2013):

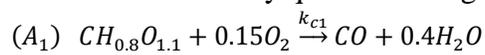
	Reacción	Nombre
1	$W \xrightarrow{k_{p1}} 0.32CHAR + 0.041CO + 0.112CO_2 + 0.0002H_2 + 0.002CH_4 + 0.11H_2O + 0.415A_1$	De volatilización de madera
2	$A_1 \xrightarrow{k_{p2}} +0.50CO + 0.12CO_2 + 0.035H_2 + 0.12CH_4 + 0.17H_2O + 0.058A_2$	Alquitrán primario se somete a un agrietamiento secundario
3	$(A_1) CH_{1.522}O_{0.0228} \xrightarrow{k_{c1}} CO + 0.761H_2O$	Combustión de alquitrán primario
4	$CH_4 + 1.5O_2 \xrightarrow{k_{c2}} CO + 2H_2O$	Combustión de CH4
5	$2CO + O_2 \xrightarrow{k_{c3}} 2CO_2$	Combustión de CO
6	$2H_2 + O_2 \xrightarrow{k_{c4}} 2H_2O$	Combustión de H ₂
7	$(A_2) CH_{1.522}O_{0.0228} + 0.867O_2 \xrightarrow{k_{c5}} CO + 0.761H_2O$	Combustión de alquitrán refractario
8	$CO + H_2O \xrightleftharpoons{k_{wg}} CO_2 + H_2$	Water-Gas-Shift Reaction
9	$(A_2) CH_{1.522}O_{0.0228} + 0.978H_2O \xrightarrow{k_{sr1}} CO + 1.74H_2$	Reacción de reformado de alquitrán refractario con vapor
10	$CH_4 + H_2O \xrightarrow{k_{sr2}} CO + 3H_2$	Reacción de reformado metano con vapor
11	$CH_\alpha O_\beta + \gamma O_2 \xrightarrow{k_{c6}} \left(2 - 2\gamma - \beta + \frac{\alpha}{2}\right) CO + \left(2\gamma + \beta - \frac{\alpha}{2} - 1\right) CO_2 + \frac{\alpha}{2} H_2O$	Reacciones heterogéneas de carbonizado (combustión de carbón)
12	$CH_\alpha O_\beta + CO_2 \xrightarrow{k_{g1}} 2CO + \beta H_2O + \left(\frac{\alpha}{2} - \beta\right) H_2$	Gasificación del CO
13	$CH_\alpha O_\beta + \left(2 - \frac{\alpha}{2} + \beta\right) H_2 \xrightarrow{k_{g2}} CH_4 + \beta H_2O$	Gasificación del H ₂
14	$CH_\alpha O_\beta + (1 - \beta)H_2O \xrightarrow{k_{g3}} CO + \left(1 - \beta + \frac{\alpha}{2}\right) H_2$	Gasificación del vapor

Como se puede observar en la Tabla anterior la reacción de pirólisis secundaria, muestra que no se cumple la conservación de la materia para esta reacción, dado que la molécula de alquitrán primario y refractario son la misma ($CH_{1.522}O_{0.0228}$).

Por lo tanto, se hace la suposición de que Di Blasi y Branca (2013), consideran que estas dos moléculas son dos isómeros y por lo tanto tienen la misma molécula y el mismo peso molecular. Entonces con esa suposición se intentó balancear estequiométricamente esta reacción, pero no se obtuvo ningún resultado favorable, ya que los coeficientes estequiométricos daban valores negativos. Posteriormente se intentó cambiar la molécula de alquitrán refractario, pero aun así no se lograba un buen ajuste estequiométrico. Es por esto que en este trabajo se decidió utilizar el esquema cinético de Di Blasi (2000).

4.4 Determinación de reacciones químicas linealmente independientes y balances globales con esquema cinético de Di Blasi (2000).

A continuación, se aplica de nuevo la metodología desarrollada, para el esquema cinético de Di Blasi (2000) anteriormente presentado, pero se hacen dos modificaciones, una en la molécula de carbonizado ($CH_{0.2}O_{0.02}$) y la otra en la molécula de Alquitrán, ya que se puede observar claramente que la molécula de alquitrán como la presenta Di Blasi ($CH_{1.522}O_{0.0228}$), no satisface el balance estequiométrico de la reacción de pirólisis secundaria, por lo tanto se optó por modificar la molécula de alquitrán de $CH_{1.522}O_{0.0228}$ a $CH_{0.8}O_{1.1}$ y con esto se asegura que la ecuación de pirólisis secundaria esté bien balanceada estequiométricamente. Además se puede ver que si se hace este cambio en la molécula de alquitrán, también se ve afectada la reacción de combustión de alquitrán estequiométricamente, por lo tanto se balancea y queda de la siguiente forma:



Entonces con estas modificaciones es posible construir una matriz estequiométrica, la cual cuenta con 9 componentes ($\mathbf{s} = \mathbf{9}$), 7 en fase gas y 2 en fase sólida, y 11 reacciones químicas ($n_r = 11$). La matriz estequiométrica queda de la siguiente manera:

$$S = \begin{pmatrix} & \text{H}_2\text{O} & \text{O}_2 & \text{H}_2 & \text{CO} & \text{CO}_2 & \text{CH}_4 & \text{A}_1 & \text{B} & \text{CHAR} \\ \text{R}_{p1} & 0.23 & 0 & 0.0002 & 0.055 & 0.105 & 0.01 & 0.19 & -1 & 0.41 \\ \text{R}_{p2} & 0 & 0 & 0 & 0.50 & 0.30 & 0.20 & 0 & 0 & 0 \\ \text{R}_{C1} & 0.4 & -0.15 & 0 & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ \text{R}_{C2} & 2 & -1.5 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ \text{R}_{C3} & 0 & -1 & 0 & -2 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \text{R}_{C4} & 2 & -1 & -2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \text{R}_{WG} & -1 & 0 & 1 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \text{R}_{C5} & 0.1 & -0.75 & 0 & 0.58 & 0.42 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ \text{R}_{g1} & 0.02 & 0 & 0.08 & 2 & -1 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ \text{R}_{g2} & 0.02 & 0 & -1.92 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & -1 \\ \text{R}_{g3} & -0.98 & 0 & 1.08 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4.26)$$

Rango de la matriz=7, Balance global=2

A continuación, se presenta la matriz de transformación, la cual está representada por la matriz elemental $T1$, que cuenta con 3 filas y 9 columnas, las primeras tres filas son los átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno, que son los átomos de los cuales están compuestos todos los componentes y las 9 columnas representan la composición atómica de los componentes químicos. Por otro lado, la matriz $T2$ es una matriz diagonal rectangular, que representan las reacciones químicas linealmente independientes. Construyendo la matriz de transformación queda de la siguiente manera:

$$T = \begin{pmatrix} & \text{H}_2\text{O} & \text{O}_2 & \text{H}_2 & \text{CO} & \text{CO}_2 & \text{CH}_4 & \text{A}_1 & \text{B} & \text{CHAR} \\ \text{C} & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0.77 & 1 \\ \text{H} & 2 & 0 & 2 & 0 & 0 & 4 & 0.8 & 0.7344 & 0.2 \\ \text{O} & 1 & 2 & 0 & 1 & 2 & 0 & 1.1 & 0.7122 & 0.02 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 3 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 4 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 5 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 6 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.27)$$

Con esto podemos observar, que este esquema cinético cuenta con 3 balances de masa globales (C, H y O) sin reacción y 6 reacciones químicas linealmente independiente. A continuación, se muestran los diferentes valores propios calculados para la matriz de transformación anterior:

3.37762+000i, -1.0677+1.42013i -1.06772-1.42013i, -0.682371+0.729272i, -0.682371-0.729272i, -0.635303+0i, 0.253205+0.242379i, 0.253205-0.242379i, 0.251467+0i

En el entendido de que existe una incertidumbre considerable en algunos coeficientes estequiométricos y peso molecular, se busca que la matriz de transformación de componentes sea robusta. En consecuencia, se evalúa el condicionamiento de la matriz propuesta mediante el cálculo de los valores propios anteriormente mostrados, encontrando que el número de condición es de 13.432, valor que implica un buen condicionamiento o baja sensibilidad a errores de parámetros y de redondeo.

Entonces, es posible obtener la combinación lineal de los componentes y los balances de masa sin reacción, como se muestra en las ecuaciones (4.28 a 4.30)

$$\gamma C = 0.77\gamma_B + \gamma_{CHAR} + \gamma_{CO} + \gamma_{CO2} + \gamma_{CH4} + \gamma_{A1} \quad (4.28)$$

$$\gamma H = 0.7344\gamma_B + 0.2\gamma_{CHAR} + 2\gamma_{H2} + 4\gamma_{CH4} + 2\gamma_{H2O} + 0.8\gamma_{A1} \quad (4.29)$$

$$\gamma O = 0.7122\gamma_B + 0.02\gamma_{CHAR} + \gamma_{CO} + 2\gamma_{CO2} + \gamma_{H2O} + 1.1\gamma_{A1} + 2\gamma_{O2} \quad (4.30)$$

Es posible elegir 3 de las 9 componentes que serán transformados y los otros 6 quedan igual. Se elige el CO y H₂ (por el gran número de reacciones en las que intervienen y su dependencia no lineal en H₂) y CH₄ (para generar un menor número de términos bilineales) para ser calculados a través de balances globales no reactivos y reactivos restantes y despejando las fracciones de CO, H₂ y CH₄, en término de los otros componentes:

$$\gamma_{CO} = -0.7122\gamma_B - 2\gamma_{CO2} - 0.02\gamma_{CHAR} - 1.1\gamma_{A1} - \gamma_{H2O} + \gamma O - 2\gamma_{O2} \quad (4.31)$$

$$\gamma_{CH4} = 0.1\gamma_{A1} - 0.0578\gamma_B + \gamma C - 0.98\gamma_{CHAR} + \gamma_{CO2} + \gamma_{H2O} - \gamma O + 2\gamma_{O2} \quad (4.32)$$

$$\gamma_{H2} = 2\gamma O - 0.2516\gamma_B + 1.86\gamma_{CHAR} - 0.6\gamma_{A1} - 4\gamma_{O2} - 2\gamma C - 2\gamma_{CO2} + 0.5\gamma H - 3\gamma_{H2O} \quad (4.33)$$

Por lo tanto, el conjunto de balances de masa globales sin términos de reacción queda:

$$\frac{\partial \rho_g(T)\gamma_C}{\partial t} = - \frac{\partial [(0.77\gamma_B + \gamma_{CHAR})\rho_s V_s]}{\partial z} - \frac{\partial [(\gamma_{CO} + \gamma_{CO2} + \gamma_{CH4} + \gamma_{A1})\rho_g(T)V_g]}{\partial z} \quad (4.34)$$

$$\frac{\partial \rho_g(T)\gamma_H}{\partial t} = - \frac{\partial [(0.7344\gamma_B + 0.2\gamma_{CHAR})\rho_s V_s]}{\partial z} - \frac{\partial [(2\gamma_{H2} + 4\gamma_{CH4} + 2\gamma_{H2O} + 0.8\gamma_{A1})\rho_g(T)V_g]}{\partial z} \quad (4.35)$$

$$\frac{\partial \rho_g(T)\gamma_O}{\partial t} = - \frac{\partial [(0.7122\gamma_B + 0.02\gamma_{CHAR})\rho_s V_s]}{\partial z} - \frac{\partial [(\gamma_{CO} + 2\gamma_{CO2} + \gamma_{H2O} + 1.1\gamma_{A1} + 2\gamma_{O2})\rho_g(T)V_g]}{\partial z} \quad (4.36)$$

Remplazando las expresiones para CO, H₂ y CH₄, quedan de la siguiente manera:

$$\frac{\partial \rho_g(T) \gamma_C}{\partial t} = -\frac{\partial [\rho_g(T) \gamma_C V_g]}{\partial z} - \frac{\partial [(0.77 \gamma_B + \gamma_{CHAR}) \rho_s (V_s - V_g)]}{\partial z} \quad (4.37)$$

$$\frac{\partial \rho_g(T) \gamma_H}{\partial t} = -\frac{\partial [\rho_g(T) \gamma_H V_g]}{\partial z} - \frac{\partial [(0.7344 \gamma_B + 0.2 \gamma_{CHAR}) \rho_s (V_s - V_g)]}{\partial z} \quad (4.38)$$

$$\frac{\partial \rho_g(T) \gamma_O}{\partial t} = -\frac{\partial [\rho_g(T) \gamma_O V_g]}{\partial z} - \frac{\partial [(0.7122 \gamma_B + 0.02 \gamma_{CHAR}) \rho_s (V_s - V_g)]}{\partial z} \quad (4.39)$$

Por lo tanto, los balances de masa reactivos son los de las especies $\gamma_{CHAR}, \gamma_B, \gamma_{CO_2}, \gamma_{O_2}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{Al}$ con $\gamma_{CH_4}, \gamma_{CO}, \gamma_{H_2}$, sustituidos en términos de las nuevas coordenadas $\gamma_{CHAR}, \gamma_B, \gamma_C, \gamma_H, \gamma_O, \gamma_{CO_2}, \gamma_{O_2}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{Al}$.

Por otro lado, en el Anexo 2 se muestra la Tabla 2.c, la cual contiene las nuevas velocidades de reacción para cada uno de los componentes, en donde se sustituyeron las concentraciones de CO, H₂ y CH₄, por las ecuaciones (4.34 a 4.36):

$$\gamma_{CO} = -0.7122 \gamma_B - 2 \gamma_{CO_2} - 0.02 \gamma_{CHAR} - 1.1 \gamma_{Al} - \gamma_{H_2O} + \gamma_O - 2 \gamma_{O_2}$$

$$\gamma_{CH_4} = 0.1 \gamma_{Al} - 0.0578 \gamma_B + \gamma_C - 0.98 \gamma_{CHAR} + \gamma_{CO_2} + \gamma_{H_2O} - \gamma_O + 2 \gamma_{O_2}$$

$$\gamma_{H_2} = 2 \gamma_O - 0.2516 \gamma_B + 1.86 \gamma_{CHAR} - 0.6 \gamma_{Al} - 4 \gamma_{O_2} - 2 \gamma_C - 2 \gamma_{CO_2} + 0.5 \gamma_H - 3 \gamma_{H_2O}$$

Por otro lado, es posible observar que la Tabla 2.d está compuesta por dos partes, la primera parte indica las velocidades de reacción que no tienen dependencia de CO, H₂ y CH₄ y por lo tanto son iguales a las que se muestran en la Tabla 2.a. Además, en la Tabla 2.a se puede ver que existen expresiones cinéticas que si dependen de las concentraciones de CO, H₂ y CH₄ pero al momento de sustituir las ecuaciones (4.34 a 4.36), se elimina esta dependencia y en la segunda parte de la Tabla 2.d se pueden ver cómo es que quedan las nuevas velocidades de reacción sin dependencia de CO, H₂ y CH₄.

Entonces, los balances de masa reactivos-no reactivos para las especies en fase sólida y gas quedan de la siguiente manera:

Balance para la fase gas

$$\frac{\partial (\rho_g(T_g))}{\partial t} = -\frac{\partial (u_g \rho_g(T_g))}{\partial z} + \mathbf{R}_G(\gamma_{O_2}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{H_2}, \rho_B \gamma_B, \gamma_{Al}, \gamma_C, \gamma_H, \gamma_O, \rho_s \gamma_{char}, \mathbf{T}) \quad (4.40)$$

Balance para la fase sólida

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = -\frac{\partial (u_s \rho_s)}{\partial z} + \mathbf{R}_s(\gamma_{O_2}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{H_2}, \gamma_{Al}, \gamma_C, \gamma_H, \gamma_O, \rho_B \gamma_B, \rho_s \gamma_{char}, \mathbf{T}) \quad (4.41)$$

Balances de masa para los sólidos

$$\frac{\partial(\rho_s \gamma_B)}{\partial t} = -\frac{\partial(\rho_s \gamma_B u_s)}{\partial z} - v_B^{P1} \mathbf{R}_B(\rho_s \gamma_B, \mathbf{T}_s) \quad (4.42)$$

$$\frac{\partial(\rho_s \gamma_{char})}{\partial t} = -\frac{\partial(\rho_s \gamma_{char} u_s)}{\partial z} + \mathbf{R}_{CHAR}^s(\rho_s \gamma_B, \rho_s \gamma_{char}, \rho_g(\mathbf{T}), \gamma_{O_2}, \gamma_{H_2}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{Al}, \gamma_C, \gamma_H, \gamma_O, \mathbf{T}) \quad (4.43)$$

Balances de masa para los gases

$$\frac{\partial(\rho_g(\mathbf{T}_g) \gamma_{O_2})}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}(-u_g \rho_g(\mathbf{T}_g) \gamma_{O_2}) + \mathbf{R}_{O_2}^g(\rho_g(\mathbf{T}_g), \rho_B \gamma_B, \rho_s \gamma_{char}, \gamma_{Al}, \gamma_{O_2}, \gamma_{H_2}, \gamma_{H_2O}, \gamma_H, \gamma_C, \gamma_O, \mathbf{T}) \quad (4.44)$$

$$\frac{\partial(\rho_g(\mathbf{T}_g) \gamma_{CO_2})}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}(-u_g \rho_g(\mathbf{T}_g) \gamma_{CO_2}) + \mathbf{R}_{H_2}^g(\gamma_{H_2}, \gamma_{O_2}, \gamma_{H_2O}, \rho_s \gamma_{char}, \rho_B \gamma_B, \rho_{Al} \gamma_{Al}, \gamma_B, \gamma_C, \gamma_H, \gamma_{O_2}, \gamma_O, \mathbf{T}) \quad (4.45)$$

$$\frac{\partial(\rho_g(\mathbf{T}_g) \gamma_{H_2O})}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}(-u_g \rho_g(\mathbf{T}_g) \gamma_{H_2O}) + \mathbf{R}_{H_2O}^g(\gamma_{H_2}, \gamma_{O_2}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{Al}, \rho_B \gamma_B, \rho_s \gamma_{char}, \gamma_C, \gamma_H, \gamma_O, \mathbf{T}) \quad (4.46)$$

$$\frac{\partial(\rho_g(\mathbf{T}_g) \gamma_{Al})}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}(-u_g \rho_g(\mathbf{T}_g) \gamma_{Al}) + \mathbf{R}_{Al}^g(\rho_g(\mathbf{T}_g), \gamma_{Al}, \gamma_{O_2}, \mathbf{T}_g) \quad (4.47)$$

Balances de masa no reactivos

$$\frac{\partial \rho_g(T) \gamma_C}{\partial t} = -\frac{\partial[\rho_g(T) \gamma_C V_g]}{\partial z} - \frac{\partial[(0.77 \gamma_B + \gamma_{CHAR}) \rho_s (V_s - V_g)]}{\partial z} \quad (4.48)$$

$$\frac{\partial \rho_g(T) \gamma_H}{\partial t} = -\frac{\partial[\rho_g(T) \gamma_H V_g]}{\partial z} - \frac{\partial[(0.7344 \gamma_B + 0.2 \gamma_{CHAR}) \rho_s (V_s - V_g)]}{\partial z} \quad (4.49)$$

$$\frac{\partial \rho_g(T) \gamma_O}{\partial t} = -\frac{\partial[\rho_g(T) \gamma_O V_g]}{\partial z} - \frac{\partial[(0.7122 \gamma_B + 0.02 \gamma_{CHAR}) \rho_s (V_s - V_g)]}{\partial z} \quad (4.50)$$

$$\gamma_{CO} = -0.7122 \gamma_B - 2 \gamma_{CO_2} - 0.02 \gamma_{CHAR} - 1.1 \gamma_{Al} - \gamma_{H_2O} + \gamma_O - 2 \gamma_{O_2} \quad (4.51)$$

$$\gamma_{CH_4} = 0.1 \gamma_{Al} - 0.0578 \gamma_B + \gamma_C - 0.98 \gamma_{CHAR} + \gamma_{CO_2} + \gamma_{H_2O} - \gamma_O + 2 \gamma_{O_2} \quad (4.52)$$

$$\gamma_{H_2} = 2 \gamma_O - 0.2516 \gamma_B + 1.86 \gamma_{CHAR} - 0.6 \gamma_{Al} - 4 \gamma_{O_2} - 2 \gamma_C - 2 \gamma_{CO_2} + 0.5 \gamma_H - 3 \gamma_{H_2O} \quad (4.53)$$

Balace de energía para el gas

$$\frac{\partial \left(\sum_{i=1}^{ng} \rho_{gi}(T_g) H_i^g(T_g) \right)}{\partial t} = -\frac{\partial \left(u_g \sum_{i=1}^{ng} \rho_{gi}(T_g) H_i^g(T_g) \right)}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_g^{eff}(T_g) \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) + A_{sw} h_{gw} [T_g - T_w] + A_{sg} h_{sg} [T_s - T_g] - Q_r^g(\rho_B, \rho_{Al} \gamma_{Al}, \rho_g(\mathbf{T}), \gamma_{O_2}, \gamma_{CH_4}, \gamma_{CO}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{H_2}, \gamma_{CO_2}, \mathbf{T}) \quad (4.54)$$

$$H_i^g(T_g) = C_{Pi}^g(T_g - T_0), \quad i = N_2, O_2, H_2, CO, CO_2, CH_4, H_2O, Al,$$

Balance de energía para el sólido

$$\frac{\partial \left(\sum_{i=1}^{ns} \rho_{si} H_i^s(T_s) \right)}{\partial t} = - \frac{\partial \left(u_s \sum_{i=1}^{ns} \rho_{si} H_i^s(T_s) \right)}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_s^{eff}(T_s, T_g) \frac{\partial T_s}{\partial z} \right) + A_{sw} h_{sw} [T_s - T_w] + A_{sg} h_{sg} [T_s - T_g] - Q_r^s(\rho_B, \rho_g(T), \gamma_{O_2}, \gamma_{CO}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{H_2}, \gamma_{CO_2}, T_s) \quad (4.55)$$
$$H_i^s(T_s) = C_{p_i}^s (T_s - T_0), \quad i = B, Char$$

Condiciones de Frontera

En la entrada del reactor (Z=0)

$$\rho_g(T_g) = \rho_{ge}(T_{ge}); \quad \frac{\lambda_g^{eff}}{\rho_g(T_g) C_p^s} \frac{\partial T_g}{\partial z} = u_g (T_g - T_{ge}); \quad \frac{\lambda_s^{eff}}{\rho_s C_p^s} \frac{\partial T_s}{\partial z} = u_s (T_s - T_{se}) \quad (4.56-4.58)$$

En la salida del reactor (Z=L)

$$\frac{\partial [\rho_g(T_g)]}{\partial z} = 0; \quad \frac{\partial [\rho_s]}{\partial z} = 0; \quad \frac{\partial T_g}{\partial z} = 0; \quad \frac{\partial T_s}{\partial z} = 0; \quad (4.59 - 4.61)$$

5. TIEMPOS CARACTERÍSTICOS Y NÚMEROS ADIMENSIONALES

Los reactores de gasificación son sistemas dinámicos que manifiestan la presencia de múltiples escalas de variación tanto en el tiempo como en el espacio, esto se debe a la interacción de diferentes procesos que ocurren en el reactor de gasificación y a las velocidades características a las que ocurren cada uno. Debido a esto, los modelos de los reactores de gasificación presentan una alta sensibilidad y un mal condicionamiento con relación a los parámetros cinéticos y de transporte (Badillo, 2014).

Es por esto, que en este capítulo se hace un análisis de los diferentes tiempos característicos involucrados en el reactor, los cuales nos muestran información relevante para saber que tan lentos o rápidos son los procesos que ocurren en el reactor y cuáles son las dinámicas dominantes, con esto se realiza un análisis dimensional y se obtiene un modelo adimensional para reducir la sensibilidad, rigidez numérica, así como para simplificar y reducir el orden dinámico (número de ecuaciones transitorias).

Las ventajas que presenta un modelo adimensional son las siguientes:

1. Permite observar y comparar con claridad las contribuciones de cada uno de los procesos involucrados en la dinámica del reactor, además de poder comparar el grado de interacción entre ellos y poder tomar una decisión de cuáles son los términos de importancia significativa y los que son despreciables y poder hacer una simplificación en el modelo (Santamaría, 2017a).
2. Permite hacer una reducción en la propagación del error de redondeo en la simulación numérica del modelo, además con la identificación de los tiempos

característicos, es posible homogeneizar las dimensiones de las variables y parámetros, para que la mayoría de estos sean de un orden de magnitud semejante.

Es por esto que, en este capítulo se analiza el modelo en EDPs empleado en estudio previos (Di Blasi, 2000; Badillo et al. 2013, etc.), con el esquema cinético de Di Blasi (2000) con modificaciones en la molécula de carbonizado y alquitrán, con los parámetros cinéticos ajustados por Badillo et al. (2018) para las reacciones de pirólisis secundaria, combustión del alquitrán primario y gasificación. Además, se caracterizaron y cuantificaron los diferentes tiempos característicos y números adimensionales. Esto permitirá: (I) validar la hipótesis de estado cuasi estacionario para los componentes en fase gas y equilibrio térmico entre las fases, (II) establecer nuevas hipótesis simplificantes y (III) obtener un modelo de orden reducido en EDPs.

Además, en el anexo 4 se muestra la Tabla con los parámetros cinéticos ajustados y las velocidades de reacción, los diferentes tiempos característicos se muestran en la Tabla 6 a 8 y los números adimensionales se muestran en la Tabla 9, se ordenaron de mayor a menor para saber cuáles son los más rápidos y cuáles son los más lentos.

Por otro lado, partiendo del modelo simplificado (con partición reactiva y no reactiva de los balances de masa (4.43 a 4.66), obtenido anteriormente en el capítulo 2, se normalizan las variables y parámetros del modelo del gasificador (Ec. 4.43 a 4.66) y se expresa en términos de las siguientes variables adimensionales:

$$t_a = \frac{t}{t_r}; C_g^m = \frac{\rho_g}{C_{g0}^m}; C_s^m = \frac{\rho_s}{C_{g0}^m}; \tau_s = \frac{T}{T_r}; \tau_g = \frac{T}{T_r}; \tau_0 = \frac{T_0}{T_r}; \tau_w = \frac{T_w}{T_r}; Z = \frac{z}{L}; v_g = \frac{u_g}{u_{g0}};$$

$$v_s = \frac{u_s}{u_{s0}}; v_H = \frac{u_H}{u_{s0}}; h_{wA} = \frac{h_w}{h_{w0}}; h_{sgA} = \frac{h_{sg}}{h_{sg0}}; C_{pA}^s = \frac{C_p^s}{C_{p0}^s}; C_{pA}^g = \frac{C_p^g}{C_{p0}^g}; \lambda_{TsA} = \frac{\lambda_s^{eff}}{\lambda_{T0}}; \lambda_{TgA} = \frac{\lambda_g^{eff}}{\lambda_{T0}};$$

$$D_{H0}^s = \frac{\lambda_{T0}}{C_{s0}^m C_{p0}^s}; D_{H0}^g = \frac{\lambda_{T0}}{C_{g0}^m C_{p0}^g}; C_{gi}^m = \frac{\rho_g \gamma_i}{C_{g0}^m}; C_s^m = \frac{\rho_s \gamma_i}{C_{g0}^m};$$

$$C_g = \frac{PM_g}{C_{g0}}; i=CO, CO_2, H_2, A_1, A_2, O_2, CH_4, H_2O \text{ y } C_s = \frac{PM_s}{C_{s0}}; i=CHAR, B$$

$$t_r=3180 \text{ s}; C_{g0}=0.0122 \frac{kmol}{m^3}; C_{g0}^m=0.3422 \frac{kg}{m^3}; C_{s0}=5.0864 \frac{kmol}{m^3}; C_{s0}^m=100 \frac{kg}{m^3}; T_r=1000 \text{ K};$$

$$L=0.5 \text{ m}; u_{s0}=1.5723 \times 10^{-4} \frac{m}{s}; u_{g0}=0.5 \frac{m}{s}; h_{sw0}=1.51 \frac{J}{s m^2 K}; h_{sg0}=6.0024; C_{p0}^s=1250 \frac{J}{kg K};$$

$$C_{p0}^g=1705 \frac{J}{kg K}; \lambda_{eff}^{s,0}=0.06795 \frac{J}{s m K}; \lambda_{eff}^{s,0}=0.6195 \frac{J}{s m K}; D_{H0}^s=4.456 \times 10^{-6} \frac{m^2}{s};$$

$$D_{H0}^g=1.1646 \times 10^{-4} \frac{m^2}{s}$$

Donde los denominadores son las constantes características de referencia, seleccionadas de acuerdo con las condiciones de operación específicas, bajo un estudio previo.

Es por esto que sustituyendo las variables adimensionales en las ecuaciones (4.43 a 4.66), de los balances de calor y masa es posible obtener los siguientes tiempos característicos, números adimensionales y los siguientes balances de masa y energía adimensionales, (para ver los pasos intermedios ver Anexo 3):

Balance de masa para la fase gas

$$\varepsilon \frac{\partial C_g^m}{\partial t_a} = -\frac{\partial(v_g C_g^m)}{\partial Z} - Da_{Gr} r_g \quad (5.1)$$

Balance de masa para la fase sólida

$$\frac{\partial C_s^m}{\partial t_a} = -\frac{\partial(v_s C_s^m)}{\partial(Z)} - Da_s r_s \quad (5.2)$$

Balances de masa para los sólidos

$$\frac{\partial C_{sB}^m}{\partial t_a} = -\frac{\partial(v_s C_{sB}^m)}{\partial(Z)} - Da_B r_B \quad (5.3)$$

$$\frac{\partial C_{schar}^m}{\partial t_a} = -\frac{\partial(v_s C_{schar}^m)}{\partial(Z)} - Da_{char} r_{char} \quad (5.4)$$

Balances de masa para los gases

$$\varepsilon \frac{\partial C_{gO_2}^m}{\partial t_a} = -\frac{\partial(v_g C_{gO_2}^m)}{\partial Z} - Da_{O_2} r_{O_2} \quad (5.5)$$

$$\varepsilon \frac{\partial C_{gCO_2}^m}{\partial t_a} = -\frac{\partial(v_g C_{gCO_2}^m)}{\partial Z} - Da_{CO_2} r_{CO_2} \quad (5.6)$$

$$\varepsilon \frac{\partial C_{gH_2O}^m}{\partial t_a} = -\frac{\partial(v_g C_{gH_2O}^m)}{\partial Z} - Da_{H_2O} r_{H_2O} \quad (5.7)$$

$$\varepsilon \frac{\partial C_{gAl}^m}{\partial t_a} = -\frac{\partial(v_g C_{gAl}^m)}{\partial Z} - Da_{Al} r_{Al} \quad (5.8)$$

Balances de masa que no cuentan con términos de reacción química:

$$\varepsilon \frac{\partial C_{gC}^m}{\partial t_a} = -\frac{\partial(v_g C_{gC}^m)}{\partial Z} - \frac{\partial(0.77C_{sB}^m + C_{schar}^m (v_s - v_g))}{\partial Z} \quad (5.9)$$

$$\varepsilon \frac{\partial C_{gH}^m}{\partial t_a} = -\frac{\partial(v_g C_{gH}^m)}{\partial Z} - \frac{\partial(0.7344C_{sB}^m + 0.2C_{schar}^m (v_s - v_g))}{\partial Z} \quad (5.10)$$

$$\varepsilon \frac{\partial C_{gO}^m}{\partial t_a} = -\frac{\partial(v_g C_{gO}^m)}{\partial Z} - \frac{\partial(0.7122C_{sB}^m + 0.02C_{schar}^m (v_s - v_g))}{\partial Z} \quad (5.11)$$

$$\gamma_{CO} = -0.7122\gamma_B - 2\gamma_{CO_2} - 0.02\gamma_{CHAR} - 1.1\gamma_{Al} - \gamma_{H_2O} + \gamma_O - 2\gamma_{O_2}$$

$$\gamma_{CH_4} = 0.1\gamma_{Al} - 0.0578\gamma_B + \gamma_C - 0.98\gamma_{CHAR} + \gamma_{CO_2} + \gamma_{H_2O} - \gamma_O + 2\gamma_{O_2}$$

$$\gamma_{H_2} = 2\gamma_O - 0.2516\gamma_B + 1.86\gamma_{CHAR} - 0.6\gamma_{Al} - 4\gamma_{O_2} - 2\gamma_C - 2\gamma_{CO_2} + 0.5\gamma_H - 3\gamma_{H_2O}$$

Condiciones de frontera:

En la entrada del reactor (Z=0)

$$\rho_g(\tau) = \rho_{ge}(\tau); \frac{1}{Pe_{s,H}} \frac{\partial \tau_s}{\partial Z} = u_g(\tau_s - \tau_{se}); \frac{1}{Pe_{g,H}} \frac{\partial \tau_g}{\partial Z} = u_g(\tau_g - \tau_{ge}); \quad (5.12-5.14)$$

En la salida del reactor (Z=L)

$$\frac{\partial C_g^m}{\partial Z} = 0; \quad \frac{\partial C_s^m}{\partial z} = 0; \quad \frac{\partial \tau_g}{\partial z} = 0; \quad \frac{\partial \tau_s}{\partial z} = 0; \quad (5.15-5.18)$$

Balace de energía para el gas

$$\varepsilon \frac{\partial \left(\sum_{i=1}^{ng} C_g^m C_{PA}^g (\tau_g - \tau_0) \right)}{\partial t_a} = - \frac{\partial \left(v_g \sum_{i=1}^{ng} C_g^m C_{PA}^g (\tau_g - \tau_0) \right)}{\partial (ZL)} + \frac{1}{Pe_{gH}} \frac{\partial}{\partial Z} \left(\lambda_{TA} \frac{\partial \tau_g}{\partial Z} \right) + St_{gw} h_{gwA} [\tau_g - \tau_w] + St_{sg}^g h_{sgA} [\tau_s - \tau_g] - Da_i B_i r_i \quad (5.19)$$

$i = N_2, O_2, H_2, CO, CO_2, CH_4, H_2O, A_1$

Balace de energía para el sólido

$$\frac{\partial \left(\sum_{i=1}^{ns} C_s^m C_{PA}^s (\tau_s - \tau_0) \right)}{\partial t_a} = - \frac{\partial \left(v_s \sum_{i=1}^{ns} C_s^m C_{PA}^s (\tau_s - \tau_0) \right)}{\partial (ZL)} + \frac{1}{Pe_{sH}} \frac{\partial}{\partial Z} \left(\lambda_{TA} \frac{\partial \tau_s}{\partial Z} \right) + St_{sw} h_{swA} [\tau_s - \tau_w] + St_{sg}^s h_{sgA} [\tau_s - \tau_g] - Da_i B_i r_i \quad (5.20)$$

$i = B, Char$

donde $Pe_{s,H}, (Pe_{g,H})$ son los números de Peclet de calor para de la fase sólida (o gaseosa), $St_{sw} (St_{gw})$ es el número de Stanton de intercambio de calor entre la pared del reactor y las fases (sólido, gas) respectivamente, $St_{sg}^s (St_{sg}^g)$ es el número de Stanton de intercambio de calor entre las fases. Además, Da_j son los números de Damköler de cada una de las reacciones, B_j es el incremento adiabático de temperatura para las reacciones, K es la relación característica entre el fluido convectivo de gas y combustible sólido, ε es un número adimensional que relaciona el tiempo característico de convección del gas con el tiempo característico de convección del sólido.

En las Tablas 4 a 6, se muestran los diferentes tiempos característicos clasificados de acuerdo con tres diferentes escalas de tiempo, la escala rápida (3.09×10^{-3} a 0.143), intermedia (0.167 a 27.399) y lenta (2.146×10^3 a 6.81302×10^5).

En la Tabla 4, se muestra la escala rápida, la cual está integrada por los tiempos de reacción para las reacciones de pirólisis primaria, combustión de hidrógeno, monóxido de carbono, carbonizado, alquitrán y de metano. Es importante mencionar que la reacción de combustión de carbonizado ocurre en la fase sólida y todas las demás en la fase gaseosa. Además, esta primera escala también cuenta con el tiempo de transferencia de calor entre las fases sólido y gas.

Tabla 4. Tiempos característicos de escala rápida (3.09×10^{-3} a 0.143)

Significado	Tiempos	Valor (s)
Tiempo de reacción de pirólisis primaria	$t_{Rp1} = \left(\frac{C_{g0}}{R_{p1}(C_{g0}, T_r)} \right)$	3.09×10^{-3}
Tiempo de transferencia de calor entre el gas-sólido	$t_{gs}^g = \frac{C_{g0}^m C_{p0}^g}{h_{sg}^0 A_{sg}}$	8.946×10^{-3}
Tiempo de reacción de combustión de H2	$t_{Rc4} = \left(\frac{C_{g0}}{R_{c4}(C_{g0}, T_r)} \right)$	0.018
Tiempo de reacción de combustión de CO	$t_{Rc3} = \left(\frac{C_{g0}}{R_{c3}(C_{g0}, T_r)} \right)$	0.021
Tiempo de reacción de combustión de carbonizado	$t_{Rc5} = \left(\frac{C_{g0}}{R_{c5}(C_{g0}, T_r)} \right)$	0.126
Tiempo de reacción de combustión de A1	$t_{Rc1} = \left(\frac{C_{g0}}{R_{c1}(C_{g0}, T_r)} \right)$	0.143
Tiempo de reacción de combustión de CH4	$t_{Rc2} = \left(\frac{C_{g0}}{R_{c2}(C_{g0}, T_r)} \right)$	0.143

Por otro lado, en la Tabla 5 se muestra la segunda escala (0.167 a 27.399), la cual está compuesta por dos reacciones que ocurren en el gas, el tiempo de reacción para las reacciones de wgs y la pirólisis secundaria. Así como, las reacciones de gasificación con H₂O y CO₂, que Badillo et al (2018a), considera que son reacciones lentas, pero como se muestra en la Tabla 5, son comparablemente rápidas con las reacciones que ocurren para la fase gas, por lo tanto es posible descartarlas y hacer una simplificación adicional, además se cuenta con el tiempo convectivo del gas, el tiempo de transferencia de calor entre las fases sólido-gas y el tiempo de transferencia de calor convectivo entre el gas y la pared del reactor.

Tabla 5. Tiempos característicos de escala intermedia (0.167 a 27.399)

Significado	Tiempos	Valor (s)
Tiempo de reacción de WGS	$t_{Rwg} = \left(\frac{C_{g0}}{R_{wg}(C_{g0}, T_r)} \right)$	0.167
Tiempo de convección másica del gas	$t_c^{m,g} = \frac{L}{v_{g0}}$	1
Tiempo de transferencia de calor entre el sólido-gas	$t_{sg}^s = \frac{C_{s0}^m C_{p0}^s}{h_{sg}^0 A_{sg}}$	1.916
Tiempo de reacción de pirólisis secundaria	$t_{Rp_2} = \left(\frac{C_{g0}}{R_{p_2}(C_{g0}, T_r)} \right)$	2.26
Tiempo de reacción de gasificación del carbonizado con H2O	$t_{Rg_3} = \left(\frac{C_{g0}}{R_{g_3}(C_{g0}, T_r)} \right)$	3.32
Tiempo de reacción de gasificación del carbonizado con CO2	$t_{Rg_1} = \left(\frac{C_{g0}}{R_{g_1}(C_{g0}, T_r)} \right)$	7.3
Tiempo de transferencia de calor entre el gas y la pared	$t_h^g = \frac{C_{g0}^m C_{p0}^g}{h_{wg}^0 A_{gw}}$	27.399

Por último, en la Tabla 6 se encuentra la escala más lenta y dominante, en la cual se incluyen los tiempos de transferencia de calor entre la pared y las fases (sólido-gas), además cuenta con los tiempos de dispersión de calor del sólido y del gas, el tiempo convectivo del sólido y el tiempo de reacción para la reacción de gasificación del carbonizado con hidrógeno, que como ya se había mencionado anteriormente esta reacción ocurren en la fase sólida y es la única reacción dominante para el sólido.

Tabla 6. Tiempos característicos de escala lenta (2.146×10^3 a 6.81302×10^5)

Significado	Tiempos	Valor (s)
Tiempo de dispersión de calor del gas	$t_d^{H,g} = \frac{L^2}{D_{H0}^g}$	2.146×10^3
Tiempo de convección másica del sólido	$t_c^{m,s} = \frac{L}{v_{s0}}$	3.180×10^3
Tiempo de reacción de gasificación del carbonizado con H ₂	$t_{Rg2} = \left(\frac{C_{g0}}{R_{g2}(C_{g0}, T_r)} \right)$	1.2328×10^4
Tiempo de transferencia de calor entre el sólido y la pared	$t_h^s = \frac{C_{s0}^m C_{p0}^s}{h_{ws} A_{sw}}$	2.0863×10^4
Tiempo de dispersión de calor del sólido	$t_d^{H,s} = \frac{L^2}{D_{H0}^s}$	5.6104×10^4
Tiempo convectivo de calor	$t_h^a = \frac{C_{s0}^m C_{ps}^0 L}{C_{g0}^m C_{pg}^0 u_{s0}}$	6.81302×10^5

Con la descripción anterior, se demostró que las reacciones más rápidas están relacionadas con las reacciones que ocurren en la fase sólida (combustión de carbonizado y pirólisis primaria), seguidas de la transferencia de calor entre las fases (sólido-gas) y las reacciones que ocurren en la fase gas (reacciones de combustión). Después se encuentra una escala intermedia (0.143 a 12.3), en donde se encuentran las reacciones en fase gas (reacciones de reformado), el tiempo convectivo de masa para la fase gas y reacciones para la fase sólida (reacciones de gasificación). Y por último, está la escala lenta (27.399 a 6.813×10^5) en donde se encuentran los tiempos dominantes, aquí se encuentra el tiempo de transferencia de calor entre la pared y las dos fases (sólido o gas), el tiempo de dispersión de calor del sólido y gas, tiempo convectivo másico del sólido y la reacción de gasificación del carbonizado con hidrógeno.

Por otro lado, haciendo un análisis similar con la Tabla 7, es posible ver que se muestran diferentes números adimensionales, los cuales están representados como una relación de dos tiempos característicos, como se puede ver a continuación:

Tabla 7. Números adimensionales

Números		Valores
Stanton de transferencia de calor del gas a la pared del reactor	$St_w^g = \frac{t_c^{m,g}}{t_h^g}$	0.036
Stanton de transferencia de calor del sólido a la pared del reactor	$St_w^s = \frac{t_c^{m,s}}{t_h^s}$	0.149
DaRg2	$Da_{Rg2} = \left(\frac{LR_{g2}(C_{s0}, T_r)}{C_{g0}^m u_{s0}} \right) = \frac{t_c^{m,s}}{t_{Rg2}}$	0.26
DaRp2	$Da_{Rp2} = \left(\frac{LR_{p2}(C_{s0}, T_r)}{C_{g0}^m u_{g0}} \right) = \frac{t_c^{m,g}}{t_{Rp2}}$	0.442
DaRwg	$Da_{Rwg} = \left(\frac{LR_{wg}(C_{s0}, T_r)}{C_{g0}^m u_{g0}} \right) = \frac{t_c^{m,g}}{t_{Rwg}}$	5.978
DaRc1	$Da_{Rc1} = \left(\frac{LR_{c1}(C_{s0}, T_r)}{C_{g0}^m u_{g0}} \right) = \frac{t_c^{m,g}}{t_{Rc1}}$	7.00
DaRc2	$Da_{Rc2} = \left(\frac{LR_{c2}(C_{s0}, T_r)}{C_{g0}^m u_{g0}} \right) = \frac{t_c^{m,g}}{t_{Rc2}}$	7.00
Peclet del sólido	$Pe_s = \frac{t_d^H}{t_c^{m,s}} = \frac{Lu_{s0}}{D_{H0}^s}$	17.668
DaRc3	$Da_{Rc3} = \left(\frac{LR_{c3}(C_{s0}, T_r)}{C_{g0}^m u_{g0}} \right) = \frac{t_c^{m,g}}{t_{Rc3}}$	48.189
DaRc4	$Da_{Rc4} = \left(\frac{LR_{c4}(C_{s0}, T_r)}{C_{g0}^m u_{g0}} \right) = \frac{t_c^{m,g}}{t_{Rc4}}$	56.4
Stanton de transferencia de calor entre fases del sólido y gas	$St_{sg}^g = \frac{t_c^{m,g}}{t_{sg}^g}$	111.782
DaRg1	$Da_{Rg1} = \left(\frac{LR_{g1}(C_{s0}, T_r)}{C_{g0}^m u_{s0}} \right) = \frac{t_c^{m,s}}{t_{Rg1}}$	439
DaRg3	$Da_{Rg3} = \left(\frac{LR_{g3}(C_{s0}, T_r)}{C_{g0}^m u_{s0}} \right) = \frac{t_c^{m,s}}{t_{Rg3}}$	963

Stanton de transferencia de calor entre fases del sólido y gas	$St_{sg}^s = \frac{t_c^{m,s}}{t_{sg}^s}$	1659.71
Peclet del gas	$Pe_g = \frac{t_d^{H,g}}{t_c^{m,g}} = \frac{Lu_{g0}}{D_{H0}^g}$	2146.659
DaRc5	$Da_{Rc5} = \left(\frac{LR_{c5}(C_{s0}, T_r)}{C_{g0}^m u_{s0}} \right) = \frac{t_c^{m,s}}{t_{Rc5}}$	2.55x10 ⁴
DaRp1	$Da_{Rp1} = \left(\frac{LR_{p1}(C_{s0}, T_r)}{C_{g0}^m u_{s0}} \right) = \frac{t_c^{m,s}}{t_{Rp1}}$	1.04x10 ⁶

En la Tabla 7, se muestra que el número de Damköler es una relación adimensional entre el tiempo convectivo de masa respecto al tiempo de reacción. El número de Stanton es una relación entre el tiempo convectivo de masa y los tiempos de transferencia de calor entre las fases y la pared del reactor y, por último, el número de Peclet es una relación entre el tiempo de dispersión de calor y el tiempo de transferencia de masa convectivo.

Dentro de la Tabla 7 se muestra, que los números más pequeños están representados por el número Stanton de transferencia de calor del sólido a la pared del reactor, el número de Damköler para la reacción de gasificación con H₂, el número de Peclet del gas, los números de Damköler para las reacciones de combustión y pirólisis secundaria, el número de Peclet del sólido, el número de Stanton de transferencia de calor del gas a la pared del reactor, los números de Damköler para la reacción de gasificación con CO₂ y H₂O, el número de Stanton de transferencia de calor entre fases del sólido y gas y por último, los números de Damköler para las reacciones de pirólisis primaria y combustión del carbonizado.

Por otro lado, es importante hacer un análisis de los números de Damköler con los que cuenta este sistema, en función de los tiempos de convección y reacción. Entonces, es posible ver que contar con números de Damköler menores de 0.1, indica que la velocidad del reactante es muy alta y el tiempo de reacción es muy pequeño, por lo tanto, la conversión es muy pequeña. Por el otro lado, cuando se tienen Damköler mayores a 10, indica que velocidad del reactante es lo suficientemente lenta y alcanza a reaccionar una mayor parte del reactante y por lo tanto se tiene una mayor conversión. Sin embargo, el tener un número de Damköler de 1, sería el modelo óptimo, ya que indicaría que los tiempos de reacción y convección son aproximadamente iguales y que en el reactor no existen zonas muertas en donde no está reaccionado el reactante, por lo tanto todo el reactante alcanza a reaccionar y la conversión sería alta.

Entonces con base en lo anterior se encontró que el Damköler dominante y óptimo para este proceso, es Damköler para la reacción de gasificación del carbonizado con vapor de agua (

Da_{Rg3}). Entonces se dividen todos los demás números de Damköler entre el dominante, por lo tanto se construye la Tabla 8.

Tabla 8. Números de Damköler

	Da dominante
Darg2	0.58823529
Darp2	1
Darwg	13.5248869
Darc1	15.8371041
Darc2	15.8371041
Darc3	108.934163
Darc4	127.60181
Darg1	993.21267
Darg3	2178.73303
Darc5	57692.3077
Darp1	2352941.18

Con lo anterior es posible observar que el sistema cuenta con 20 tiempos característicos y 17 números adimensionales. Por otro lado, es posible concluir que los procesos que dominantes, son los procesos de transferencia de calor entre la pared y las dos fases (sólido o gas), el tiempo de dispersión de calor del sólido y gas, tiempo convectivo másico del sólido y la reacción de gasificación del carbonizado con hidrógeno. Además, dentro de la escala rápida e intermedia es posible encontrar el tiempo de transferencia de calor entre las fases, las reacciones de combustión, el tiempo convectivo másico del gas. Y por tanto es posible ratificar la hipótesis de estado cuasi estacionario para la fase gas que propuso (Badillo, 2014), en donde hizo la misma hipótesis, pero la obtuvo aplicando el método de perturbaciones singulares. En dicho estudio se llevó al sistema a un modelo de orden reducido y se evidenció la separación de dos escalas de tiempo e identificó el parámetro singular que la origina.

Así mismo, (Badillo, 2014) hace la suposición de que la velocidad de transferencia de calor entre las fases es infinita y por lo tanto las temperaturas son iguales, esto lo hace considerando que el intercambio de calor por convección y radiación entre las fases es menor en la mayor parte del reactor, exceptuando la zona cercana a la entrada. Por lo que el promedio espacial de las diferencias de temperaturas está alrededor de 5°C de acuerdo a un estudio realizado por (Gobel et al, 2007). Además, fue posible corroborar esta hipótesis, ya que los tiempos de transferencia de calor entre las fases son muy pequeños y no dominan el

proceso en comparación con los tiempos de dispersión de calor y los tiempos de transferencia de calor entre la pared del reactor y las fases sólido y gas.

Además dentro de las escalas rápidas e intermedias se encuentran los tiempos de reacción de combustión de carbonizado, pirólisis primaria. Estas reacciones ocurren en la fase sólida y son más rápidas que las reacciones que ocurren en la fase gas. Por lo tanto, es posible proponer simplificaciones adicionales al modelo.

Entonces, el modelo simplificado de orden reducido se obtiene al utilizar como tiempo de referencia el tiempo de convección del sólido. Al hacer tender a cero el parámetro singular épsilon del modelo adimensional y al igualar las temperaturas en los balances de energía de cada fase y sumarlas para tener un balance total de energía. Dicho modelo reducido se muestra a continuación:

5.1 Modelo simplificado en variables originales

Balance para la fase gas

$$0 \approx -\frac{\partial}{\partial z} (u_g \rho_g (T_g)) + \mathbf{R}_G(\gamma_{O_2}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{H_2}, \rho_B \gamma_B, \gamma_{Al}, \gamma_C, \gamma_H, \gamma_O, \rho_s \gamma_{char}, T) \quad (5.21)$$

Balance para la fase sólida

$$\frac{\partial(\rho_s)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z} (u_s \rho_s) + \mathbf{R}_s(\gamma_{O_2}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{H_2}, \gamma_{Al}, \gamma_C, \gamma_H, \gamma_O, \rho_B \gamma_B, \rho_s \gamma_{char}, T) \quad (5.22)$$

Balances de masa para los sólidos

$$\frac{\partial(\rho_s \gamma_B)}{\partial t} = -\frac{\partial(\rho_s \gamma_B u_s)}{\partial z} - v_B^{p1} \mathbf{R}_B(\rho_s \gamma_B, T_s) \quad (5.23)$$

$$\frac{\partial(\rho_s \gamma_{char})}{\partial t} = -\frac{\partial(\rho_s \gamma_{char} u_s)}{\partial z} + \mathbf{R}_{CHAR}^s(\rho_s \gamma_B, \rho_s \gamma_{char}, \rho_g(T), \gamma_{O_2}, \gamma_{H_2}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{Al}, \gamma_C, \gamma_H, \gamma_O, T) \quad (5.24)$$

Balances de masa para los gases

$$0 \approx \frac{\partial}{\partial z} (-u_g \rho_g (T_g) \gamma_{O_2}) + \mathbf{R}_{O_2}^g(\rho_g(T_g), \rho_B \gamma_B, \rho_s \gamma_{char}, \gamma_{Al}, \gamma_{O_2}, \gamma_{H_2}, \gamma_{H_2O}, \gamma_H, \gamma_C, \gamma_O, T) \quad (5.25)$$

$$0 \approx \frac{\partial}{\partial z} (-u_g \rho_g (T_g) \gamma_{CO_2}) + \mathbf{R}_{CO_2}^g(\gamma_{H_2}, \gamma_{O_2}, \gamma_{H_2O}, \rho_s \gamma_{char}, \rho_B \gamma_B, \rho_{Al} \gamma_{Al}, \gamma_B, \gamma_C, \gamma_H, \gamma_{O_2}, \gamma_O, T) \quad (5.26)$$

$$0 \approx \frac{\partial}{\partial z} (-u_g \rho_g (T_g) \gamma_{H_2O}) + \mathbf{R}_{H_2O}^g(\gamma_{H_2}, \gamma_{O_2}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{Al}, \rho_B \gamma_B, \rho_s \gamma_{char}, \gamma_C, \gamma_H, \gamma_O, T) \quad (5.27)$$

$$0 \approx \frac{\partial}{\partial z} (-u_g \rho_g (T_g) \gamma_{Al}) + \mathbf{R}_{Al}^g(\rho_g(T_g), \gamma_{Al}, \gamma_{O_2}, T_g) \quad (5.28)$$

Balances de masa no reactivos

$$0 \approx -\frac{\partial[\rho_g(T)\gamma_C V_g]}{\partial z} - \frac{\partial[(0.77\gamma_B + \gamma_{CHAR})\rho_s(V_s - V_g)]}{\partial z} \quad (5.29)$$

$$0 \approx -\frac{\partial[\rho_g(T)\gamma_H V_g]}{\partial z} - \frac{\partial[(0.7344\gamma_B + 0.2\gamma_{CHAR})\rho_s(V_s - V_g)]}{\partial z} \quad (5.30)$$

$$0 \approx -\frac{\partial[\rho_g(T)\gamma_O V_g]}{\partial z} - \frac{\partial[(0.7122\gamma_B + 0.02\gamma_{CHAR})\rho_s(V_s - V_g)]}{\partial z} \quad (5.31)$$

$$\gamma_{CO} = -0.7122\gamma_B - 2\gamma_{CO_2} - 0.02\gamma_{CHAR} - 1.1\gamma_{A_1} - \gamma_{H_2O} + \gamma_O - 2\gamma_{O_2}$$

$$\gamma_{CH_4} = 0.1\gamma_{A_1} - 0.0578\gamma_B + \gamma_C - 0.98\gamma_{CHAR} + \gamma_{CO_2} + \gamma_{H_2O} - \gamma_O + 2\gamma_{O_2}$$

$$\gamma_{H_2} = 2\gamma_O - 0.2516\gamma_B + 1.86\gamma_{CHAR} - 0.6\gamma_{A_1} - 4\gamma_{O_2} - 2\gamma_C - 2\gamma_{CO_2} + 0.5\gamma_H - 3\gamma_{H_2O}$$

Balace de energía total (gas + sólido)

$$\frac{\partial \left(\varepsilon \sum_{i=1}^{ng} \rho_{gi}(T) C_{Pi}^g(T - T_0) + \sum_{i=1}^{ns} \rho_{si} C_{Pi}^s(T - T_0) \right)}{\partial t} =$$

$$-\frac{\partial \left(u_g \sum_{i=1}^{ng} \rho_{gi}(T) C_{Pi}^g(T - T_0) + u_s \sum_{i=1}^{ns} \rho_{si} C_{Pi}^s(T - T_0) \right)}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_r^{eff}(T) \frac{\partial T}{\partial z} \right) + A_w h_w [T - T_w]$$

$$- Q_r^g(\rho_B, \rho_{A_1}, \rho_g(T), \gamma_{O_2}, \gamma_{CH_4}, \gamma_{CO}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{H_2}, \gamma_{CO_2}, T) \quad (5.32)$$

$$i = N_2, O_2, H_2, CO, CO_2, CH_4, H_2O, A_1, CHAR, B$$

en donde:

$\varepsilon \sum_{i=1}^{ng} \rho_{gi}(T) C_{Pi}^g(T - T_0) + \sum_{i=1}^{ns} \rho_{si} C_{Pi}^s(T - T_0)$: la capacidad calorífica total de la partícula y el gas

Pero se sabe que $\rho_s \gg \rho_g$, por lo tanto:

$$\varepsilon \sum_{i=1}^{ng} \rho_{gi}(T) C_{Pi}^g(T - T_0) + \sum_{i=1}^{ns} \rho_{si} C_{Pi}^s(T - T_0) \approx \sum_{i=1}^{ns} \rho_{si} C_{Pi}^s(T - T_0)$$

$\lambda_r^{eff}(T) = \alpha_g \lambda_g^{eff}(T) + \alpha_s \lambda_s^{eff}(T)$: La conductividad térmica efectiva total.

$h_w = h_{sw} + h_{gw}$: Coeficiente de transferencia total

$$\begin{aligned}
Q_r(\rho_B, \rho_{A1}\gamma_{A1}, \gamma_{A2}, \rho_g(\mathbf{T}), \gamma_{O_2}, \gamma_{CH_4}, \gamma_{CO}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{H_2}, \gamma_{CO_2}, \mathbf{T}) &= \Delta H_{p1}^0 \mathbf{R}_{p1}(\rho_B, \mathbf{T}_s) \\
&+ \Delta H_{p2}^0 \mathbf{R}_{p2}(\rho_{A1}\gamma_{A1}, \mathbf{T}) + \Delta H_{c1}^0 \mathbf{R}_{c1}(\rho_g(\mathbf{T})\gamma_{A1}, \rho_g(\mathbf{T})\gamma_{O_2}, \mathbf{T}) + \Delta H_{c2}^0 \mathbf{R}_{c2}(\rho_g(\mathbf{T})\gamma_{CH_4}, \rho_g(\mathbf{T})\gamma_{O_2}, \mathbf{T}) \\
&+ \Delta H_{c3}^0 \mathbf{R}_{c3}(\rho_g(\mathbf{T})\gamma_{CO}, \rho_g(\mathbf{T})\gamma_{O_2}, \rho_g(\mathbf{T})\gamma_{H_2O}, \mathbf{T}) + \Delta H_{c4}^0 \mathbf{R}_{c4}(\rho_g(\mathbf{T})\gamma_{H_2}, \rho_g(\mathbf{T})\gamma_{O_2}, \mathbf{T}) \\
&+ \Delta H_{wg}^0 \mathbf{R}_{wg}(\rho_g(\mathbf{T})\gamma_{CO}, \rho_g(\mathbf{T})\gamma_{H_2O}, \rho_g(\mathbf{T})\gamma_{H_2}, \rho_g(\mathbf{T})\gamma_{CO_2}, \mathbf{T}) + \Delta H_{c5}^0 \mathbf{R}_{c5}(\rho_g(\mathbf{T})\gamma_{A2}, \rho_g(\mathbf{T})\gamma_{O_2}, \mathbf{T}) \\
&+ \Delta H_{sr1}^0 \mathbf{R}_{sr1}(\rho_g(\mathbf{T})\gamma_{A2}, \rho_g(\mathbf{T})\gamma_{H_2O}, \mathbf{T}) + \Delta H_{sr2}^0 \mathbf{R}_{sr2}(\rho_g(\mathbf{T})\gamma_{CH_4}, \rho_g(\mathbf{T})\gamma_{H_2O}, \mathbf{T}) \\
&- \Delta H_{c6}^0 \mathbf{R}_{c6}(\rho_s\gamma_C, \rho_g(\mathbf{T}_g)\gamma_{O_2}, \mathbf{T}_s) - \Delta H_{g1}^0 \mathbf{R}_{g1}(\rho_s\gamma_C, \rho_g(\mathbf{T}_g)\gamma_{CO_2}, \mathbf{T}_s) \\
&- \Delta H_{g2}^0 \mathbf{R}_{g2}(\rho_s\gamma_C, \rho_g(\mathbf{T}_g)\gamma_{H_2}, \mathbf{T}_s) - \Delta H_{g3}^0 \mathbf{R}_{g3}(\rho_s\gamma_C, \rho_g(\mathbf{T}_g)\gamma_{H_2O}, \mathbf{T}_s)
\end{aligned}$$

Por lo tanto, considerando que la densidad del sólido es más grande que la del gas, el balance de energía total queda de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \left(\sum_{i=1}^{ns} \rho_{si} C_{Pi}^s (T - T_0) \right)}{\partial t} &= - \frac{\partial \left(u_s \sum_{i=1}^{ns} \rho_{si} C_{Pi}^s (T - T_0) \right)}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_r^{eff}(T) \frac{\partial T}{\partial z} \right) + A_w h_w [T - T_w] \\
-Q_r^g(\rho_B, \rho_{A1}\gamma_{A1}, \rho_g(\mathbf{T}), \gamma_{O_2}, \gamma_{CH_4}, \gamma_{CO}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{H_2}, \gamma_{CO_2}, \mathbf{T}) & \quad (5.33) \\
i = N_2, O_2, H_2, CO, CO_2, CH_4, H_2O, A_1, CHAR, B
\end{aligned}$$

Condiciones de frontera:

En la entrada del reactor (Z=0)

$$\rho_g(T) = \rho_{ge}(T_e); \quad \frac{\lambda_r^{eff}}{\rho_s C_p} \frac{\partial T}{\partial z} = u_H (T - T_e) \quad (5.34 \text{ y } 5.35)$$

En la salida del reactor (Z=L)

$$\frac{\partial [\rho_g(T)]}{\partial z} = 0; \quad \frac{\partial [\rho_s]}{\partial z} = 0; \quad \frac{\partial T}{\partial z} = 0; \quad (5.36 - 5.37)$$

5.2 Modelo simplificado en variables adimensionales

Balance para la fase gas

$$0 \approx - \frac{\partial (v_g C_g^m)}{\partial Z} - Da_{Gr} r_g \quad (5.38)$$

Balance para la fase sólida

$$\frac{\partial C_s^m}{\partial t_a} = - \frac{\partial (v_s C_s^m)}{\partial (Z)} - Da_s r_s \quad (5.39)$$

Balances de masa para los sólidos

$$\frac{\partial C_{sB}^m}{\partial t_a} = -\frac{\partial(v_s C_{sB}^m)}{\partial(Z)} - Da_B r_B \quad (5.40)$$

$$\frac{\partial C_{schar}^m}{\partial t_a} = -\frac{\partial(v_s C_{schar}^m)}{\partial(Z)} - Da_{char} r_{char} \quad (5.41)$$

Balances de masa para los gases

$$0 \approx -\frac{\partial(v_g C_{gO_2}^m)}{\partial Z} - Da_{O_2} r_{O_2} \quad (5.42)$$

$$0 \approx -\frac{\partial(v_g C_{gCO_2}^m)}{\partial Z} - Da_{CO_2} r_{CO_2} \quad (5.43)$$

$$0 \approx -\frac{\partial(v_g C_{gH_2O}^m)}{\partial Z} - Da_{H_2O} r_{H_2O} \quad (5.44)$$

$$0 \approx -\frac{\partial(v_g C_{gA_1}^m)}{\partial Z} - Da_{A_1} r_{A_1} \quad (5.45)$$

Balances de masa no reactivos

$$0 \approx -\frac{\partial(v_g C_{gC}^m)}{\partial(Z)} - \frac{\partial(0.77C_{sB}^m + C_{schar}^m(v_s - v_g))}{\partial(Z)} \quad (5.46)$$

$$0 \approx -\frac{\partial(v_g C_{gH}^m)}{\partial(Z)} - \frac{\partial(0.7344C_{sB}^m + 0.2C_{schar}^m(v_s - v_g))}{\partial(Z)} \quad (5.47)$$

$$0 \approx -\frac{\partial(v_g C_{gO}^m)}{\partial(Z)} - \frac{\partial(0.7122C_{sB}^m + 0.02C_{schar}^m(v_s - v_g))}{\partial(Z)} \quad (5.48)$$

$$\gamma_{CO} = -0.7122\gamma_B - 2\gamma_{CO_2} - 0.02\gamma_{CHAR} - 1.1\gamma_{A_1} - \gamma_{H_2O} + \gamma_O - 2\gamma_{O_2}$$

$$\gamma_{CH_4} = 0.1\gamma_{A_1} - 0.0578\gamma_B + \gamma_C - 0.98\gamma_{CHAR} + \gamma_{CO_2} + \gamma_{H_2O} - \gamma_O + 2\gamma_{O_2}$$

$$\gamma_{H_2} = 2\gamma_O - 0.2516\gamma_B + 1.86\gamma_{CHAR} - 0.6\gamma_{A_1} - 4\gamma_{O_2} - 2\gamma_C - 2\gamma_{CO_2} + 0.5\gamma_H - 3\gamma_{H_2O}$$

Con la hipótesis de equilibrio térmico anteriormente ratificada es posible decir que: $T_g \approx T_s \approx T$, por lo tanto, es posible hacer un solo balance de energía, sumando el balance de energía del sólido y del gas. Haciendo esto, es posible observar que el término de transferencia de calor entre las fases se elimina y surgen nuevos números adimensionales, como el número de Peclet de calor para el término dispersivo, el cual consiste en la suma de las dos conductividades térmicas del sólido y del gas y el número de Stanton para el término de transferencia de calor para la pared del reactor y las fases sólido y gas.

Balance de energía total (suma del sólido y gas):

$$\frac{\partial \left(\sum_{i=1}^{ns} C_s^m C_{PA}^s (\tau - \tau_0) \right)}{\partial t_a} = - \frac{\partial \left(v_s \sum_{i=1}^{ng} C_g^m C_{PA}^g (\tau - \tau_0) \right)}{\partial Z} + \frac{1}{Pe_H} \frac{\partial}{\partial Z} \left(\lambda_{TA} \frac{\partial \tau}{\partial Z} \right) + St_w h_{wA} [\tau - \tau_w] - Da_i B_i r_i \quad (5.49)$$

$i = N_2, O_2, H_2, CO, CO_2, CH_4, H_2O, A_1, B, Char$

Condiciones de frontera:

En la entrada del reactor (Z=0)

$$\rho_g(\tau) = \rho_{ge}(\tau); \quad \frac{1}{Pe_{s,H}} \frac{\partial \tau}{\partial Z} = u_H (\tau - \tau_e); \quad (5.50-5.51)$$

En la salida del reactor (Z=L)

$$\frac{\partial C_s^m}{\partial Z} = 0; \quad \frac{\partial C_s^m}{\partial z} = 0; \quad \frac{\partial \tau_g}{\partial z} = 0; \quad \frac{\partial \tau_s}{\partial z} = 0; \quad (5.52-5.53)$$

6. MECANISMO DE TRANSPORTE CONDUCTIVO- RADIATIVO

En este capítulo, se valora la pertinencia de la conjetura de Álvarez, (2017) mencionada en la introducción sobre modelar la conductividad térmica efectiva, no con la correlación del modelo en EDPs, sino mediante la adaptación directa de un modelo serie-paralelo como la utilizada para la deducción del modelo en EDPs (Anda, 1986; Villegas, 1990), estableciendo la ponderación entre conducción y radiación "efectiva" para el gasificador.

Partiendo del balance de energía total (sólido +gas) en variables originales y ratificadas las hipótesis de equilibrio térmico entre las fases se tiene el siguiente balance de energía:

$$\frac{\partial \left(\sum_{i=1}^{ns} \rho_{si} C_{pi}^s (T - T_0) \right)}{\partial t} = - \frac{\partial \left(u_s \sum_{i=1}^{ns} \rho_{si} C_{pi}^s (T - T_0) \right)}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_T^{eff} (T) \frac{\partial T}{\partial z} \right) + A_w h_w [T - T_w] - Q_r^s (\rho_B, \rho_{A1} \gamma_{A1}, \rho_g (T), \gamma_{O_2}, \gamma_{CH_4}, \gamma_{CO}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{H_2}, \gamma_{CO_2}, T) \quad (6.1)$$

$i = N_2, O_2, H_2, CO, CO_2, CH_4, H_2O, A_1, CHAR, B$

Es por esto que, tomando como base la conductividad térmica efectiva para la fase sólida y la fase gas que son modeladas por las correlaciones propuestas en (Golman et al, 1984) y (Aerts y Ragland, 2001) y en las cuales están englobados términos de conducción y radiación para el caso de la fase sólida y para el gas solo existen términos de conducción, como se muestran a continuación:

Conductividad térmica efectiva para el sólido:

$$\lambda_f^{eff} = d_p \lambda_{rg} + \frac{\lambda_s}{\left(\frac{\lambda_s}{d_p \lambda_{rs}} \right) + 1.43(1 - 1.2\alpha_g)} \quad (6.2)$$

$$\lambda_{rg} = 4\sigma\varepsilon_g T_g^3; \quad \varepsilon_g = 0.05$$

$$\lambda_{rs} = 4\sigma\varepsilon_s T_s^3; \quad \varepsilon_s = 0.85$$

$$\lambda_s = k_s = 0.0013 + 0.05 \left(\frac{T_s}{1000} \right) + 0.63 \left(\frac{T_s}{1000} \right)^2$$

Donde:

σ : Constante de Boltzman

d_p : Diametro de partícula

λ_{rg} : Radiación del gas

λ_{rs} : Radiación del sólido

λ_s : Conductividad del sólido

α_g : Fracción volumétrica

Conductividad térmica efectiva para el gas:

$$\lambda_g^{eff} = \lambda_g = 4.8 \times 10^{-4} T_g^{0.717} \quad (6.3)$$

A partir de las correlaciones (6.2) y (6.3), se construye la Figura 3, en donde se grafican las conductividades térmicas efectivas del gas (línea naranja) y del sólido (línea azul) en función de la temperatura en un rango de 200 a 1500 K. Para la conductividad del sólido es posible observar que existen dos zonas: una que está dominada por la conducción que se encuentra en el rango de 200 a 400 K, y otra (que comprende temperaturas mayores a 400 K) en la que la radiación domina sobre la conducción. Por otro lado, para la conductividad del gas es posible observar que es constante en comparación a la conductividad del sólido y que en este caso solo gobiernan fenómenos de conducción de calor.

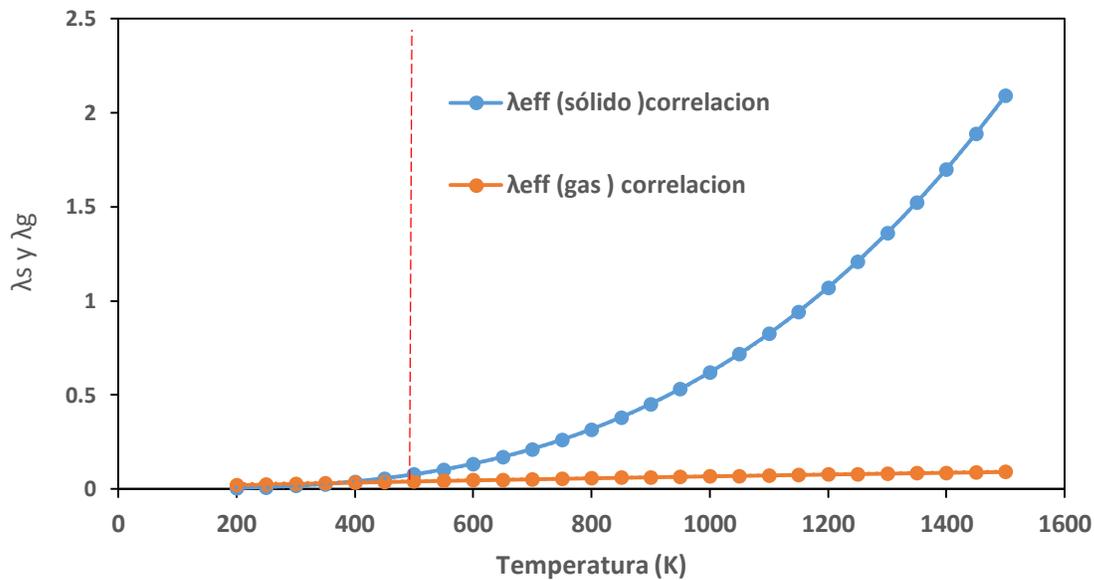


Figura 3. Conductividad efectiva del gas en función de la temperatura

Con lo mostrado en la Figura 3 se plantea la opción de poder hacer una suma de las dos contribuciones tanto para el sólido como para el gas, entonces la conductividad total queda de la siguiente manera:

$$\lambda_T^{eff} (T) = \alpha_g \lambda_g^{eff} (T) + \alpha_s \lambda_s^{eff} (T) \quad (6.4)$$

Sustituyendo las ecuaciones (6.2) y (6.3) en la ecuación (6.4) queda de la siguiente forma:

$$\lambda^{eff}(T) = \alpha_g \left[4.8 \times 10^{-4} T_g^{0.717} \right] + \alpha_s \left[d_p \left[4\alpha\epsilon_s T_s^3 \right] + \frac{0.0013 + 0.05 \left(\frac{T_s}{1000} \right) + 0.63 \left(\frac{T_s}{1000} \right)^2}{\left(\frac{0.0013 + 0.05 \left(\frac{T_s}{1000} \right) + 0.63 \left(\frac{T_s}{1000} \right)^2}{d_p \left[4\alpha\epsilon_s T_s^3 \right]} \right) + 1.43(1 - 1.2\alpha_g)} \right] \quad (6.5)$$

Graficando la ecuación (6.5) en función de la temperatura se obtiene la Figura 4, que contiene a la conductividad efectiva del sólido y del gas en un rango de temperaturas de 200 a 1500K y puede observarse que aún existen dos zonas, una gobernada con la conducción entre 200-450 K y una gobernada por la radiación (mayor a 400K). Además, si se hace una comparación de la Figura 3 y la Figura 4, es posible observar que la conductividad del gas es despreciable en comparación a la conductividad del sólido, esto se debe a que el reactor de gasificación opera en un rango de altas temperaturas, por lo tanto, el fenómeno físico que gobierna en el reactor es mayormente la radiación como se puede observar en la Figura 4.

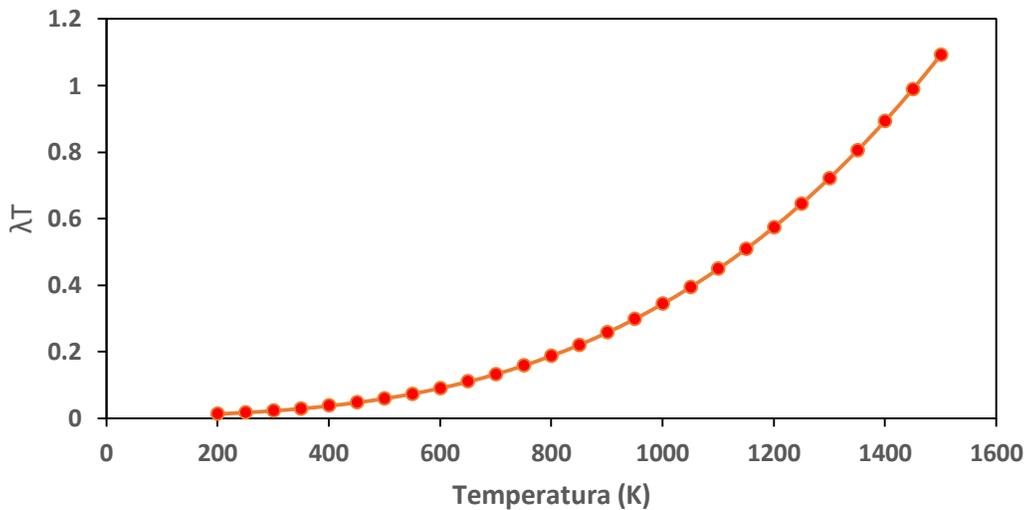


Figura 4. Conductividad total en función de la temperatura

Partiendo de estos resultados y con base en la conjetura (Álvarez, 2017) mencionada en la introducción sobre modelar la conductividad térmica efectiva, no con la ecuación (6.5), sino mediante la adaptación directa de un modelo serie-paralelo como la que se muestra a continuación en la ecuación (6.6):

$$k_{eff} = k_f + k_b T^3 \quad (6.6)$$

Donde:

k_f : la conductividad del sólido tipo Fourier

k_b : coeficiente de radiación de tipo Stefan-Boltzman

La cual indica que la conductividad termica efectiva puede estar representada por dos contribuciones, una dada por una conductividad k_f de tipo Fourier, que captura la dependencia débil (casi constante) de la temperatura en el rango de 200 a 400 K y $k_b T^3$ que está dada por el término de radiación tipo Stefan-Boltzmann o de difusión térmica radiativa, en el cual la conductividad tiene una dependencia de la temperatura al cubo. Partiendo de esta conjetura hecha por el Dr. Álvarez, a continuación se demostrara si esta conjetura es válida o no lo es.

Para saber si la conjetura es valida o no, se graficó la ecuación (6.6) en función de la temperatura en un rango de 200 a 1500 K y se construyó una línea de tendencia con un ajuste polinomial de tercer orden como se puede ver en la Figura 5, para tener una idea del orden de magnitud de las conductividades.

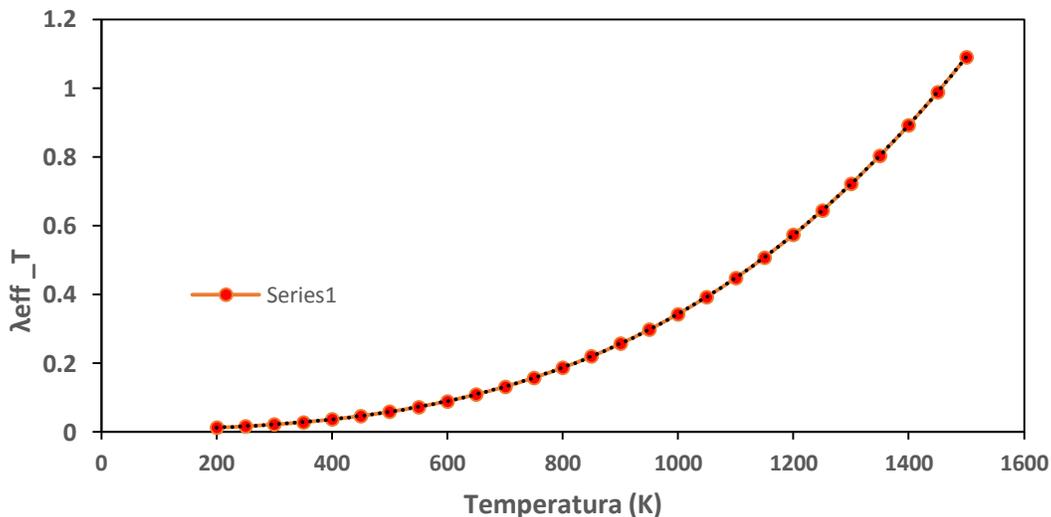


Figura 5: Conductividad termica efectiva con ecuacion (6.6) y con un ajuste polinomial de tercer orden en funcion de la temperatura. Por lo tanto, los parámetros k_f y k_b que se obtuvieron fueron los siguientes:

$$k_{eff} = k_f + k_b T^3; \quad k_f = 2.15 \times 10^{-2} \frac{J}{s \ m \ K} \quad \text{y} \quad k_b = 3.19 \times 10^{-10} \frac{J}{s \ m \ K^4}$$

En la Figura 6, se muestra que la curva resultante de graficar la ecuación (6.6) en amarillo, es una buena aproximación de la curva obtenida para la correlación (Ec. 6.5) en negro con un error menor del 5%. Por lo tanto, el representar a la conductividad térmica efectiva con la ecuación (6.6) en lugar de la ecuación (6.5) indica que la conjetura (Álvarez, 2017) es válida.

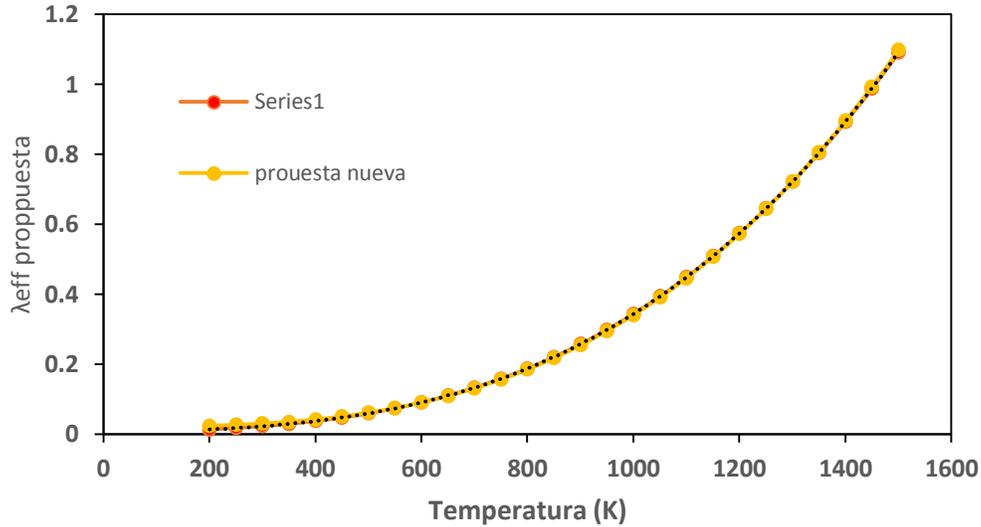


Figura 6. Comparación de las conductividades térmicas efectivas en función de la temperatura

Por lo tanto, demostrando que la conjetura es válida y partiendo de que en el capítulo anterior se ratificó la hipótesis de equilibrio térmico, se toma el balance de energía total en donde se suman el balance de energía del sólido y del gas y se incorpora la nueva expresión para el término de conductividad efectiva en el balance de energía, quedando de la siguiente forma:

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(k_f \frac{\partial T}{\partial z} + k_b T^3 \frac{\partial T}{\partial z} \right) = k_f \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{\partial}{\partial z} \left(k_b T^3 \frac{\partial T}{\partial z} \right) = k_f \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + k_b \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{4} \frac{\partial T^4}{\partial z} \right) \quad (6.7)$$

Sustituyendo en el balance de energía:

$$\frac{\partial \left(\sum_{i=1}^{ns} \rho_{si} C_{Pi}^s (T - T_0) \right)}{\partial t} = - \frac{\partial \left(u_s \sum_{i=1}^{ns} \rho_{si} C_{Pi}^s (T - T_0) \right)}{\partial z} + k_b \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{4} \frac{\partial T^4}{\partial z} \right) + k_f \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - A_w h_w [T - T_w] + \Delta HR(C_s, T) \quad (6.8)$$

6.1 Adimensionalización del nuevo balance de energía

Se sustituyen las variables adimensionales en el balance de energía (6.8) y se obtiene el balance de energía adimensional (Para mayor detalle ver Anexo 4):

$$\frac{\partial \left(\sum_{i=1}^{ns} C_s^m C_{PA}^s (\tau - \tau_0) \right)}{\partial t_a} = - \frac{\partial \left(v_s \sum_{i=1}^{ns} C_s^m C_{PA}^s (\tau - \tau_0) \right)}{\partial Z} + \frac{1}{Pe_R} \frac{\partial^2 \tau^4}{\partial Z^2} + \frac{1}{Pe_{s,F}} \frac{\partial^2 \tau}{\partial Z^2} - St_{s,w} h_{wA} [\tau - \tau_w] + Da_j B_j r_j \quad (6.9)$$

Y partiendo de los valores de referencia que se muestran a continuación, es posible determinar el número de Peclet de radiación y el número de Peclet de conducción de calor.

$$C_{s0}^m = 100 \frac{kg}{m^3} \quad T_r = 1000 \text{ K}; \quad L = 0.5 \text{ m}; \quad u_{s0} = 1.5723 \times 10^{-4} \frac{m}{s}; \quad C_{p0}^s = 1250 \frac{J}{kg \text{ K}};$$

Se obtienen los siguientes valores:

$$\lambda_{f0} = 1.72 \times 10^{-7} \frac{m^2}{s}; \quad \lambda_{r0} = 6.38 \times 10^{-16} \frac{m^2}{sK^3}; \quad \frac{1}{Pe_{s,f}} = 2.193 \times 10^{-3}; \quad \frac{1}{Pe_R} = 8.116 \times 10^{-3} \text{ Y se obtienen}$$

los tiempos de calor por radiación y conducción:

$$t_D^f = 1.46 \times 10^6; \quad t_D^R = 3.918 \times 10^5; \quad Pe_f = 455.97; \quad Pe_R = 123.2075$$

Por lo tanto, debido a que se comprobó la hipótesis de equilibrio térmico y que se hizo un solo balance de energía (sólido + gas), es posible eliminar los tiempos de transferencia de calor entre el sólido y el gas, así como los tiempos de dispersión y sustituirlos por los tiempos de radiación y conducción obtenidos. Es por eso que en las Tablas 9 a 11 se muestran los nuevos tiempos característicos (conducción y radiación), y las modificaciones que se hicieron a las Tablas 4 a 6. Además, en la Tabla 12 se muestran los números adimensionales agregados a la Tabla 7. Las Tablas 9 a 11, se muestran los diferentes tiempos característicos clasificados de acuerdo a tres diferentes escalas de tiempo, la escala rápida ($3.09 \times 10^{-3} \text{ a } 0.143$), intermedia ($0.167 \text{ a } 27.399$), y lenta ($27.399 \text{ a } 1.45 \times 10^6$). En la Tabla 9 se muestra la primera escala, que como se vio anteriormente en la Tabla 4, se conservaron casi los mismos tiempos, excepto por el tiempo de transferencia de calor entre las fases, el cual se eliminó por la hipótesis ya ratificada de equilibrio térmico.

Tabla 9. Tiempos característicos de escala rápida (3.09×10^{-3} a 0.143)

Significado	Tiempos	Valor (s)
Tiempo de reacción de pirólisis primaria	$t_{Rp1} = \left(\frac{C_{g0}}{R_{p1}(C_{g0}, T_r)} \right)$	3.09×10^{-3}
Tiempo de reacción de combustión de H2	$t_{Rc4} = \left(\frac{C_{g0}}{R_{c4}(C_{g0}, T_r)} \right)$	0.018
Tiempo de reacción de combustión de CO	$t_{Rc3} = \left(\frac{C_{g0}}{R_{c3}(C_{g0}, T_r)} \right)$	0.021
Tiempo de reacción de combustión de carbonizado	$t_{Rc5} = \left(\frac{C_{g0}}{R_{c5}(C_{g0}, T_r)} \right)$	0.126
Tiempo de reacción de combustión de A1	$t_{Rc1} = \left(\frac{C_{g0}}{R_{c1}(C_{g0}, T_r)} \right)$	0.143
Tiempo de reacción de combustión de CH4	$t_{Rc2} = \left(\frac{C_{g0}}{R_{c2}(C_{g0}, T_r)} \right)$	0.143

Por otro lado, en la Tabla 10 se muestra la segunda escala (0.167 a 27.399), que si se compara con la Tabla 5 se puede observar que se conservan los mismos tiempos característicos y no se agrega ningún tiempo.

Tabla 10. Tiempos característicos de escala intermedia (0.167 a 27.399)

Significado	Tiempos	Valor (s)
Tiempo de reacción de WGS	$t_{Rwg} = \left(\frac{C_{g0}}{R_{wg}(C_{g0}, T_r)} \right)$	0.167
Tiempo de convección másica del gas	$t_c^{m,g} = \frac{L}{v_{g0}}$	1
Tiempo de reacción de pirólisis secundaria	$t_{Rp2} = \left(\frac{C_{g0}}{R_{p2}(C_{g0}, T_r)} \right)$	2.26
Tiempo de reacción de gasificación del carbonizado con H2O	$t_{Rg3} = \left(\frac{C_{g0}}{R_{g3}(C_{g0}, T_r)} \right)$	3.32

Tiempo de reacción de gasificación del carbonizado con CO2	$t_{Rg1} = \left(\frac{C_{g0}}{R_{g1}(C_{g0}, T_r)} \right)$	7.3
Tiempo de transferencia de calor entre el gas y la pared	$t_h^g = \frac{C_{g0}^m C_{p0}^g}{h_{wg} A_{gw}}$	27.399

Por último, en la Tabla 11 se encuentra la escala más lenta y por lo tanto dominante, y esta escala es la que tiene más cambios en comparación con la Tabla 6, ya que se eliminan los tiempos de dispersión del sólido y del gas. En su lugar se agregan los tiempos de transferencia de calor por conducción y radiación, que como se puede observar son los tiempos más lentos y por lo tanto más dominantes, en comparación a los tiempos de convección másica y los tiempos de transferencia de calor por entre las fases y la pared.

Tabla 11. Tiempos característicos de escala lenta (3.180 x10³a 1.45x10⁶)

Significado	Tiempos	Valor (s)
Tiempo de convección másica del sólido	$t_c^{m,s} = \frac{L}{v_{s0}}$	3.180 x10 ³
Tiempo de reacción de gasificación del carbonizado con H2	$t_{Rg2} = \left(\frac{C_{g0}}{R_{g2}(C_{g0}, T_r)} \right)$	1.2328x10 ⁴
Tiempo de transferencia de calor entre el sólido y la pared	$t_h^s = \frac{C_{s0}^m C_{p0}^s}{h_{ws} A_{sw}}$	2.0863x10 ⁴
Tiempo de transferencia de calor por radiación	$t_D^R = \frac{L^2}{\lambda_{R0} T^3}$	3.918x10 ⁵
Tiempo convectivo de calor	$t_h^a = \frac{C_{s0}^m C_{ps}^0 L}{C_{g0}^m C_{Pg}^0 u_{s0}}$	6.81302x10 ⁵
Tiempo de transferencia de calor por conducción	$t_D^f = \frac{L^2}{\lambda_{f0}}$	1.45x10 ⁶

Por otra parte, a partir de la cuantificación y clasificación de los diferentes tiempos característicos, es posible construir la Tabla 12, en la cual se presentan los diferentes números adimensionales y dentro de los cambios más significativos que existen entre la Tabla 12 y la Tabla 7 se eliminan los números de Peclet de calor por dispersión y el número de Stanton para la transferencia de calor entre las fases y se agregan los números de Peclet por transferencia de calor por conducción y radiación.

Tabla 12. Números adimensionales

Números		Valores
Stanton de transferencia de calor del gas a la pared del reactor	$St_w^g = \frac{t_c^{m,s}}{t_h^g}$	0.036
Stanton de transferencia de calor del sólido a la pared del reactor	$St_w^s = \frac{t_c^{m,s}}{t_h^s}$	0.149
DaRg2	$Da_{Rg2} = \left(\frac{LR_{g2}(C_{s0}, T_r)}{C_{g0}^m u_{s0}} \right) = \frac{t_c^{m,s}}{t_{Rg2}}$	0.26
DaRp2	$Da_{Rp2} = \left(\frac{LR_{p2}(C_{s0}, T_r)}{C_{g0}^m u_{g0}} \right) = \frac{t_c^{m,g}}{t_{Rp2}}$	0.442
DaRwg	$Da_{Rwg} = \left(\frac{LR_{wg}(C_{s0}, T_r)}{C_{g0}^m u_{g0}} \right) = \frac{t_c^{m,g}}{t_{Rwg}}$	5.978
DaRc1	$Da_{Rc1} = \left(\frac{LR_{c1}(C_{s0}, T_r)}{C_{g0}^m u_{g0}} \right) = \frac{t_c^{m,g}}{t_{Rc1}}$	7.00
DaRc2	$Da_{Rc2} = \left(\frac{LR_{c2}(C_{s0}, T_r)}{C_{g0}^m u_{g0}} \right) = \frac{t_c^{m,g}}{t_{Rc2}}$	7.00
DaRc3	$Da_{Rc3} = \left(\frac{LR_{c3}(C_{s0}, T_r)}{C_{g0}^m u_{g0}} \right) = \frac{t_c^{m,g}}{t_{Rc3}}$	48.189
DaRc4	$Da_{Rc4} = \left(\frac{LR_{c4}(C_{s0}, T_r)}{C_{g0}^m u_{g0}} \right) = \frac{t_c^{m,g}}{t_{Rc4}}$	56.360
Peclet de conducción de calor por radiación	$Pe_R = \frac{t_D^R}{t_c^{m,s}}$	123.2075
DaRg1	$Da_{Rg1} = \left(\frac{LR_{g1}(C_{s0}, T_r)}{C_{g0}^m u_{s0}} \right) = \frac{t_c^{m,s}}{t_{Rg1}}$	439
Peclet de calor por conducción	$Pe_f = \frac{t_D^f}{t_c^{m,s}} = \frac{Lu_{s0}}{\lambda_{f0}}$	455.97
DaRg3	$Da_{Rg3} = \left(\frac{LR_{g3}(C_{s0}, T_r)}{C_{g0}^m u_{s0}} \right) = \frac{t_c^{m,s}}{t_{Rg3}}$	963

DaRc5	$Da_{Rc5} = \left(\frac{LR_{c5}(C_{s0}, T_r)}{C_{g0}^m u_{s0}} \right) = \frac{t_c^{m,s}}{t_{Rc5}}$	2.55x10 ⁴
DaRp1	$Da_{Rp1} = \left(\frac{LR_{p1}(C_{s0}, T_r)}{C_{g0}^m u_{s0}} \right) = \frac{t_c^{m,s}}{t_{Rp1}}$	1.04x10 ⁶

Como se muestra ahora el modelo cuenta con: 18 tiempos característicos y 15 números adimensionales. Comparándolos con los obtenidos en las Tablas 4 a 6, el número de tiempos característicos y números adimensionales (20 y 17), disminuyó debido a la hipótesis de equilibrio térmico y además es posible concluir que dentro de los fenómenos físicos que dominan el sistema, ahora se encuentran la transferencia de calor por conducción y radiación, seguido de la transferencia de calor por convección entre el sólido y la pared de la transferencia de masa para el sólido, además de la reacción de gasificación del carbonizado con H₂. Además, se cambian las condiciones de frontera quedando de la siguiente forma:

Condiciones de frontera:

$$Z=0; \rho_s = \rho_{se}; \rho_{g0}(\tau_0) A_0 u_{g0} = A_e u_{g,e} \rho_{ge}(\tau_e); \rho_{s0} A u_{s,0} = A u_{s,e} \rho_{se} \quad (6.10) \text{ y } (6.11)$$

$$\frac{1}{Pe_f} k_{fa} \frac{\partial \tau}{\partial Z} + \frac{1}{Pe_R} k_{ra} \frac{\partial \tau^4}{\partial Z} = C_s^m C_{PA}^s v_H (\tau - \tau_e) \quad (6.12)$$

$$Z=L; \rho_{sN+1} = \rho_{sN}; \rho_{gN+1}(T_g) = \rho_{gN}(T_g); \quad (6.13) \text{ y } (6.14)$$

$$\frac{1}{Pe_f} k_{fa} \frac{\partial \tau}{\partial Z} + \frac{1}{Pe_R} k_{ra} \frac{\partial \tau^4}{\partial Z} = h_\gamma (\tau - \tau_a) \quad (6.15)$$

7. MODELO ADIMENSIONAL EN EDPs CON LA NUEVA SIMPLIFICACIÓN DEL TERMINO RADIATIVO

En este capítulo se muestran el modelo adimensional reducido obtenido en el capítulo 5 y el nuevo balance de energía adimensional obtenido en el capítulo 6.

Balance para la fase gas

$$\theta \approx -\frac{\partial(v_g C_g^m)}{\partial Z} - Da_{Gr} r_g \quad (7.1)$$

Balance para la fase sólida

$$\frac{\partial C_s^m}{\partial t_a} = -\frac{\partial(v_s C_s^m)}{\partial(Z)} - Da_s r_s \quad (7.2)$$

Balances de masa para los sólidos

$$\frac{\partial C_{sj}^m}{\partial t_a} = -\frac{\partial(v_s C_{sj}^m)}{\partial(Z)} - Da_j r_j; \quad j=B \text{ y Char} \quad (7.3)$$

Balances de masa para los gases

$$\theta \approx -\frac{\partial(v_g C_{g,j}^m)}{\partial Z} - Da_j r_j; \quad j=O_2, H_2, H_2O, A_1, A_2 \quad (7.4)$$

Balances de masa no reactivos

$$\theta \approx -\frac{\partial(v_g C_{g,j}^m)}{\partial(Z)} - \frac{\partial(v_B^j C_{sB}^m + v_{char}^j C_{schar}^m (v_s - v_g))}{\partial(Z)}; \quad j = C, H, O \quad (7.5)$$

$$\gamma_{CO} = -0.7122\gamma_B - 2\gamma_{CO_2} - 0.02\gamma_{CHAR} - 1.1\gamma_{A1} - \gamma_{H_2O} + \gamma_O - 2\gamma_{O_2}$$

$$\gamma_{CH_4} = 0.1\gamma_{A1} - 0.0578\gamma_B + \gamma_C - 0.98\gamma_{CHAR} + \gamma_{CO_2} + \gamma_{H_2O} - \gamma_O + 2\gamma_{O_2}$$

$$\gamma_{H_2} = 2\gamma_O - 0.2516\gamma_B + 1.86\gamma_{CHAR} - 0.6\gamma_{A1} - 4\gamma_{O_2} - 2\gamma_C - 2\gamma_{CO_2} + 0.5\gamma_H - 3\gamma_{H_2O}$$

Balance de energía con la simplificación del término radiativo

$$\frac{\partial\left(\sum_{i=1}^{ns} C_s^m C_{PA}^s (\tau - \tau_0)\right)}{\partial t_a} = -\frac{\partial\left(v_s \sum_{i=1}^{ns} C_s^m C_{PA}^s (\tau - \tau_0)\right)}{\partial Z} + \frac{1}{Pe_R} \frac{\partial^2 \tau^4}{\partial Z^2} + \frac{1}{Pe_{s,F}} \frac{\partial^2 \tau}{\partial Z^2} - St_{s,w} h_{wA} [\tau - \tau_w] + Da_j B_j r_j \quad (7.6)$$

Condiciones de frontera:

$$Z=0; \quad \rho_s = \rho_{se}; \quad \rho_{g0}(T_{g0}) A_0 u_{g0} = A_e u_{g,e} \rho_{ge}(T_{ge}); \quad \rho_{s0} A u_{s,0} = A u_{s,e} \rho_{se} \quad (7.7) \text{ y } (7.8)$$

$$\frac{1}{Pe_f} k_{fa} \frac{\partial \tau}{\partial Z} + \frac{1}{Pe_R} k_{ra} \frac{\partial \tau^4}{\partial Z} = C_s^m C_{PA}^s v_H (\tau - \tau_e) \quad (7.9)$$

$$Z=L; \quad \rho_{sN+1} = \rho_{sN}; \quad \rho_{gN+1}(T_g) = \rho_{gN}(T_g); \quad \frac{1}{Pe_f} k_{fa} \frac{\partial \tau}{\partial Z} + \frac{1}{Pe_R} k_{ra} \frac{\partial \tau^4}{\partial Z} = h_\gamma (\tau - \tau_a) \quad (7.10- 7.12)$$

8. MODELO DE N-ETAPAS CON LA NUEVA SIMPLIFICACIÓN DEL TERMINO RADIATIVO

En este capítulo se hace una discretización del modelo obtenido en el capítulo 7, con el método de diferencias finitas y haciendo una similitud con CSTRs interconectados con retro-mezclado de calor, para el modelo con dimensiones y adimensional obtenido en el capítulo 7 (Ec. 7.1 a 7.12). Además, es importante mencionar que el modelo por etapas ya ha sido abordado anteriormente y se encuentra reportado en Badillo et al, 2018b; Nájera, 2012; Levenspiel, 1962; Deans y Lapidus, 1960 y en este capítulo sólo se aplicará a este nuevo modelo obtenido.

Por otro lado, es importante mencionar que el modelo de tanques o etapas en cascada con retro-flujo, es un modelo que agrega efectos de retromezclado en la interconexión en serie de N tanques mediante la introducción de retro-flujos en sentido contrario al flujo principal del proceso. Dicha estructura constituye un modelo de un tren de tanques agitados con interconexión de dos vías (Badillo, 2014).

Este modelo se considera una equivalencia al modelo distribuido con dispersión axial anteriormente mostrado, en el sentido de que ambos modelos son aproximaciones discretas espaciales que pueden ser obtenidos mediante un método numérico de discretización de las derivadas espaciales en los operadores de transporte.

La interpretación física de la similitud, entre el comportamiento de un modelo de N tanques con retro-flujo y el modelo del reactor tubular. Se basa en la naturaleza heterogénea del lecho empacado y los huecos por los cuales se hace pasar el fluido. Específicamente, se considera que los espacios vacíos entre las partículas son reactores agitados, donde el mezclado es de origen turbulento debido a las grandes diferencias de las velocidades de flujo existentes en ellas, es decir el flujo a través de un lecho empacado es el responsable de que el sistema se comporte como un conjunto de N celdas mezcladas de un tamaño determinado (Aris y Amundson, 1957). Además, es posible englobar estos efectos de turbulencia en el mecanismo de dispersión, el cual se considera como un mezclado rápido en regiones del tubo producido por remolinos que intentan compensar las fluctuaciones de las propiedades físicas de las celdas.

Es por esto que un reactor tubular con un lecho empacado de sólidos, es posible modelarlo mediante un arreglo unidimensional de N tanques con retro-flujo con el mismo volumen, el cual está determinado por la porosidad y tamaño de partícula del lecho en relación a la dimensión axial del reactor.

A continuación, se hace la discretización del modelo en CSTRs interconectados con retro mezclado, primero para el modelo con dimensiones y después para el modelo adimensional para ver el desarrollo de la discretización ver Anexo 6.

Para discretizar el reactor se utiliza el método de diferencias finitas, el cual es un método numérico que permite aproximar las derivadas a partir de series de Taylor y polinomios de interpolación de LaGrange. El método de aproximar las derivadas de primer orden es utilizando diferencias finitas hasta atrás que tienen la forma de:

$$\frac{\partial C}{\partial Z} = \frac{C_i - C_{i-1}}{\Delta Z}; \Delta Z = \frac{L}{N}$$

Donde L es el dominio de solución y N es el número de intervalos del dominio

Y para las derivadas parciales de segundo orden se utilizan diferencias finitas centrales que tienen la siguiente forma:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} = \frac{C_{i+1} - 2C_i + C_{i-1}}{\Delta Z^2}$$

Y para las condiciones de frontera

$$Z = 0 = Z_0 \quad \text{Con diferencias hacia adelante} \quad \frac{\partial C}{\partial Z} = \frac{C_{i+1} - C_i}{\Delta Z}$$

$$Z = L = Z_{N+1} \quad \text{Con diferencias hasta atrás} \quad \frac{\partial C}{\partial Z} = \frac{C_i - C_{i-1}}{\Delta Z}$$

Aplicando la discretización por el método de diferencias finitas al modelo de ecuaciones diferenciales parciales anteriormente planteado, queda de la siguiente manera.

8.1 Discretización del modelo con dimensiones

Es decir, en el nodo de entrada, en la condicione de frontera ($Z=0$), se tiene el mezclador de masa y calor:

$$Z = 0; \rho_s = \rho_{se}; \rho_{g0}(T_{g0})A_0u_{g0} = A_eu_{g,e}\rho_{ge}(T_{ge}); \rho_{s0}Au_{s,0} = Au_{s,e}\rho_{se} \quad (8.1-8.3)$$

$$q_0^{R,H}(T_0 - T_1) + q_{r0 \rightarrow 1}^H [T_0^4 - T_1^4] = q_0^{H,C}(T_e - T_0) \left(\frac{\rho_{s0}C_{p0}^s}{\rho_{s1}C_{p1}^s} \right) \quad (8.4)$$

Balance para la fase gas

$$0 \approx q_{i-1}^g \rho_{gi-1}(T_{gi-1}) - q_i^g \rho_{gi}(T_{gi}) + \mathbf{R}_G(\gamma_{O_2}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{H_2}, \rho_B \gamma_B, \gamma_{A1}, \gamma_{A2}, \gamma_C, \gamma_H, \gamma_O, \rho_s \gamma_{char}, \mathbf{T}) \quad (8.5)$$

Balance para la fase sólida

$$\frac{d(\rho_s)}{dt} \approx q_{i-1}^s \rho_{si-1} - q_i^s \rho_{si} + \mathbf{R}_s(\gamma_{O_2}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{H_2}, \gamma_{A1}, \gamma_{A2}, \gamma_C, \gamma_H, \gamma_O, \rho_B \gamma_B, \rho_s \gamma_{char}, \mathbf{T}) \quad (8.6)$$

Balances de masa para los sólidos

$$\frac{d(\rho_s \gamma_j)}{dt} \approx q_{i-1}^s \rho_{si-1} - q_i^s \rho_{si} - \mathbf{R}_j; j = B \text{ y Char} \quad (8.7)$$

Balances de masa para los gases

$$0 \approx q_{i-1}^g \rho_{gi-1}(T_{gi-1}) \gamma_j - q_i^g \rho_{gi}(T_{gi}) \gamma_j + \mathbf{R}_j^g; \quad j = \gamma_{A1}, \gamma_{O_2}, \gamma_{H_2}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{A2} \quad (8.8)$$

Balances de masa no reactivos

$$0 \approx q_{i-1}^g \rho_{gi-1} (T_{gi-1}) \gamma_j - q_i^g \rho_{gi} (T_{gi}) \gamma_j - \left\{ \begin{aligned} & \left[v_B^j \rho_{si} \gamma_B (q_i^s - q_i^g) + v_B^j \rho_{si-1} \gamma_B (q_{i-1}^s - q_{i-1}^g) \right] \\ & \left[v_{Char}^j \rho_{si} \gamma_{Char} (q_i^s - q_i^g) + v_{Char}^j \rho_{si-1} \gamma_{char} (q_{i-1}^s - q_{i-1}^g) \right] \end{aligned} \right\} \quad (8.9)$$

$$j = C, H, O$$

$$\gamma_{CO} = -0.7122\gamma_B - 2\gamma_{CO2} - 0.02\gamma_{CHAR} - 1.1\gamma_{A1} - \gamma_{H2O} + \gamma_O - 2\gamma_{O2} \quad (8.10)$$

$$\gamma_{CH4} = 0.1\gamma_{A1} - 0.0578\gamma_B + \gamma_C - 0.98\gamma_{CHAR} + \gamma_{CO2} + \gamma_{H2O} - \gamma_O + 2\gamma_{O2} \quad (8.11)$$

$$\gamma_{H2} = 2\gamma_O - 0.2516\gamma_B + 1.86\gamma_{CHAR} - 0.6\gamma_{A1} - 4\gamma_{O2} - 2\gamma_C - 2\gamma_{CO2} + 0.5\gamma_H - 3\gamma_{H2O} \quad (8.12)$$

Balance de energía total (gas + sólido)

$$\begin{aligned} V_i \frac{dT_i}{dt} &\approx \left(\frac{\sum_{j=1}^{ns} \rho_{si-1} C_{Pi}^s}{\sum_{i=1}^{ns} \rho_{si} C_{Pi}^s} \right) q_{i-1}^{H,C} [T_{i-1} - T_i] + q^{R,H} [T_{i-1} - T_i] + q^{R,H} [T_{i+1} - T_i] + q_{i-1 \rightarrow i}^H (T_{i-1}^4 - T_i^4) \\ &+ q_{i+1 \rightarrow i}^H (T_{i+1}^4 - T_i^4) - \left(\frac{4}{D_r} \right) \frac{h_w V_i [T_i - T_w]}{\sum_{i=1}^{ns} \rho_{si} C_{Pi}^s} \\ &+ \frac{V_i Q_r (\rho_B, \rho_{A1} \gamma_{A1}, \gamma_{A2}, \rho_g(T), \gamma_{O2}, \gamma_{CH4}, \gamma_{CO}, \gamma_{H2O}, \gamma_{H2}, \gamma_{CO2}, T)}{\sum_{i=1}^{ns} \rho_{si} C_{Pi}^s} \end{aligned} \quad (8.13)$$

Para el nodo de frontera a la salida (Z=L), decir el separador 2:

$$\rho_{sN+1} = \rho_{sN}; \rho_{gN+1}(T_g) = \rho_{gN}(T_g); \quad (8.14)$$

$$q_i^{R,H} [T_{i+1} - T_i] + q_{i+1 \rightarrow i}^H [T_{i+1}^4 - T_i^4] = \frac{Ah_\gamma}{\rho_{si} C_{pi}^s} (T_{i+1} - T_a) \quad (8.15)$$

Sustituyendo las condiciones de frontera:

Balance para la fase gas

$$0 \approx q_e^g \rho_{ge} (T_{ge}) - q_i^g \rho_{gi} (T_{gi}) + \mathbf{R}_G (\gamma_{O2}, \gamma_{H2O}, \gamma_{H2}, \rho_B \gamma_B, \gamma_{A1}, \gamma_{A2}, \gamma_C, \gamma_H, \gamma_O, \rho_s \gamma_{char}, T) \quad (8.16)$$

Balance para la fase sólida

$$\frac{d(\rho_s)}{dt} \approx q_e^s \rho_{se} - q_i^s \rho_{si} + \mathbf{R}_s (\gamma_{O2}, \gamma_{H2O}, \gamma_{H2}, \gamma_{A1}, \gamma_{A2}, \gamma_C, \gamma_H, \gamma_O, \rho_B \gamma_B, \rho_s \gamma_{char}, T) \quad (8.17)$$

Balances de masa para los sólidos

$$\frac{d(\rho_s \gamma_j)}{dt} \approx q_e^s \rho_{se} - q_i^s \rho_{si} - \mathbf{R}_j; \quad j = B \text{ y Char} \quad (8.18)$$

Balances de masa para los gases

$$0 \approx q_e^g \rho_{ge} (T_{ge}) \gamma_j - q_i^g \rho_{gi} (T_{gi}) \gamma_j + \mathbf{R}_j^g; \quad j = \gamma_{A1}, \gamma_{O2}, \gamma_{H2}, \gamma_{H2O}, \gamma_{A2} \quad (8.19)$$

Balances de masa no reactivos

$$0 \approx q_e^g \rho_{ge} (T_{ge}) \gamma_j - q_i^g \rho_{gi} (T_{gi}) \gamma_j - \left\{ \begin{aligned} & \left[v_B^j \rho_{si} \gamma_B (q_i^s - q_i^g) + v_B^j \rho_{si-1} \gamma_B (q_e^s - q_e^g) \right] \\ & \left[v_{Char}^j \rho_{si} \gamma_{Char} (q_i^s - q_i^g) + v_{Char}^j \rho_{si-1} \gamma_{char} (q_e^s - q_e^g) \right] \end{aligned} \right\} \quad (8.20)$$

$j = C, H, O$

$$\gamma_{CO} = -0.7122\gamma_B - 2\gamma_{CO2} - 0.02\gamma_{CHAR} - 1.1\gamma_{A1} - \gamma_{H2O} + \gamma_O - 2\gamma_{O2} \quad (8.21)$$

$$\gamma_{CH4} = 0.1\gamma_{A1} - 0.0578\gamma_B + \gamma_C - 0.98\gamma_{CHAR} + \gamma_{CO2} + \gamma_{H2O} - \gamma_O + 2\gamma_{O2} \quad (8.22)$$

$$\gamma_{H2} = 2\gamma_O - 0.2516\gamma_B + 1.86\gamma_{CHAR} - 0.6\gamma_{A1} - 4\gamma_{O2} - 2\gamma_C - 2\gamma_{CO2} + 0.5\gamma_H - 3\gamma_{H2O} \quad (8.23)$$

Balance de energía total (gas + sólido)

$$V_1 \frac{dT_1}{dt} \approx \left(\frac{\sum_{j=1}^{ns} \rho_{s0} C_{P0}^s}{\sum_{i=1}^{ns} \rho_{s1} C_{P1}^s} \right) q_0^{H,C} [T_e - T_1] + q^{R,H} [T_2 - T_1] + q r_{2 \rightarrow 1}^H (T_2^4 - T_1^4) - \left(\frac{4}{D_r} \right) \frac{h_w V_1 [T_1 - T_w]}{\sum_{i=1}^{ns} \rho_{s1} C_{P1}^s}$$

$$\frac{V_1 Q_r (\rho_B, \rho_{A1} \gamma_{A1}, \gamma_{A2}, \rho_g (T), \gamma_{O2}, \gamma_{CH4}, \gamma_{CO}, \gamma_{H2O}, \gamma_{H2}, \gamma_{CO2}, T)}{\sum_{i=1}^{ns} \rho_{s1} C_{P1}^s} \quad (8.24)$$

8.2 Discretización del modelo adimensional por etapas

Balances de masa para el gas

$$0 \approx -q_i^g C_{gi}^m + q_{i-1}^g C_{gi-1}^m + V_i Da_{Gr} r_g \quad (8.25)$$

Balances de masa para el sólido

$$V_i \frac{dC_{si}^m}{dt} \approx -q_i^s C_{si}^m + q_{i-1}^s C_{si-1}^m + V_i Da_s r_s \quad (8.26)$$

Balances de masa para los sólidos

$$V_i \frac{dC_{sj}^m}{dt} \approx -q_i^s C_{sj,i}^m + q_{i-1}^s C_{sj,i-1}^m + V_i Da_j r_j; \quad j=B, Char \quad (8.27)$$

Balances de masa para los gases

$$0 \approx -q_i^g C_{gj,i}^m + q_{i-1}^g C_{gj,i-1}^m + V_i Da_j r_j; \quad j = \gamma_{A1}, \gamma_{O2}, \gamma_{H2}, \gamma_{H2O}, \gamma_{A2} \quad (8.28)$$

Balances de masa no reactivos

$$0 \approx -q_i^g C_{gj,i}^m + q_{i-1}^g C_{gj,i-1}^m - \left\{ \begin{aligned} & \left[v_B^j C_{sBi}^m (q_i^s - q_i^g) + v_B^j C_{sBi-1}^m (q_{i-1}^s - q_{i-1}^g) \right] \\ & + \left[v_{Char}^j C_{sChar,i}^m (q_i^s - q_i^g) + v_{Char}^j C_{sChar,i-1}^m (q_{i-1}^s - q_{i-1}^g) \right] \end{aligned} \right\} \quad (8.29)$$

$j = C, H, O$

$$\gamma_{CO} = -0.7122\gamma_B - 2\gamma_{CO2} - 0.02\gamma_{CHAR} - 1.1\gamma_{AI} - \gamma_{H2O} + \gamma_O - 2\gamma_{O2}$$

$$\gamma_{CH4} = 0.1\gamma_{AI} - 0.0578\gamma_B + \gamma_C - 0.98\gamma_{CHAR} + \gamma_{CO2} + \gamma_{H2O} - \gamma_O + 2\gamma_{O2}$$

$$\gamma_{H2} = 2\gamma_O - 0.2516\gamma_B + 1.86\gamma_{CHAR} - 0.6\gamma_{AI} - 4\gamma_{O2} - 2\gamma_C - 2\gamma_{CO2} + 0.5\gamma_H - 3\gamma_{H2O}$$

Balace de energía

$$V_i \frac{d\tau_i}{dt_a} \approx \left(\frac{\sum_{j=1}^{ns} C_{si-1}^m C_{PAi-1}^s}{\sum_{i=1}^{ns} C_{si}^m C_{PAi}^s} \right) q_{i-1}^{H,C} (\tau_{i-1} - \tau_i) + \left[\frac{1}{Pe_R} \right] q_{r_{i-1} \rightarrow i}^H (\tau_{i-1}^4 - \tau_i^4) + \left[\frac{1}{Pe_R} \right] q_{r_{i+1} \rightarrow i}^H (\tau_{i+1}^4 - \tau_i^4) \\ + \left[\frac{1}{Pe_F} \right] q^{R,H} (\tau_{i-1} - \tau_i) + \left[\frac{1}{Pe_F} \right] q^{R,H} (\tau_{i+1} - \tau_i) - \left(\frac{V_i St_{sw} h_{wA}}{\sum_{i=1}^{ns} C_{si}^m C_{PAi}^s} \right) (\tau_i - \tau_w) + \left(\frac{V_i Q_R}{\sum_{i=1}^{ns} C_{si}^m C_{PAi}^s} \right) \quad (8.30)$$

Condiciones de frontera:

Condición de frontera en $Z=0$:

$$Z = 0; \quad \rho_s = \rho_{se}; \quad \rho_{g0} (T_{g0}) q_o^g = q_e^g \rho_{ge} (T_{ge}); \quad \rho_{s0} q_o^s = q_e^s \rho_{se} \quad (8.31) \text{ y } (8.32)$$

$$\frac{1}{Pe_f} k_{fa0}^{R,H} (\tau_0 - \tau_1) + \frac{1}{Pe_R} q_{r0 \rightarrow 1}^H [\tau_0^4 - \tau_1^4] = q_0^{H,C} (\tau_e - \tau_0) \left(\frac{C_{s0}^m C_{PA,0}^s}{C_{s1}^m C_{PA,1}^s} \right) \quad (8.33)$$

$$Z = L; \quad \rho_{sN+1} = \rho_{sN}; \quad \rho_{gN+1} (T_g) = \rho_{gN} (T_g); \quad (8.34) \text{ y } (8.35)$$

$$\frac{1}{Pe_f} q_1^{R,H} [\tau_{i+1} - \tau_i] + \frac{1}{Pe_R} q_{ri+1 \rightarrow 1}^H [\tau_{i+1}^4 - \tau_1^4] = \frac{Ah_\gamma}{\rho_{s1} C_{p1}^s} (\tau_{i+1} - \tau_a) \quad (8.36)$$

Sustituyendo las condiciones de frontera

Nodo $Z=0$

Balances de masa para el gas

$$0 \approx q_e^g C_{gi}^m - q_1^g C_{g1}^m + V_I Da_{Gr} r_g \quad (8.37)$$

Balances de masa para el sólido

$$V_I \frac{dC_{s1}^m}{dt} \approx q_e^s C_{se}^m - q_1^s C_{s1}^m + V_I Da_s r_s \quad (8.38)$$

Balances de masa para los sólidos

$$V_I \frac{dC_{sj}^m}{dt} \approx -q_e^s C_{sj,e}^m + q_I^s C_{sj,I}^m + V_I Da_j r_j; \quad j=B, \text{ Char} \quad (8.39)$$

Balances de masa para los gases

$$0 \approx -q_e^g C_{gj,e}^m + q_{i-1}^g C_{gj,i-1}^m + V_I Da_j r_j; \quad j = \gamma_{A1}, \gamma_{O_2}, \gamma_{H_2}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{A2} \quad (8.40)$$

Balances de masa no reactivos

$$0 \approx -q_e^g C_{gj,e}^m + q_I^g C_{gj,I}^m - \left\{ \begin{aligned} & \left[v_B^j C_{sBi}^m (q_e^s - q_e^g) + v_B^j C_{sBi-1}^m (q_I^s - q_I^g) \right] \\ & + \left[v_{Char}^j C_{sChar,i}^m (q_e^s - q_e^g) + v_{Char}^j C_{sChar,i-1}^m (q_I^s - q_I^g) \right] \end{aligned} \right\} \quad (8.41)$$

$j = C, H, O$

$$\gamma_{CO} = -0.7122\gamma_B - 2\gamma_{CO_2} - 0.02\gamma_{CHAR} - 1.1\gamma_{A1} - \gamma_{H_2O} + \gamma_O - 2\gamma_{O_2}$$

$$\gamma_{CH_4} = 0.1\gamma_{A1} - 0.0578\gamma_B + \gamma_C - 0.98\gamma_{CHAR} + \gamma_{CO_2} + \gamma_{H_2O} - \gamma_O + 2\gamma_{O_2}$$

$$\gamma_{H_2} = 2\gamma_O - 0.2516\gamma_B + 1.86\gamma_{CHAR} - 0.6\gamma_{A1} - 4\gamma_{O_2} - 2\gamma_C - 2\gamma_{CO_2} + 0.5\gamma_H - 3\gamma_{H_2O}$$

Balace de energía

$$V_I \frac{d\tau_1}{dt_a} \approx \left(\frac{\sum_{j=1}^{ns} C_{s0}^m C_{PAO}^s}{\sum_{i=1}^{ns} C_{s1}^m C_{PA,1}^s} \right) q_0^{H,C} (\tau_e - \tau_1) + \left[\frac{1}{Pe_R} \right] q r_{2 \rightarrow 1}^H (\tau_2^4 - \tau_1^4) + \left[\frac{1}{Pe_F} \right] q^{R,H} (\tau_2 - \tau_1) - \left(\frac{V_I St_{sw} h_{wA}}{\sum_{i=1}^{ns} C_{s1}^m C_{PA,1}^s} \right) (\tau_i - \tau_w) + \left(\frac{V_I Q_R}{\sum_{i=1}^{ns} C_{s1}^m C_{PA,1}^s} \right) \quad (8.42)$$

Para los nodos intermedios:

Balances de masa para el gas

$$0 \approx -q_i^g C_{gi}^m + q_{i-1}^g C_{gi-1}^m + V_i Da_{Gr} r_g \quad (8.43)$$

Balances de masa para el sólido

$$V_i \frac{dC_{si}^m}{dt} \approx -q_i^s C_{si}^m + q_{i-1}^s C_{si-1}^m + V_i Da_s r_s \quad (8.44)$$

Balances de masa para los sólidos

$$V_i \frac{dC_{sj}^m}{dt} \approx -q_i^s C_{sj,i}^m + q_{i-1}^s C_{sj,i-1}^m + V_i Da_j r_j; \quad j=B, \text{ Char} \quad (8.45)$$

Balances de masa para los gases

$$0 \approx -q_i^g C_{gj,i}^m + q_{i-1}^g C_{gj,i-1}^m + V_i Da_j r_j; \quad j = \gamma_{A1}, \gamma_{O_2}, \gamma_{H_2}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{A2} \quad (8.46)$$

Balances de masa no reactivos

$$\mathbf{0} \approx -q_i^g C_{gj,i}^m + q_{i-1}^g C_{gj,i-1}^m - \left\{ \begin{aligned} & \left[v_B^j C_{sBi}^m (q_i^s - q_i^g) + v_B^j C_{sBi-1}^m (q_{i-1}^s - q_{i-1}^g) \right] \\ & + \left[v_{Char}^j C_{sChar,i}^m (q_i^s - q_i^g) + v_{Char}^j C_{sChar,i-1}^m (q_{i-1}^s - q_{i-1}^g) \right] \end{aligned} \right\} \quad (8.47)$$

$j = C, H, O$

$$\gamma_{CO} = -0.7122\gamma_B - 2\gamma_{CO2} - 0.02\gamma_{CHAR} - 1.1\gamma_{AI} - \gamma_{H2O} + \gamma_O - 2\gamma_{O2}$$

$$\gamma_{CH4} = 0.1\gamma_{AI} - 0.0578\gamma_B + \gamma_C - 0.98\gamma_{CHAR} + \gamma_{CO2} + \gamma_{H2O} - \gamma_O + 2\gamma_{O2}$$

$$\gamma_{H2} = 2\gamma_O - 0.2516\gamma_B + 1.86\gamma_{CHAR} - 0.6\gamma_{AI} - 4\gamma_{O2} - 2\gamma_C - 2\gamma_{CO2} + 0.5\gamma_H - 3\gamma_{H2O}$$

Balance de energía

$$V_i \frac{d\tau_i}{dt_a} \approx \left(\frac{\sum_{j=1}^{ns} C_{si-1}^m C_{PAi-1}^s}{\sum_{i=1}^{ns} C_{si}^m C_{PAi}^s} \right) q_{i-1}^{H,C} (\tau_{i-1} - \tau_i) + \left[\frac{1}{Pe_R} \right] q_{i-1 \rightarrow i}^H (\tau_{i-1}^4 - \tau_i^4) + \left[\frac{1}{Pe_R} \right] q_{i+1 \rightarrow i}^H (\tau_{i+1}^4 - \tau_i^4) \\ + \left[\frac{1}{Pe_F} \right] q^{R,H} (\tau_{i-1} - \tau_i) + \left[\frac{1}{Pe_F} \right] q^{R,H} (\tau_{i+1} - \tau_i) - \left(\frac{V_i St_{sw} h_{wA}}{\sum_{i=1}^{ns} C_{si}^m C_{PAi}^s} \right) (\tau_i - \tau_w) + \left(\frac{V_i Q_R}{\sum_{i=1}^{ns} C_{si}^m C_{PAi}^s} \right) \quad (8.48)$$

Para nodo Z=L

Balances de masa para el gas

$$0 \approx q_{i-1}^g C_{gi-1}^m - q_{N+1}^g C_{gN+1}^m + V_i Da_{Gr} r_g \quad (8.49)$$

Balances de masa para el sólido

$$V_i \frac{dC_{si}^m}{dt} \approx q_{i-1}^s C_{si-1}^m - q_{N+1}^s C_{sN+1}^m + V_i Da_s r_s \quad (8.50)$$

Balances de masa para los sólidos

$$V_i \frac{dC_{sj}^m}{dt} \approx q_{i-1}^s C_{sj,i-1}^m - q_{N+1}^s C_{sj,N+1}^m + V_i Da_j r_j; \quad j=B, Char \quad (8.51)$$

Balances de masa para los gases

$$0 \approx q_{i-1}^g C_{gj,i-1}^m - q_{N+1}^g C_{gj,N+1}^m + V_i Da_j r_j; \quad j = \gamma_{AI}, \gamma_{O2}, \gamma_{H2}, \gamma_{H2O}, \gamma_{A2} \quad (8.52)$$

Balances de masa no reactivos

$$\mathbf{0} \approx q_{i-1}^g C_{gj,i-1}^m - q_{N+1}^g C_{gj,N+1}^m - \left\{ \begin{aligned} & \left[v_B^j C_{sBi}^m (q_{N+1}^s - q_{N+1}^g) + v_B^j C_{sBi-1}^m (q_{i-1}^s - q_{i-1}^g) \right] \\ & + \left[v_{Char}^j C_{sChar,i}^m (q_{N+1}^s - q_{N+1}^g) + v_{Char}^j C_{sChar,i-1}^m (q_{i-1}^s - q_{i-1}^g) \right] \end{aligned} \right\} \quad (8.53)$$

$j = C, H, O$

$$\gamma_{CO} = -0.7122\gamma_B - 2\gamma_{CO2} - 0.02\gamma_{CHAR} - 1.1\gamma_{AI} - \gamma_{H2O} + \gamma_O - 2\gamma_{O2}$$

$$\gamma_{CH4} = 0.1\gamma_{AI} - 0.0578\gamma_B + \gamma_C - 0.98\gamma_{CHAR} + \gamma_{CO2} + \gamma_{H2O} - \gamma_O + 2\gamma_{O2}$$

$$\gamma_{H2} = 2\gamma_O - 0.2516\gamma_B + 1.86\gamma_{CHAR} - 0.6\gamma_{AI} - 4\gamma_{O2} - 2\gamma_C - 2\gamma_{CO2} + 0.5\gamma_H - 3\gamma_{H2O}$$

Balance de energía

$$\begin{aligned}
 V_i \frac{d\tau_i}{dt_a} \approx & \left(\frac{\sum_{j=1}^{ns} C_{si-1}^m C_{PAi-1}^s}{\sum_{i=1}^{ns} C_{si}^m C_{PAi}^s} \right) q_{i-1}^{H,C} (\tau_{i-1} - \tau_i) + \left[\frac{1}{Pe_R} \right] q_{i-1 \rightarrow i}^R (\tau_{i-1}^4 - \tau_i^4) + \left[\frac{1}{Pe_R} \right] q_{i+1 \rightarrow i}^R (\tau_{i+1}^4 - \tau_i^4) \\
 & + \left[\frac{1}{Pe_F} \right] q^{R,H} (\tau_{i-1} - \tau_i) + \left[\frac{1}{Pe_F} \right] q^{R,H} (\tau_{i+1} - \tau_i) - \left(\frac{V_i St_{sw} h_{wA}}{\sum_{i=1}^{ns} C_{si}^m C_{PAi}^s} \right) (\tau_i - \tau_w) + \left(\frac{V_i Q_R}{\sum_{i=1}^{ns} C_{si}^m C_{PAi}^s} \right) \quad (8.54)
 \end{aligned}$$

9. VALIDACIÓN DEL MODELO FRENTE A DATOS EXPERIMENTALES

En este capítulo, se lleva a cabo la validación básica de parámetros del modelo adimensional por etapas simplificado obtenido al aplicar los aspectos de modelado fundamental propuestos en la presente tesis, para ello se elige como caso de estudio un reactor de escala piloto de gasificación de cascarilla de arroz (Manurung y Beenackers, 1993), analizado previamente con resolutores de EDPS ((Di Blasi, 2000), (Rogel, 2007)) y (Roguel y Aguillón, 2006) y con modelo por etapas (Badillo et al, 2018b). Este caso de estudio se seleccionó por la riqueza de datos experimentales en estado estacionario de interés (conjunto de 11 mediciones axiales de temperatura, concentración H₂,CO Y CO₂ y carbonizado) y a que ya se cuenta con un modelo por etapas calibrado en un estudio previo (Badillo et al, 2018a) en dicho trabajo se encontró que el reactor es biestable de acuerdo a modelo de alto orden (resolvidor de EDPs) y que un modelo de 20 a 30 etapas (60 a 90 EDOs) describe dicho comportamiento global no lineal y cuantitativamente el comportamiento experimental de estado estacionario con error similar al de modelos previos de alto orden (diferencias finitas con mallas de 250 a 700 nodos/etapas o 2000 a 7000 EDOs).

En el presente estudio estos resultados se toman como punto de partida para abordar aspectos fundamentales de modelado y aplicar las estrategias de simplificación resultantes a la metodología de modelado por etapas eficiente y confiable de Badillo et al. (2013, 2018a). En la Figura 7, se presenta el esquema del reactor de gasificación de corriente descendente de núcleo abierto tomado de Manurung y Beenackers (1993), en donde utilizan como biomasa la cascara de arroz y como agente oxidante, aire. Además en la Tabla 13 se muestran las condiciones de operación tomadas del mismo artículo y que fueron utilizadas para poder validar el modelo.

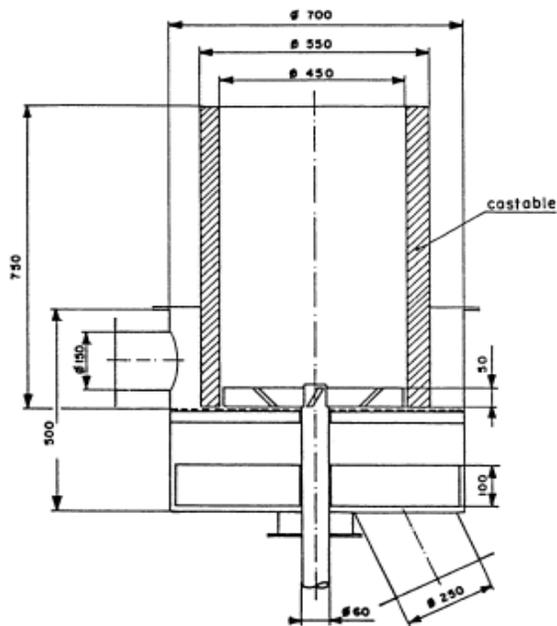


Figura 7 .Esquema del reactor estratificado con dimensiones

(Manurung y Beenackers 1993)

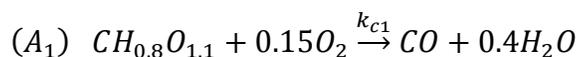
Tabla 13. Condiciones de operación y dimensiones del reactor

Propiedad (unidades)	
Temperatura de los flujos entrantes (K)	$T_{g0} = T_{s0} = 298$
Temperatura a la salida del gas (K)	$T_g = 1223$
Presión de operación (atm)	$P_0 = 1$
Rango de flujo de gas de síntesis (m ³ /h)	12-40
Consumo de biomasa (cascara de arroz) (kg/h)	10-25
Flujo volumétrico de aire (m ³ /h)	22.48
Flujo másico de combustible (kg/h)	19.10
Densidad de la Biomasa entrante (kg/m ³)	$\rho_{s0} = \rho_{g0} = 100$
Porosidad	$\varepsilon = 0.5$
Tamaño de partícula inicial (m)	0.5-1.5
Contenido de ceniza	$X_{ash} = 0.105$
Tamaño de partícula (in)	0.5-1.5
Proporción de carbono fijo y volátiles	>0.25
Humedad máxima de la biomasa	11.5-12.5%
Rango de potencia de salida (kW)	2-10
Altura de la cama (cm)	50
Flujo de calor máximo del gas, (BTU/hr)	168993

Además es importante resaltar que se hizo un reajuste en las moléculas y pesos moleculares de biomasa, alquitrán y carbonizado, como se muestra en la siguiente Tabla:

	Biomasa	PM	Alquitranes	PM	Carbonizado	PM
Original de Di Blasi (2000)	$C_{0.77}H_{0.893145}O_{0.509049}$	18.28	$CH_{1.522}O_{0.0228}$	13.89	$CH_{0.2526}O_{0.0237}$	12.6318
En este trabajo	$C_{0.77}H_{0.7344}O_{0.7122}$	21.37	$CH_{0.8}O_{1.1}$	30.4	$CH_{0.2}O_{0.02}$	12.52

Por otra parte, se modificó la estequiometría de la reacción de combustión de alquitrán. Dado que se modificó la molécula de alquitrán.



Posteriormente se calibró cinética de pirólisis secundaria y/o combustión de alquitrán primaria teniendo en cuenta que dichas reacciones están en paralelo entre ellas y en serie con pirólisis primaria, como se muestra en la siguiente tabla:

Y por último se modificaron los siguientes parámetros cinéticos:

	Pirólisis primaria	Pirólisis Secundaria	Combustión de Carbonizado	Gasificación con CO2	Gasificación con H2O	$\Delta H_{cs} \left(\frac{kJ}{Kmol} \right)$
Original de Di Blasi (2000)	$E_{p1} \left(\frac{KJ}{mol} \right) = 105$	$E_{p2} \left(\frac{KJ}{mol} \right) = 107$	$E_{c5} \left(\frac{KJ}{mol} \right) = 160.4;$ $A_{c5} \left(\frac{1}{s} \right) = 9200$	$E_{g1} \left(\frac{KJ}{mol} \right) = 218$	$E_{g3} \left(\frac{KJ}{mol} \right) = 218$	-3.9×10^6
En este trabajo	$E_{p1} \left(\frac{KJ}{mol} \right) = 63$	$E_{p2} \left(\frac{KJ}{mol} \right) = 133.75$	$E_{c5} \left(\frac{KJ}{mol} \right) = 232.58;$ $A_{c5} \left(\frac{1}{s} \right) = 5.67 \times 10^9$	$E_{g1} \left(\frac{KJ}{mol} \right) = 213.64$	$E_{g3} \left(\frac{KJ}{mol} \right) = 207.1$	-71.99×10^4

Y partir de estos cambios de moléculas, pesos moléculas y parámetros cinéticos, del esquema cinético de Di Blasi (2000), fue posible describir los datos experimentales que reporta Di Blasi (2008) de alquitranes a la salida del reactor, lo cual Di Blasi no tiene reportado hasta el momento.

A continuación, se presentan los diagramas de paridad para el modelo descrito en el capítulo 5, estos diagramas se utilizan para hacer una comparación entre los datos experimentales y lo obtenido por el modelo, en donde la línea continua negra representa los datos experimentales para cada una de las variables (CO, CO₂, H₂, CHAR), las líneas rojas discontinuas representan una incertidumbre del 10% de los datos experimentales y los puntos que se muestran son los valores que se obtuvieron a partir de la solución numérica del modelo. Además para la temperatura se presentan en una línea roja continua los datos experimentales con sus respectivas bandas de incertidumbres y los cuadros negros representan lo obtenido con el modelo.

Por lo tanto, en la Figura 8 se muestra el diagrama de paridad para la temperatura y se puede observar que la incertidumbre no es constante para todos los datos experimentales, ya que los termopares se encuentran en diferentes posiciones del reactor y la incertidumbre no es la misma para cada uno de los valores experimentales. Además es posible ver que existen tres valores que el modelo no puede representar de manera adecuada, ya que están muy alejadas de las bandas de incertidumbre experimental, pero aun así es posible considerar que el modelo es adecuado para describir los valores experimentales.

Por otro lado, en la Figura 9 se muestra el diagrama de paridad para el CO₂ y es posible notar que existe una incertidumbre mayor al 10% de error entre los datos experimentales y el modelo, para algunos valores. Esto nos da un indicio de que es necesario revisar los parámetros cinéticos y hacer una estimación de los mismos para reducir el error del modelo.

Además, en las Figuras 10,11 y 12 se muestran los diagramas de paridad para el Char, el CO e H₂ que al parecer son los que presentan una menor desviación del modelo frente a los datos experimentales, ya que solo tienen 1 o 2 puntos fuera de la banda de incertidumbre de los experimentales y los otros valores se encuentran dentro de esta banda, por lo tanto el modelo representa de manera adecuada los valores experimentales.

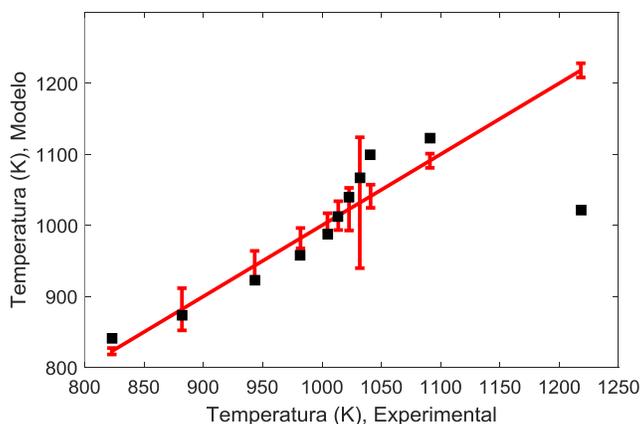


Figura 8. Diagrama de paridad que compara los datos experimentales de temperatura contra los valores de

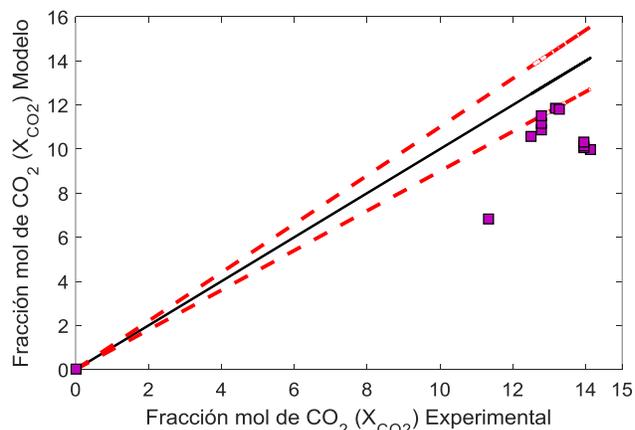


Figura 9. Diagrama de paridad que compara los datos experimentales de CO₂ contra los valores obtenidos

temperatura obtenido con el modelo

con el modelo

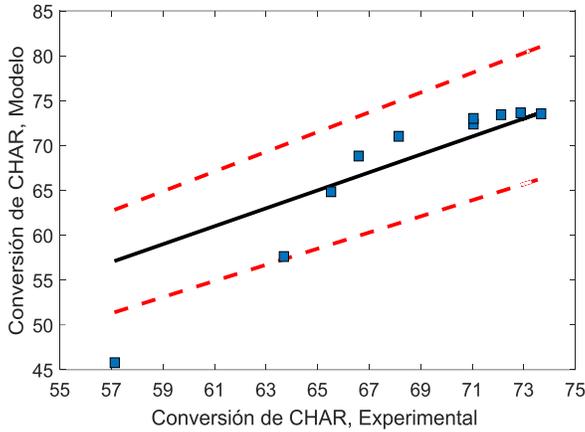


Figura 10. Diagrama de paridad que compara los datos experimentales de Char contra los valores obtenidos con el modelo

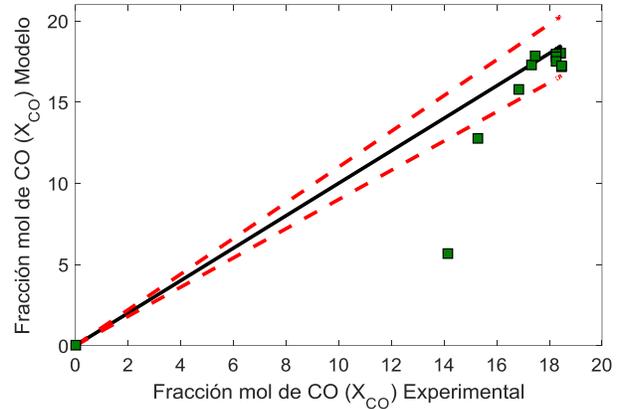


Figura 11. Diagrama de paridad que compara los datos experimentales de CO contra los valores obtenidos con el modelo

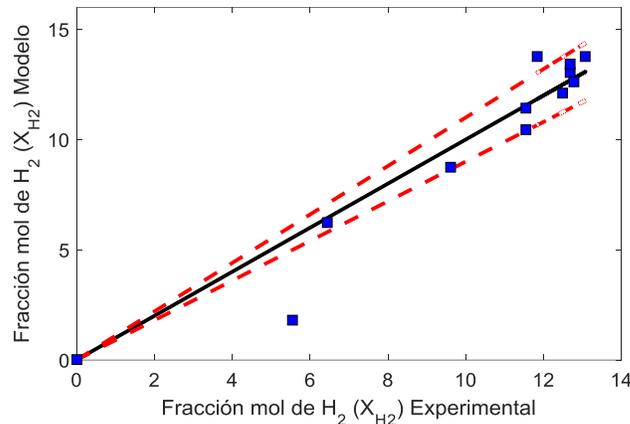


Figura 12. Diagrama de paridad que compara los datos experimentales de H2 contra los valores obtenidos con el modelo

Por otro lado, en la Figura 13 se muestra el perfil de temperatura axial del reactor de gasificación frente a los datos experimentales. Los puntos rojos representan los datos experimentales, con sus respectivas bandas de incertidumbre y la línea continua negra representa lo que se obtuvo con el modelo. Se muestra que después de los 25 cm del reactor, lo que se obtuvo con el modelo se encuentra dentro de la banda de incertidumbre, por lo tanto, el modelo ajusta adecuadamente a los datos experimentales. Sin embargo, si se observa el perfil de temperatura la entrada del reactor es posible ver que las mayores desviaciones del modelo contra los datos experimentales se encuentran en esta zona. Esto

puede ser atribuido a que en esta zona es donde se llevan a cabo las reacciones de pirólisis y estas reacción suelen ser muy exotérmicas y los parámetros cinéticos llegan a presentar bastante incertidumbre y por lo tanto el modelo sobreestima el perfil de temperatura e incluso llega a salir de la banda de incertidumbre. Pero aun así se considera que el modelo es aceptable y que representa de manera adecuada a los datos experimentales.

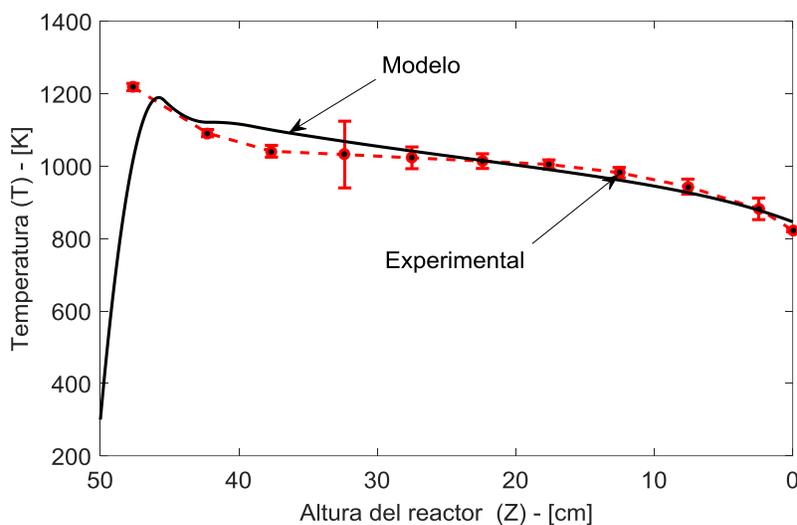


Figura 13. Perfil de temperatura axial

Por otro lado, en la Figura 14, se muestra el perfil axial de CO_2 frente a los datos experimentales, los puntos negros representan los datos experimentales y las líneas discontinuas rojas el error experimental del 10%. Además, se muestra una línea continua morada, que representa lo que se obtuvo numéricamente al resolver el modelo. Es posible ver que la mayor desviación entre el modelo y los datos experimentales se encuentra a la entrada del reactor, ya que el modelo se encuentra por debajo de los datos experimentales y los representa de manera adecuada. Esto puede deberse a que las reacciones que favorecen el incremento de CO_2 , son las reacciones de combustión las cuales se llevan aproximadamente de la mitad del reactor en adelante, es por eso que en esa zona se ve favorecida la producción de CO_2 y el modelo puede representarlo de manera adecuada. Por otro lado, se propone revisar los parámetros cinéticos de las reacciones de pirólisis, ya que son las que presentan una mayor desviación al momento de representar el modelo.

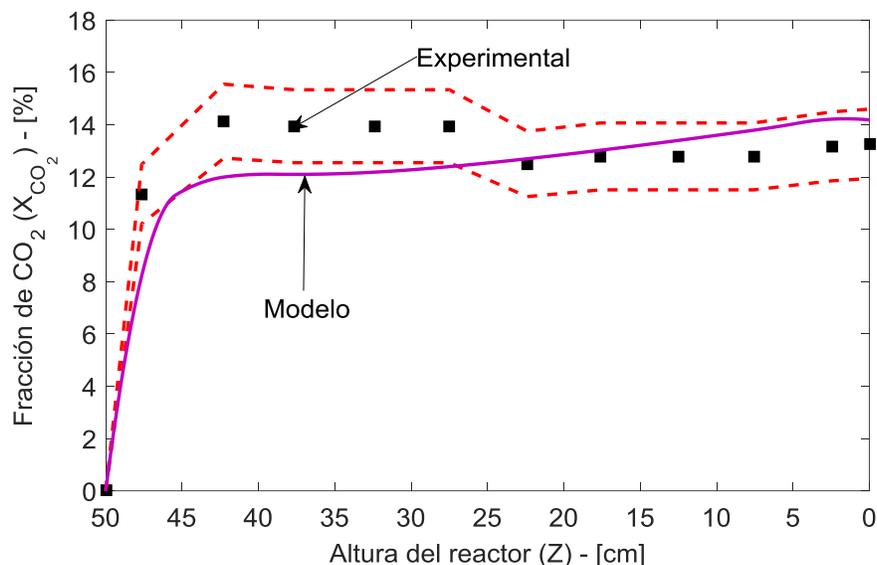


Figura 14. Perfil axial de CO2

Así mismo en la Figura 15, se muestra el perfil axial de CO e H2, los puntos negros representan los datos experimentales y las líneas discontinuas rojas el error experimental del 10%. En la Figura 15, se muestra una línea continua verde que representa el perfil axial de CO obtenido con el modelo y la línea continua azul el perfil axial para el H2. Es posible observar que existe una menor desviación del modelo frente a los datos experimentales, en comparación con los otros perfiles mostrados anteriormente. Por otro lado, es importante considerar que, si dividimos la longitud del reactor en tres zonas, (zona 1 de 50 a 45 cm, zona 2 de 45 a 20 cm y la zona 3 de 20 a 0 cm), es posible hacer un análisis por zonas y ver en donde están dominando cada una de las reacciones químicas. En la zona 1, es donde se llevan a cabo las reacciones de pirólisis, como se vio anteriormente estas reacciones son muy rápidas y casi no producen CO y H2. En la zona 2 se llevan a cabo las reacciones de combustión, de reformado y la reacción de WGS, que son igual que las anteriores bastante rápidas, pero son las que producen los mayores porcentajes de CO y H2. En la zona 3, se llevan a cabo las reacciones de gasificación y combustión del carbonizado, estas reacciones consumen un porcentaje de CO y H2, para poderse llevar a cabo y esto hace que disminuya el porcentaje de estos gases a la salida del reactor de gasificación. Entonces podemos observar que para la zona 2 la concentración de CO y H2, se encuentra dentro del error experimental y presenta el mejor ajuste del modelo frente a los datos experimentales.

Por otro lado, para la zona 1 es posible ver que el CO y H2 presentan la mayor desviación de los datos experimentales y la zona 3 el CO se encuentra dentro de las bandas de error, pero el H2 se encuentra fuera de las bandas de error, pero en general es posible decir que se obtuvo una buena representación de los datos experimentales frente al modelo.

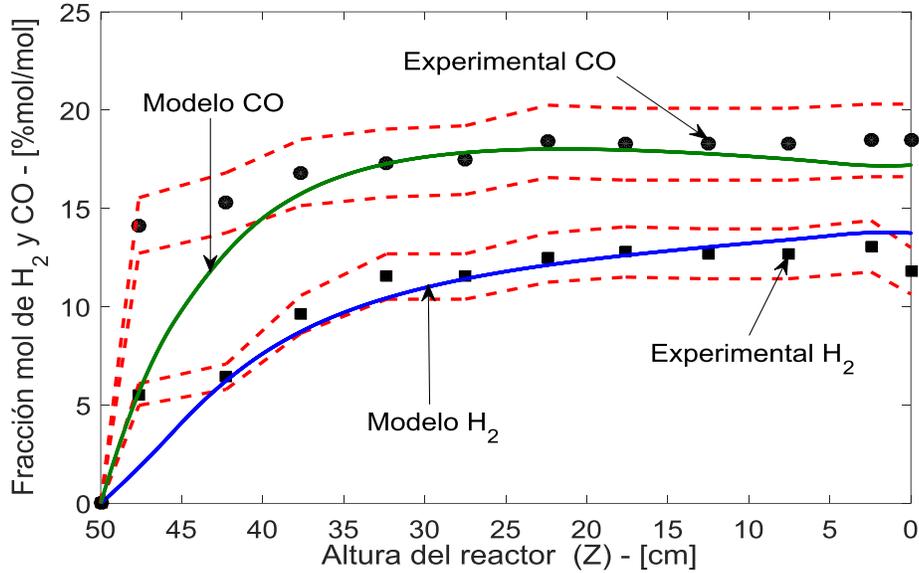


Figura 15. Perfil axial de CO y H₂

Así mismo en la Figura 16, se muestra el perfil axial de CHAR, los puntos negros representan los datos experimentales y las líneas discontinuas rojas el error experimental del 10%. En esta Figura es posible observar que el modelo representa de manera adecuada a los valores experimentales y que se encuentra dentro del error del 10%, excepto por dos puntos que están localizados a la entrada del reactor, esto posiblemente se deba a que en esta zona gobiernan las reacciones de pirólisis y que estas reacciones cuentan como anteriormente hemos visto con una incertidumbre mayor del 10%, en los parámetros cinéticos y sea necesario volver a calcular estos parámetros para que el modelo pueda representar de una mejor manera a los datos experimentales.

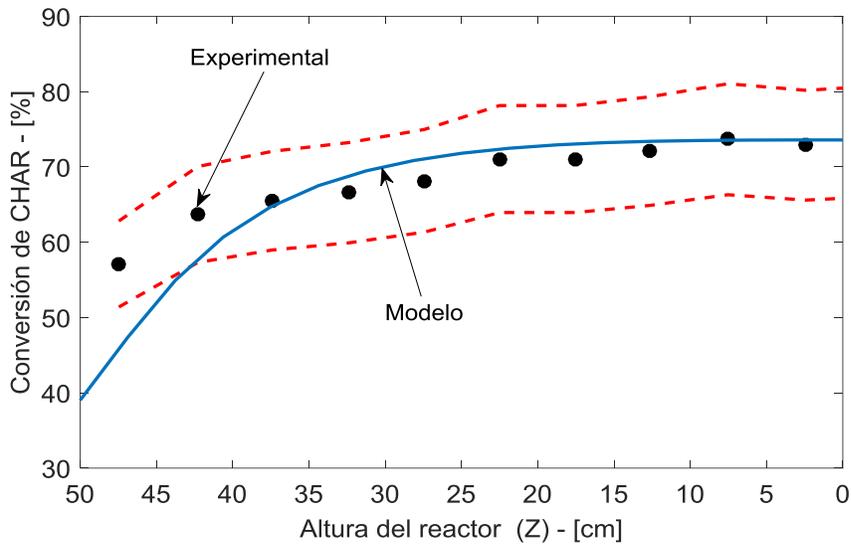


Figura 16. Perfil axial de Char

Finalmente, en las Figuras 17 se muestra el perfil axial de la fracción molar de alquitranes obtenido con el modelo y debido a que no se tienen datos experimentales de todo el perfil

no fue posible compararlo, sin embargo en Di Blasi (2008), hace una recopilación de diferentes trabajos y menciona que se obtienen datos experimentales a la salida del reactor entre un 1-5 % de alquitranes, como se muestra en la Figura 17, el valor obtenido en este trabajo se encuentra dentro del rango que se encontró en la literatura, por lo tanto es posible validar de forma preliminar el modelo para los alquitranes.

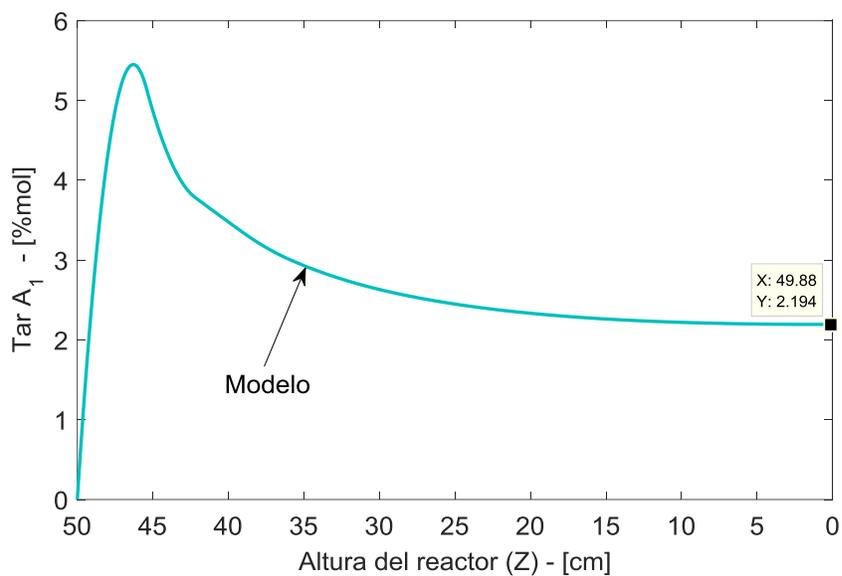


Figura 17. Perfil axial de alquitrán primario

10. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

Incorporar un enfoque de ingeniería química con énfasis en aspectos fundamentales de cinética química, estequiometría y transporte, ayuda a obtener un modelo simple para entendimiento y descripción del comportamiento experimental del proceso. Respecto a la cinética química, se encontró que, a partir de la metodología propuesta, es posible obtener de manera sistemática, simple y con sentido químico, un conjunto de balances globales de masa que reflejan de manera clara el principio de conservación de materia: todo el carbono, oxígeno e hidrógeno atómicos se conservan, solo se combinan de diferentes maneras (moléculas). Sin embargo, el método propuesto por Badillo et al. (2013) para la transformación ($T_2 = L_n^T$) de la parte reactiva de los pseudocomponentes tiene una ventaja sobre el método que se propone en este trabajo (matriz identidad rectangular), ya que los pseudocomponentes reactivos solo dependen de una reacción independiente, por lo tanto, son más simples. Además, se logró obtener 3 balances globales de carbón, hidrogeno y oxigeno (sin termino de reacción) y 6 balances de materia con reacción química.

Además, se cuantificaron 20 tiempos característicos y 17 números adimensionales del modelo en EDPs. Dentro de estos tiempos característicos se encontró que se pueden clasificar en tres diferentes escalas de tiempo, la escala rápida (3.09×10^{-3} a 0.143 s) intermedia (0.167 a 27.399 s) y lenta (2.146×10^3 a 6.81×10^5 s). Además, dentro de la escala rápida se pueden observar los tiempos de las reacciones de pirólisis primaria, reacciones de combustión de CO, H₂, alquitrán, CH₄ y combustión de carbonizado, además del tiempo de transferencia de calor entre las fases. Dentro de la escala intermedia se pueden encontrar los tiempos de la reacción de WGS, pirólisis secundaria, reacciones heterogéneas de gasificación con H₂O y CO₂. Y tiempos de convección másica del gas, transferencia de calor entre las fases y de transferencia de calor entre el gas y la pared. Por último, en la escala lenta y dominante, es posible encontrar el tiempo para la reacción de gasificación con H₂, los tiempos dispersivos de calor del gas y sólido, transferencia de calor entre el sólido y la pared y el tiempo convectivo del sólido. Y a partir de obtener los diferentes tiempos característicos es posible determinar los números adimensionales, los cuales están representados por los números de Damköler, Peclet y Stanton. Con esto fue posible ratificar las hipótesis de estado cuasi estacionario para las componentes en fase gas y equilibrio térmico entre las fases, previamente hechas por Badillo et al, (2018b) y debido a que las velocidades de las reacciones de combustión de carbonizado, pirólisis primaria y gasificación son muy rápidas, se sugiere suponer que ocurren a velocidad infinita y considerar el efecto de esta suposición *cuasi-estacionaria* en modelo.

Además, al ratificar las hipótesis hechas de estado cuasi estacionario y equilibrio térmico, es posible decir que las temperaturas son aproximadamente las mismas, por lo tanto es posible plantear un solo balance de energía y esto hace que el modelo se simplifique en terminos de tiempos característicos, dado que se eliminan los tiempos de dispersión del sólido y del gas y solo existe un termino de dispersión de calor, además tambien se elimina el tiempo de transferencia de calor entre las fases.

Por otro lado, a partir de validar la conjetura hecha por el Dr. Álvarez, en donde indica que la conductividad térmica efectiva puede ser representada por dos contribuciones (resistencias térmicas en paralelo): (i) conductividad térmica de tipo Fourier y (ii) conductividad radiativa tipo Stefan-Boltzmann o de difusión térmica radiativa con dependencia cúbica de la temperatura. Entonces al incorporar el término conductivo-radiativo al balance de energía simplificado, obtenido anteriormente, se agregan dos tiempos de transferencia de calor dispersivos, uno conductivo y otro radiativo. Esto hace que el modelo adimensional al final cuente con 18 tiempos característicos y 15 números adimensionales. Los cuales se pueden clasificar en tres diferentes escalas de tiempo, la escala rápida (3.09×10^{-3} a 0.143), intermedia (0.167 a 27.399) y lenta (3.180×10^3 a 1.45×10^6). La única escala que tuvo cambios, fue la escala lenta y dominante, ya que se incorporan los tiempos de radiación y conducción de calor. Posteriormente se discretizó modelo en EDPs mediante diferencias finitas obteniendo el modelo de CSTRs interconectados con retromezclado con mecanismo de transporte radiativo simplificado.

Finalmente se llevo a cabo la validación del modelo frente a los datos experimentales tomados de Manurung y Beenackers (1993), se selecciono este caso de estudio debido a la riqueza de datos experimentales en estado estacionario de interés y además que contaba con 11 mediciones axiales de temperatura, concentración H₂, CO, CO₂ y carbonizado. Además, el modelo se validó con un programa previamente hecho por el Dr. Badillo Hernández, en el cual se le hicieron algunas modificaciones, ya que ese programa contenía un modelo por etapas calibrado en un estudio previo (Badillo et al., 2018a). Con lo anterior, se encontró que un modelo de 15 CSTRs simplificado representa de manera adecuada los perfiles de temperatura, conversión de CO, H₂, carbonizado y alquitrán con una exactitud similar a la de estudios previos (Bryden y Ragland, 1996; Hobbs et al 1993; Souza, 2004; Badillo et al , 2018, Pérez, 2009; Radulovic et al, 1995) con modelos más detallados. En particular, el valor de salida de concentración de alquitrán obtenido fue de 2 % mol, el cual es una predicción adecuada dentro del rango reportado (1-5%) en estudios similares (Badillo et al, 2009; Di Blasi 2000, 2008, Di Blasi y Branca 2013; Antal, 1985 y Pérez, 2009)

Trabajo Futuro

Como primer punto es necesario destacar que los esquemas cinéticos que se utilicen en este trabajo o posteriores cumplan con un principio básico y es el de conservación de materia, ya que como se observó anteriormente aún existen esquemas cinéticos que no cumplen con la conservación de masa.

Posteriormente teniendo en cuenta que el esquema cinético es el adecuado (que se conserve la materia y que no cuente con isómeros), se propone utilizar un esquema más complejo de los que se mostró en este trabajo, por ejemplo: el esquema cinético de Pérez, (2009) el cual cuenta con 9 componentes y 14 reacciones químicas, dentro de las cuales considera pirólisis primaria, reacciones de combustión, gasificación y reacciones de reformado de alquitranes y metano, pero no toma en cuenta la reacción de pirólisis secundaria y considera que existe un solo tipo de alquitrán, el cual está compuesto por la siguiente molécula: ($C_6H_{6.2}O_{0.2}$).

Además el esquema cinético usado en este trabajo, tenía limitaciones en cuestión de que el balance estequiométrico de la reacción de pirólisis secundaria no estaba bien balanceado y el alquitrán tampoco está bien caracterizado, como se muestra en Pérez (2009).

Por otra parte, partiendo de la calibración de estequiometría y de los parámetros cinéticos ajustados, es posible tomarlos como punto de partida para realizar experimentos que permitan mejorar la estimación de los parámetros cinéticos de reacciones de alquitrán. Además es necesario obtener datos experimentales más precisos de las concentraciones a la salida de los alquitrán para poder hacer la validación del modelo. Adicionalmente, sería interesante hacer el cálculo del poder calorífico y el rendimiento del gas de síntesis con y sin alquitrán, para hacer una comparación de cuánto es lo que se enriquece el gas de síntesis.

Además podrían hacerse simplificaciones adicionales en el modelo, dado que los tiempos característicos de las reacciones heterogéneas, específicamente las reacciones de pirólisis primaria, combustión de carbonizado, gasificación con agua y dióxido de carbono, son muy rápidas en comparación a las reacciones homogéneas en fase gas. Debido a esto es posible suponer que ocurren a velocidad infinita y considerar el efecto de esta suposición *cuasi-estacionaria* en modelo y simplificarlo aún más.

REFERENCIAS

- Aerts, P. Ragland, K. (1991). Pressurized downdraft combustion of woodchips. En E. S. combustion.
- Anda, J. (1986). Transferencia de calor debida a fenómenos combinados de convección, conducción y radiación" Universidad Autonoma Metropolitana-Iztapalapa.
- Antal, M. (1985). Biomass pyrolysis: a review of the literature. Part II—lignocellulose pyrolysis". In: Boer KW, Duffie JA. Advances in solar energy, vol. 2. Boulder, CO: American Solar Energy, 175-255.
- Álvarez, J. (1979). Morphology in H₂ oxidation on Pt. In Tesis Maestria. Universidad de Minesota, Depto de Ing. Química.
- Álvarez, J. (2017). Conjetura sobre la representacion de la conductividad térmica efectiva del modelado por etapas del gasificador con trsnporte de calor mayoritariamente radiativo. En comunicación personal y notas por escrito.
- Aris, R. (1965). Introduction to the analyses of chemical reactors. Pretince-Hall New Jersey.
- Babu, B. y Sheth, P. (2005) Modelling and simulation of reduction zone of downdraft biomass gasifier: Effect of char reactivity factor, Energy Conversion and Management 47, 2602-2611.
- Badillo, U. (2009). Modelado oientado al control de gasificadores. Tesis de Maestría Instituto de Ingeniería. Universidad Nacional Autonoma de Mexico, Ingenieria Electrica. Ciudad de Mexico.
- Badillo, U. (2014). Modelado, observación y control de reactores de gasificación. Tesis de Doctorado Instituto de Ingeniería. Universidad Nacional Autónoma de México, Ingeniería Electrica. Ciudad de México,
- Badillo, U. Álvarez-Icaza,L. y Álvarez, J. (2013). Model design of a class of moving-bed tubular gasification reactors. 674-685. Ciudad de Mexico: Chemical Engineering Science.
- Badillo,U. Álvarez-Icaza,L. y Álvarez, J. (2018a) . Modelling the nonlinear dynamics of tubular gasification reactors. Sometido en julio 2018 a Computers and Chemical Engineering.
- Badillo, U. Nájera, I. Álvarez-Icaza,L. y Álvarez, J. (2017). State profile estimation in a biomass gasification tubular reactor . IFAC-PapersOnLine,50.
- Badillo, U. Santamaria,L. Álvarez, J. Álvarez-Icaza,L. (2018b). On-line identification of the heat Pecllet number in a gasification reactor. IFAC-PapersOnLine.
- Barrio, M. (2002). Experimental investigations of small-scale gasifications of woody biomass. PhD Thesis. Norwegian University of Science and Technology, Norway.
- Basu, P. (1999). Combustion of coal in a circulanting fluifized-bed boilers: a review. Chemical Engineering Sciencie 54,5547-5557.
- Castello, A. (2014). Diseño de un Reactor continuo de Gasificación de Biomasa. Santiago de Chile
- Bryden, K. Ragland, K. y Rutland, C. (2002), Modelling thermally thick pyrolysis of wood, Biomass and Bioenergy 22, 41-53.
- Bryden K, Ragland, K. (1996). Numerical modeling of a deep, fixed -bed combustor . Energy Fuel , 269-75.

- Canales, L. A. (2013). Reducción de orden en modelos para reactores de gasificación. Tesis de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, Ingeniería eléctrica, Ciudad de México.
- Deans, H. Lapidus, L. (1960). A computational Model for predicting and correlating the behavior of fixed-bed reactors, *A.I.Ch.E. Journal*. 6, 656-663.
- Devi, L. Ptasinski, K. Janssen F. (2003). A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes. *Biomass and Bioenergy*, 24, 125-140.
- De Wasch, A. Froment, G. (1971). A two dimensional heterogeneous model for fixed bed catalytic reactors, *Chemical Engineering Science*.
- De Wash, A. (1972). Heat transfer in packed beds. *Chemical Engineering Science*.
- Di Blasi, C. Branca, C. (2013). Modeling a stratified downdraft wood gasifier with primary and secondary air entry. *ELSEVIER*(104), 847-860.
- Di Blasi, C. (2000). Dynamics behavior of stratified downdraft gasifiers. *Chem Eng SCI* (44), 2931.
- Di Blasi, C. (2004). Modeling Wood Gasification in a Countercurrent Fixed-Bed Reactor. *Environmental and energy engineering*, 2306-2319.
- Di Blasi, C. (2008). Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34, 47-90.
- Dogru, M. (2013). Experimental results of olive pits gasification on a fixed bed downdraft gasifier system. *International Journal of Green Energy*, 348-361.
- Milne, T. Evans, R. (1998). Biomass gasifier "Tars": Their nature, formation and conversion. National Renewable Energy Laboratory.
- Faaij, A. Van Ree, R. Waldheim, L. Olsson, E. Oudhuis, A. Van Wijk, A. Daey-Ouwens, C. Turkerburg, W. (1997). Gasification of biomass wastes and residues for electricity production. *Biomass and Bioenergy*, 12, 387-407.
- Feinberg, M. (1977). Mathematical aspects of mass action kinetics. Chapter 1 in *Chemical reactor theory a review*. Leon Lapidus and Neal R. Amundson.
- García, H. (2011). Modelación de la gasificación de biomasa en un reactor de lecho fijo. Tesis de maestría. Universidad Nacional de Colombia, Ingeniería Mecánica, Bogotá Colombia.
- Giltrap, D. McKibbin, R. y Barnes, G. (2003). A steady state model of gas-char reactions in a downdraft biomass gasifier. *Solar Energy* 74, 85-91.
- Gobel, B. Henriksen, U. Jensen, T. Qvale, B. Houbak, N. (2007). The development of a computer model for fixed gasifier and its use for optimization and control. *Bioresource Technology*, 2043-2052.
- Golman, J. Xieu, D. Oko, A. Milne, R. Essenhigh, R.. (1984). A comparison of predictions and experiment in the gasification of anthracite in air and oxygen-enriched/steam mixtures *Proceedings of the 20th International Symposium on Combustion*, The Combustion Institute. Pittsburg, 1365.
- Gupta, A. Thodos, G. (1963). Direct analogy between mass and heat transfer to beds of spheres. *AIChE Journal*.
- Gronli, M. (1996). A Theoretical and experimental study of the thermal degradation of biomass. Tesis de doctorado. La Universidad de science y technology de Noriega.

- Hagge, M. y Bryden, K. (2002). Modelling the impact of shrinkage on the pyrolysis of dry biomass. *Chemical Engineering Science* 57, 2811-2823.
- Hobbs, M. Radulovic, P. y Smoot, L. (1993). Combustion and gasification of coals in fixed-beds. *Progress in Energy and Combustion Science* 19, 505-586.
- Hobbs, M. Radulovic, P. y Smoot, L. (1992). Modeling fixed-bed coal gasifiers. *AIChE Journal*, 38, 681-702.
- Koufopoulos, C. Papayannakos, N. Mashio, G. Lucchesi, A. (1991). Modeling of the pyrolysis of biomass particles. studies on kinetics, thermal and heat transfer effects. *Canadian Journal of Chemical Engineering*.
- Lasa, H. Salas, E. Mazumder, J. Lucky, R. (2011). *Catalytic Steam Gasification of Biomass: Catalysts, Thermodynamics*. London, Ontario, Canada: Chemical Reactor Engineering Centre, The University of Western Ontario. 111, 5404-5433.
- Levenspiel, O. (1999). *Chemical Reaction Engineering*. John Wiley and Sons.
- Levenspiel, O. (2004). *Ingeniería de las reacciones químicas*. Limusa Wiley.
- Lindstedt, P. (1998). Modeling of the chemical complexities of flames. Twenty-seventh Symposium (International) on Combustion/the Combustion Institute. 269-285.
- Maniatis K, Beenackers A. (2000). Tar Protocols. IEA Bioenergy Gasification Task. *Biomass and Bioenergy*, 1-4.
- Manurung, R. Beenackers, A. (1993). Modeling and Simulation of an open core downdraft moving bed rice husk gasifier. *Advances in thermochemical biomass conversion*, 288-309.
- Milligan, J. (1994). *Downdraft gasification of biomass*, PhD Thesis. University of Aston in Birmingham, *AIChE Journal*, 888-895.
- Nájera, I. (1992). *Modelado y control de una clase de reactores tubulares exotérmicos*. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana unidad Iztapalapa, Ingeniería Química. Ciudad de México.
- Pérez, J. (2009). *Gasificación de biomasa, estudios teóricos-experimentales de lecho fijo equicorriente*. Unibayversidad de Antioquia.
- Purnomo, D. Aerts, J. Ragland, K. Pressurized downdraft combustion of wood chips. *Proceedings of the 23rd International Symposium on Combustion*. The Combustion Institute, Pittsburg, 1025.
- Radulovic, P. Usman, M. Douglas, L. (1995). An improved model for fixed bed coal combustion and gasification. *Fuel* 74, 582-594.
- Reed, T. Walt, R. Ellis, S. Das, A. Deutsch, S. (1999). Superficial velocity the key to downdraft gasification. Oakland EE, UU: Fourth Biomass Conference of the Americas.
- Reed, T. Das, A. (1988). *Handbook of biomass downdraft gasifier engine systems*. Editorial. Biomass Energy Foundation Press.
- Reid, R. Prausnitz J. Poling, B. (1987). *The properties of gases and liquids*. Editorial. Mc Graw-Hill.
- Rogel, A. Aguillon J. (2006). The 2d Eulerian approach of entrained flow and temperature in a biomass stratified downdraft gasifier. *American Journal of Applied Sciences*, 3, 2068-2075.

Rogel A, (2007). Estudio numerico experimental de un gasificador estratificado que opera con biomasa, Tesis de Doctorado. Universidad Nacional Autonooma de México, Ingenieria Electrica, Ciudad de México.

Ryu, C. Yang, Y. Khor, A. Sharifi, V. Swithenbank,J. (2005). Fuel size effect on pinewood combustion in a packed bed. Fuel, 84, 2026-2038.

Santamaría, L. (2017a). Modelado y caracterización experimental de un gasificador imbert. Tesis de Maestria. Universidad Nacional Autonoma de México. Ciudad de Mexico.

Santamaría, L. Álvarez-Icaza,L. y Álvarez, J. (2017b). Dispersion Number Identification in an Imbert Gasifier Under Parameter Uncertainty. In ASME 2017 Dynamic Systems and Control Conference, V003T27A005.

Shwe, S. (2004). A theoretical and experimental study on a stratified downdraft biomass gasifier Phd. Thesis . Australia : Universidad de Melbourne .

Souza, M. (2004). Solid Fuels Combustion and Gasification. Modelling, simulation and equipment operation . Nueva York : Marcel Dekker Inc.

Villegas, V. (1990). Estudio de Radiación térmica en medios porosos y reactores empacados . Universidad Autonoma Metropolitana .

Williams, R. Larson, E. (1996). Biomass gasifier gas turbine power generating technology. Biomass and Bioenergy, 10, 149-166.

Zainal, Z. Rifau, A. Quadir, G. Seetharamu, K. (2002). Experimental investigation of a downdraft biomass gasifier . Biomass and Bioenergy , 23, 283-289.

Anexo 1. Modelo núcleo que se encoge sin reaccionar

Para las reacciones no catalíticas de partículas sólidas con el fluido que las rodea, se consideran dos modelos simples idealizados, el modelo de conversión progresiva (PCM, Progressive-Conversion Model) y el modelo de núcleo que se encoge sin reaccionar (SCM, Shrinking-Core Model).

A continuación se describirá el último modelo:

Este modelo considera que la reacción se produce primero en la superficie exterior de la partícula. La zona de reacción se desplaza hacia el interior del sólido, dejando tras de sí material completamente convertido y sólido inerte. A este sólido se le llama “ceniza”. Así, en cualquier instante existe un núcleo de material sin reaccionar que se encoge durante la reacción, como se muestra en la Figura 1. 1 (Levenspiel O. , 2004).

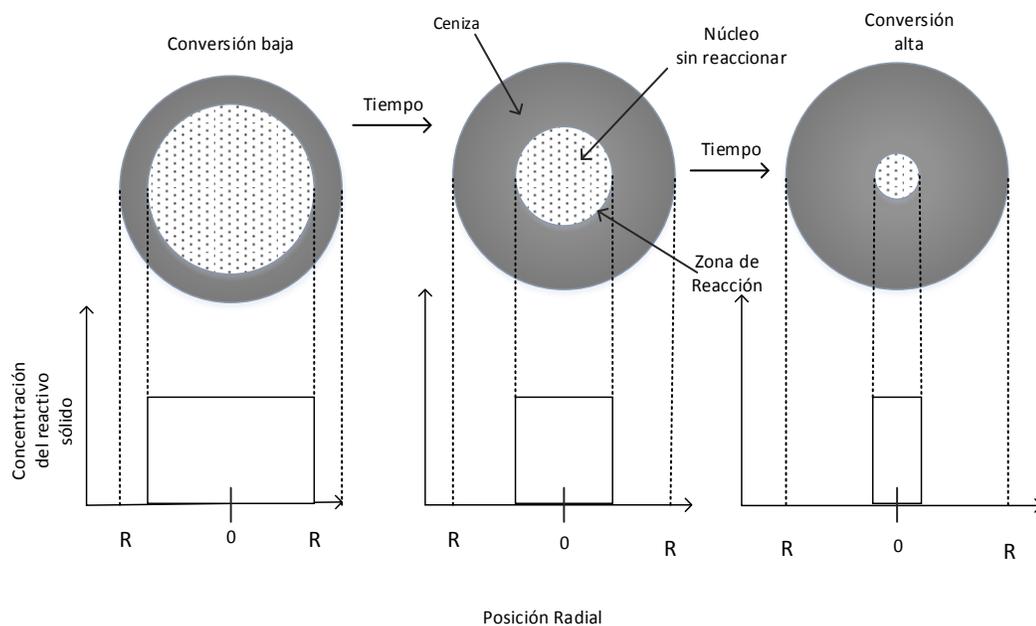


Figura 1. 1 Esquema del modelo de núcleo que se encoge sin reaccionar

En la Figura 1. 1, se puede observar que si se hace un corte y se examina la sección transversal de unas partículas sólidas que han reaccionado parcialmente, en general se encuentra material sólido que no ha reaccionado rodeado de una capa de ceniza. La frontera de este núcleo sin reaccionar puede no estar siempre tan claramente definida como se supone en el modelo, no obstante, las pruebas en un gran número de situaciones indican que en la mayoría de los casos el modelo (SCM), se ajusta mejor al comportamiento real de las partículas que el modelo de conversión progresiva (PCM). Aplicando el modelo NSC para partículas esféricas de tamaño constante, se sabe lo siguiente:

Este modelo fue desarrollado primeramente por Yagi y Kunii, quienes consideraron que durante la reacción se presentan cinco etapas sucesivas.

Etapa 1. Difusión del reactivo gaseoso A a través de la película gaseosa que rodea a la partícula hasta la superficie de ésta.

Etapa 2. Penetración y difusión de A a través de la capa de ceniza hasta la superficie del núcleo que no ha reaccionado.

Etapa 3. Reacción del reactivo gaseoso A con el sólido en esta superficie de reacción.

Etapa 4. Difusión de los productos gaseosos formados a través de la capa de ceniza hacia la superficie exterior del sólido.

Etapa 5. Difusión de los productos gaseosos a través de la película gaseosa de regreso al cuerpo principal del fluido (Levenspiel O. , 2004).

Nota: El modelo adoptado para el gasificador solo considera etapas 1, 3 y 5

Anexo 2. Tabla de velocidades de reacción

Tabla 2.a Velocidades de reacción para cada una de las especies

GAS	$\mathbf{R}_G(\gamma_{O_2}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{CO_2}, \gamma_{H_2}, \rho_B \gamma_B, \mathbf{T}) = \mathbf{R}_{p1}(\rho_B \gamma_B, \mathbf{T}) + (v_C^{C5} \mathbf{R}_{C5}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{O_2}, \mathbf{T}) + v_C^{g1} \mathbf{R}_{g1}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{CO_2}, \mathbf{T}) + v_C^{g2} \mathbf{R}_{g2}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{H_2}, \mathbf{T}) - v_C^{g3} \mathbf{R}_{g3}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{H_2O}, \mathbf{T}))$
Sólido	$\mathbf{R}_s(\gamma_{O_2}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{CO_2}, \gamma_{H_2}, \mathbf{T}) = -(v_C^{C6} \mathbf{R}_{C5}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{O_2}, \mathbf{T}) + v_C^{g1} \mathbf{R}_{g1}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{CO_2}, \mathbf{T}) + v_C^{g2} \mathbf{R}_{g2}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{H_2}, \mathbf{T}) - v_C^{g3} \mathbf{R}_{g3}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{H_2O}, \mathbf{T}))$
B	$\mathbf{R}_B(\rho_s \gamma_B, \mathbf{T}_s) = -\alpha_s v_B^{P1} \mathbf{R}_B(\rho_s \gamma_B, \mathbf{T}_s)$
Char	$\mathbf{R}_{Char}(\rho_s, \gamma_{O_2}, \gamma_{CO_2}, \gamma_{H_2}, \gamma_{H_2O}, \rho_B \gamma_B, \mathbf{T}) = \alpha_s (0.54 \mathbf{R}_{p1}(\rho_B \gamma_B, \mathbf{T})) + \alpha_s (PM_C) \left[\begin{array}{l} (v_C^{C5} \mathbf{R}_{C5}(\rho_s \gamma_{O_2}, \mathbf{T}) - v_C^{g1} \mathbf{R}_{g1}(\rho_s \gamma_{CO_2}, \mathbf{T}) \\ -v_C^{g2} \mathbf{R}_{g2}(\rho_s \gamma_{H_2}, \mathbf{T}) - v_C^{g3} \mathbf{R}_{g3}(\rho_s \gamma_{H_2O}, \mathbf{T})); \end{array} \right]$
O ₂	$\mathbf{R}_{O_2}(\rho_g(\mathbf{T}_g), \gamma_{Al}, \gamma_{O_2}, \gamma_{CH_4}, \gamma_{CO}, \gamma_{H_2}, \gamma_{H_2O}, \mathbf{T}) = \alpha_g (PM_{O_2}) \left[\begin{array}{l} (-v_{O_2}^{C1} \mathbf{R}_{c1}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{Al}, \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{O_2}, \mathbf{T}) - v_{O_2}^{C2} \mathbf{R}_{c2}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{CH_4}, \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{O_2}, \mathbf{T})) \\ -v_{O_2}^{C3} \mathbf{R}_{c3}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{CO}, \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{O_2}, \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{H_2O}, \mathbf{T}) \\ -v_{O_2}^{C4} \mathbf{R}_{c4}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{H_2}, \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{O_2}, \mathbf{T}) - v_{O_2}^{C5} \mathbf{R}_{c5}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{O_2}, \mathbf{T}) \end{array} \right]$
H ₂	$\mathbf{R}_{H_2}(\gamma_{H_2}, \gamma_{O_2}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{CO}, \gamma_{CO_2}, \gamma_{CH_4}, \rho_B \gamma_B, \rho_{Al} \gamma_{Al}, \mathbf{T}) = \alpha_g (-v_{H_2}^{P1} \mathbf{R}_{p1}(\rho_B \gamma_B, \mathbf{T})) + \alpha_g (PM_{H_2}) \left[\begin{array}{l} (-v_{H_2}^{C4} \mathbf{R}_{c4}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{H_2}, \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{O_2}, \mathbf{T}) + v_{H_2}^{wg} \mathbf{R}_{wg}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{CO}, \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{H_2O}, \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{H_2}, \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{CO_2}, \mathbf{T}) + \\ +v_{H_2}^{g1} \mathbf{R}_{g1}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{CO_2}, \mathbf{T}) - v_{H_2}^{g2} \mathbf{R}_{g2}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{H_2}, \mathbf{T}) + v_{H_2}^{g3} \mathbf{R}_{g3}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{H_2O}, \mathbf{T})); \end{array} \right]$

CO	$\mathbf{R}_{CO}(\gamma_{H_2}, \gamma_{O_2}, \gamma_{Al}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{CO}, \gamma_{CO_2}, \gamma_{CH_4}, \rho_B \gamma_B, \rho_{Al}, \mathbf{T}) = \alpha_g (v_{CO}^{P1} \mathbf{R}_{p1}(\rho_B \gamma_B, \mathbf{T}) + v_{CO}^{P2} \mathbf{R}_{p2}(\rho_{Al} \gamma_{Al}, \mathbf{T}))$ $+ (PM_{CO}) \left[\begin{aligned} & (v_{CO}^{C1} \mathbf{R}_{c1}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{Al}, \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{O_2}, \mathbf{T}) + v_{CO}^{C1} \mathbf{R}_{c2}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{CH_4}, \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{O_2}, \mathbf{T}) - v_{CO}^{C3} \mathbf{R}_{c3}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{CO}, \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{O_2}, \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{H_2O}, \mathbf{T})) \\ & - v_{CO}^{WG} \mathbf{R}_{wg}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{CO}, \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{H_2O}, \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{H_2}, \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{CO_2}, \mathbf{T}) + v_{CO}^{C5} \mathbf{R}_{c5}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{O_2}, \mathbf{T}) \\ & + v_{CO}^{g1} \mathbf{R}_{g1}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{CO_2}, \mathbf{T}) + v_{CO}^{g3} \mathbf{R}_{g3}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{H_2O}, \mathbf{T}) \end{aligned} \right]$
CO ₂	$\mathbf{R}_{CO_2}(\gamma_{H_2}, \gamma_{O_2}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{CO}, \gamma_{CO_2}, \rho_B \gamma_B, \rho_{Al} \gamma_{Al}, \mathbf{T}) = (v_{CO_2}^{P1} \mathbf{R}_{p1}(\rho_B \gamma_B, \mathbf{T}) + v_{CO_2}^{P2} \mathbf{R}_{p2}(\rho_{Al} \gamma_{Al}, \mathbf{T}))$ $+ (PM_{CO_2}) \left[\begin{aligned} & (v_{CO_2}^{C1} \mathbf{R}_{c3}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{CO}, \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{O_2}, \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{H_2O}, \mathbf{T}) + v_{CO_2}^{C1} \mathbf{R}_{wg}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{CO}, \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{H_2O}, \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{H_2}, \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{CO_2}, \mathbf{T})) \\ & + v_{CO_2}^{C1} \mathbf{R}_{c5}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{O_2}, \mathbf{T}) - v_{CO_2}^{C1} \mathbf{R}_{g1}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{CO_2}, \mathbf{T}) \end{aligned} \right]$
CH ₄	$\mathbf{R}_{CH_4}(\gamma_{CH_4}, \gamma_{O_2}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{H_2}, \rho_B \gamma_B, \rho_{Al} \gamma_{Al}, \mathbf{T}) = (v_{CH_4}^{P1} \mathbf{R}_{p1}(\rho_B \gamma_B, \mathbf{T}) + v_{CH_4}^{P2} \mathbf{R}_{p2}(\rho_{Al} \gamma_{Al}, \mathbf{T})) +$ $(PM_{CH_4}) \left[(-v_{CH_4}^{C1} \mathbf{R}_{c2}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{CH_4}, \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{O_2}, \mathbf{T}) + v_{CH_4}^{C1} \mathbf{R}_{g2}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{H_2}, \mathbf{T})) \right]$
H ₂ O	$\mathbf{R}_{H_2O}(\gamma_{H_2}, \gamma_{O_2}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{CO}, \gamma_{CO_2}, \gamma_{CH_4}, \gamma_{Al}, \rho_B \gamma_B, \mathbf{T}) = (v_{H_2O}^{P1} \mathbf{R}_{p1}(\rho_B \gamma_B, \mathbf{T}))$ $+ (PM_{H_2O}) \left[\begin{aligned} & (v_{H_2O}^{C2} \mathbf{R}_{c2}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{CH_4}, \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{O_2}, \mathbf{T}) + v_{H_2O}^{C4} \mathbf{R}_{c4}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{H_2}, \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{O_2}, \mathbf{T})) + \\ & - v_{H_2O}^{WG} \mathbf{R}_{wg}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{CO}, \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{H_2O}, \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{H_2}, \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{CO_2}, \mathbf{T}) + v_{H_2O}^{g2} \mathbf{R}_{g2}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{H_2O}, \mathbf{T}) + v_{H_2O}^{C5} \mathbf{R}_{c5}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{O_2}, \mathbf{T}) \\ & + v_{H_2O}^{g1} \mathbf{R}_{g1}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{CO_2}, \mathbf{T}) - v_{H_2O}^{g3} \mathbf{R}_{g3}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{H_2O}, \mathbf{T}) + v_{H_2O}^{C1} \mathbf{R}_{c1}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{Al}, \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{O_2}, \mathbf{T}) \end{aligned} \right]$
Al	$\mathbf{R}_{Al}(\rho_g(\mathbf{T}), \gamma_{Al}, \gamma_{O_2}, \rho_B \gamma_B, \mathbf{T}) = (v_{Al}^{P1} \mathbf{R}_{p1}(\rho_B \gamma_B, \mathbf{T}) - v_{Al}^{P2} \mathbf{R}_{p2}(\rho_{Al} \gamma_{Al}, \mathbf{T})) - (PM_A) \mathbf{R}_{c1}(\rho_g(\mathbf{T}), \gamma_{Al}, \gamma_{O_2}, \mathbf{T})$

$$\begin{aligned}
Q_r(\rho_B, \rho_{A1}\gamma_{A1}, \rho_g(T), \gamma_{O_2}, \gamma_{CH_4}, \gamma_{CO}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{H_2}, \gamma_{CO_2}, T) = & H_{p1}^0 R_{p1}(\rho_B, T) + \Delta H_{p2}^0 R_{p2}(\rho_{A1}\gamma_{A1}, T) + \Delta H_{c1}^0 R_{c1}(\rho_g(T)\gamma_{A1}, \rho_g(T)\gamma_{O_2}, T) \\
& + \Delta H_{c2}^0 R_{c2}(\rho_g(T)\gamma_{CH_4}, \rho_g(T)\gamma_{O_2}, T) + \Delta H_{c3}^0 R_{c3}(\rho_g(T)\gamma_{CO}, \rho_g(T)\gamma_{O_2}, \rho_g(T)\gamma_{H_2O}, T) + \Delta H_{c4}^0 R_{c4}(\rho_g(T)\gamma_{H_2}, \rho_g(T)\gamma_{O_2}, T) \\
& + \Delta H_{wg}^0 R_{wg}(\rho_g(T)\gamma_{CO}, \rho_g(T)\gamma_{H_2O}, \rho_g(T)\gamma_{H_2}, \rho_g(T)\gamma_{CO_2}, T) - \Delta H_{c5}^0 R_{c5}(\rho_s\gamma_C, \rho_g(T_s)\gamma_{O_2}, T_s) \\
& - \Delta H_{g1}^0 R_{g1}(\rho_s\gamma_C, \rho_g(T_s)\gamma_{CO_2}, T_s) - \Delta H_{g2}^0 R_{g2}(\rho_s\gamma_C, \rho_g(T_s)\gamma_{H_2}, T_s) - \Delta H_{g3}^0 R_{g3}(\rho_s\gamma_C, \rho_g(T_s)\gamma_{H_2O}, T_s)
\end{aligned}$$

Tabla 2.b Cinéticas químicas de las velocidades de reacción individuales

Pirólisis primaria	$R_{p1}(\rho_B\gamma_B, T) = A_{p1} \exp\left(-\frac{E_{p1}}{R_g T}\right) \rho_B\gamma_B$
Pirólisis secundaria	$R_{p2}(\rho_{A1}\gamma_{A1}, T) = \varepsilon A_{p2} \exp\left(-\frac{E_{p2}}{R_g T}\right) \rho_{A1}\gamma_{A1}$
Combustión de A1	$R_{c1}(\rho_g(T)\gamma_{A1}, \rho_g(T)\gamma_{O_2}, T) = \varepsilon A_{c1} \exp\left(-\frac{E_{c1}}{R_g T}\right) T \left(\frac{\rho_g(T)\gamma_{A1}}{PM_{A1}}\right) \left(\frac{\rho_g(T)\gamma_{O_2}}{PM_{O_2}}\right)$
Combustión de CH₄	$R_{c2}(\rho_g(T)\gamma_{CH_4}, \rho_g(T)\gamma_{O_2}, T) = \varepsilon A_{c2} \exp\left(-\frac{E_{c2}}{R_g T}\right) T \left(\frac{\rho_g(T)\gamma_{CH_4}}{PM_{CH_4}}\right) \left(\frac{\rho_g(T)\gamma_{O_2}}{PM_{O_2}}\right)$
Combustión de CO	$R_{c3}(\rho_g(T)\gamma_{CO}, \rho_g(T)\gamma_{O_2}, \rho_g(T)\gamma_{H_2O}, T) = \varepsilon A_{c3} \exp\left(-\frac{E_{c3}}{R_g T}\right) T \left(\frac{\rho_g(T)\gamma_{CO}}{PM_{CO}}\right) \left(\frac{\rho_g(T)\gamma_{O_2}}{PM_{O_2}}\right) \left(\frac{\rho_g(T)\gamma_{H_2O}}{PM_{O_2}}\right)^{0.5}$

Combustión de H₂	$R_{c4}(\rho_g(T)\gamma_{H_2}, \rho_g(T)\gamma_{O_2}, T) = \varepsilon A_{c4} \exp\left(-\frac{E_{c4}}{R_g T}\right) \left(\frac{\rho_g(T)\gamma_{H_2}}{PM_{H_2}}\right) \left(\frac{\rho_g(T)\gamma_{O_2}}{PM_{O_2}}\right)$
Water gas shift	$R_{wg}(\rho_g(T)\gamma_{CO}, \rho_g(T)\gamma_{H_2O}, \rho_g(T)\gamma_{H_2}, \rho_g(T)\gamma_{CO_2}, T) = \varepsilon k_{wg}(\rho_g(T)\gamma_{CO})(\rho_g(T)\gamma_{H_2O}) - \varepsilon k_{wg} \left(\frac{(\rho_g(T)\gamma_{CO})(\rho_g(T)\gamma_{H_2})}{K_E} \right)$
Combustión de Char con O₂	$R_{c5}(\rho_g(T)\gamma_{O_2}, T) = \frac{\left(\frac{\rho_g(T)\gamma_{O_2}}{PM_{O_2}}\right)}{\frac{1}{k_m} + \frac{1}{k_{c5}(T)}} A_P V_P$
Gasificación de CO₂	$R_{g1}(\rho_g(T)\gamma_{CO_2}, T) = \frac{\left(\frac{\rho_g(T)\gamma_{CO_2}}{PM_{CO_2}}\right)}{\frac{1}{k_m} + \frac{1}{k_{g1}(T)}} A_P V_P$
Gasificación de H₂	$R_{g2}(\rho_g(T)\gamma_{H_2}, T) = \frac{\left(\frac{\rho_g(T)\gamma_{H_2}}{PM_{H_2}}\right)}{\frac{1}{k_m} + \frac{1}{k_{g2}(T)}} A_P V_P$
Gasificación de H₂O	$R_{g3}(\rho_g(T)\gamma_{H_2O}, T) = \frac{\left(\frac{\rho_g(T)\gamma_{H_2O}}{PM_{H_2O}}\right)}{\frac{1}{k_m} + \frac{1}{k_{g3}(T)}} A_P V_P$

Tabla 2.c Nuevas velocidades de reacción para cada componente

Gas
$\mathbf{R}_G(\gamma_{O_2}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{CO_2}, \gamma_{H_2}, \rho_B \gamma_B, \mathbf{T}) = \mathbf{R}_{p1}(\rho_B \gamma_B, \mathbf{T}) + (v_C^{C5} \mathbf{R}_{C5}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{O_2}, \mathbf{T}) + v_C^{g1} \mathbf{R}_{g1}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{CO_2}, \mathbf{T}))$ $+ v_C^{g2} F_{g2}(\rho_g(\mathbf{T}), \gamma_O, \rho_B \gamma_B, \rho_s \gamma_{char}, \gamma_{Al}, \gamma_{O_2}, \gamma_C, \gamma_{CO_2}, \gamma_H, \gamma_{H_2O}) - v_C^{g3} \mathbf{R}_{g3}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{H_2O}, \mathbf{T}))$
Sólido
$\mathbf{R}_s(\gamma_{O_2}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{CO_2}, \gamma_{H_2}, \mathbf{T}) = -(v_C^{C5} \mathbf{R}_{C5}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{O_2}, \mathbf{T}) + v_C^{g1} \mathbf{R}_{g1}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{CO_2}, \mathbf{T}) - v_C^{g3} \mathbf{R}_{g3}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{H_2O}, \mathbf{T}))$ $+ v_C^{g2} F_{g2}(\rho_g(\mathbf{T}), \gamma_O, \rho_B \gamma_B, \rho_s \gamma_{char}, \gamma_{Al}, \gamma_{O_2}, \gamma_C, \gamma_{CO_2}, \gamma_H, \gamma_{H_2O}))$
$\mathbf{R}_B^s(\rho_s \gamma_B, \mathbf{T}_s) = -\alpha_s v_B^{P1} \mathbf{R}_B(\rho_s \gamma_B, \mathbf{T}_s)$
$\mathbf{R}_{Char}(\rho_s, \gamma_{O_2}, \gamma_{CO_2}, \gamma_{H_2}, \gamma_{H_2O}, \rho_B \gamma_B, \mathbf{T}) = \alpha_s (0.54 \mathbf{R}_{p1}(\rho_B \gamma_B, \mathbf{T}))$ $+ \alpha_s (PM_C) \left[(v_C^{C5} \mathbf{R}_{C5}(\rho_s \gamma_{O_2}, \mathbf{T}) - v_C^{g1} \mathbf{R}_{g1}(\rho_s \gamma_{CO_2}, \mathbf{T}) - v_C^{g2} F_{g2}(\rho_g(\mathbf{T}), \gamma_O, \rho_B \gamma_B, \rho_s \gamma_{char}, \gamma_{Al}, \gamma_{O_2}, \gamma_C, \gamma_{CO_2}, \gamma_H, \gamma_{H_2O})) - v_C^{g3} \mathbf{R}_{g3}(\rho_s \gamma_{H_2O}, \mathbf{T}) \right]$
$\mathbf{R}_{O_2}(\rho_g(\mathbf{T}_g), \gamma_{Al}, \gamma_{O_2}, \gamma_{CH_4}, \gamma_{CO}, \gamma_{H_2}, \gamma_{H_2O}, \mathbf{T})$ $= \alpha_g (PM_{O_2}) \left[\begin{array}{l} (-v_{O_2}^{C1} \mathbf{R}_{c1}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{Al}, \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{O_2}, \mathbf{T}) - v_{O_2}^{C2} F_{c2}(\rho_g(\mathbf{T}), \gamma_{O_2}, \gamma_{Al}, \gamma_B \rho_B, \gamma_{char} \rho_s, \gamma_{CO_2}, \gamma_{H_2O}, \gamma_O, \gamma_{O_2}, \mathbf{T})) \\ -v_{O_2}^{C3} F_{c3}(\rho_g(\mathbf{T}), \rho_B \gamma_B, \rho_s \gamma_{char}, \gamma_{Al}, \gamma_{CO_2}, \gamma_{O_2}, \gamma_{H_2O}, \gamma_O, \mathbf{T}) - v_{O_2}^{C4} F_{c4}(\rho_g(\mathbf{T}), \gamma_{O_2}, \gamma_O, \rho_B \gamma_B, \rho_s \gamma_{char}, \gamma_{Al}, \gamma_{O_2}, \gamma_C, \gamma_{CO_2}, \gamma_H, \gamma_{H_2O})) \\ -v_{O_2}^{C5} \mathbf{R}_{c5}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{O_2}, \mathbf{T}) \end{array} \right]$
$\mathbf{R}_{H_2}(\gamma_{H_2}, \gamma_{O_2}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{CO}, \gamma_{CO_2}, \gamma_{CH_4}, \rho_B \gamma_B, \rho_{Al} \gamma_{Al}, \mathbf{T}) = \alpha_g (-v_{H_2}^{P1} \mathbf{R}_{p1}(\rho_B \gamma_B, \mathbf{T}))$ $+ \alpha_g (PM_{H_2}) \left[\begin{array}{l} (-v_{H_2}^{C4} F_{c4}(\rho_g(\mathbf{T}), \gamma_{O_2}, \gamma_O, \rho_B \gamma_B, \rho_s \gamma_{char}, \gamma_{Al}, \gamma_{O_2}, \gamma_C, \gamma_{CO_2}, \gamma_H, \gamma_{H_2O})) + \\ v_{H_2}^{wg} F_{wg}(\rho_g(\mathbf{T}), \gamma_{Al}, \rho_B \gamma_B, \rho_s \gamma_{char}, \gamma_H, \gamma_{H_2O}, \gamma_{O_2}, \gamma_O, \gamma_{CO_2}, \mathbf{T}) + v_{H_2}^{g1} \mathbf{R}_{g1}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{CO_2}, \mathbf{T}) \\ -v_{H_2}^{g2} F_{g2}(\rho_g(\mathbf{T}), \gamma_O, \rho_B \gamma_B, \rho_s \gamma_{char}, \gamma_{Al}, \gamma_{O_2}, \gamma_C, \gamma_{CO_2}, \gamma_H, \gamma_{H_2O})) + v_{H_2}^{g2} \mathbf{R}_{g3}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{H_2O}, \mathbf{T}); \end{array} \right]$

$$\mathbf{R}_{CO}(\gamma_{H_2}, \gamma_{O_2}, \gamma_{Al}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{CO}, \gamma_{CO_2}, \gamma_{CH_4}, \rho_B \gamma_B, \rho_{Al}, \mathbf{T}) = \alpha_g (v_{CO}^{P1} \mathbf{R}_{p1}(\rho_B \gamma_B, \mathbf{T}) + v_{CO}^{P2} \mathbf{R}_{p2}(\rho_{Al} \gamma_{Al}, \mathbf{T}))$$

$$+ (PM_{CO}) \left[\begin{aligned} & (v_{CO}^{C1} \mathbf{R}_{c1}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{Al}, \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{O_2}, \mathbf{T}) + v_{CO}^{C1} F_{c2}(\rho_g(\mathbf{T}), \gamma_{O_2}, \gamma_{Al}, \gamma_B \rho_B, \gamma_{char} \rho_s, \gamma_{CO_2}, \gamma_{H_2O}, \gamma_O, \gamma_{O_2}, \mathbf{T})) \\ & - v_{CO}^{C3} F_{c3}(\rho_g(\mathbf{T}), \rho_B \gamma_B, \rho_s \gamma_{char}, \gamma_{Al}, \gamma_{CO_2}, \gamma_{O_2}, \gamma_{H_2O}, \gamma_O, \mathbf{T}) - v_{CO}^{WG} F_{wg}(\rho_g(\mathbf{T}), \gamma_{Al}, \rho_B \gamma_B, \rho_s \gamma_{char}, \gamma_H, \gamma_{H_2O}, \gamma_{O_2}, \gamma_O, \gamma_{CO_2}, \mathbf{T}) \\ & + v_{CO}^{C5} \mathbf{R}_{c5}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{O_2}, \mathbf{T}) + v_{CO}^{g1} \mathbf{R}_{g1}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{CO_2}, \mathbf{T}) + v_{CO}^{g3} \mathbf{R}_{g3}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{H_2O}, \mathbf{T}) \end{aligned} \right]$$

$$\mathbf{R}_{CO_2}(\gamma_{H_2}, \gamma_{O_2}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{CO}, \gamma_{CO_2}, \rho_B \gamma_B, \rho_{Al} \gamma_{Al}, \mathbf{T}) = (v_{CO_2}^{P1} \mathbf{R}_{p1}(\rho_B \gamma_B, \mathbf{T}) + v_{CO_2}^{P2} \mathbf{R}_{p2}(\rho_{Al} \gamma_{Al}, \mathbf{T}))$$

$$+ (PM_{CO_2}) \left[\begin{aligned} & (v_{CO_2}^{C1} F_{c3}(\rho_g(\mathbf{T}), \rho_B \gamma_B, \rho_s \gamma_{char}, \gamma_{Al}, \gamma_{CO_2}, \gamma_{O_2}, \gamma_{H_2O}, \gamma_O, \mathbf{T}) + v_{CO_2}^{C1} F_{wg}(\rho_g(\mathbf{T}), \gamma_{Al}, \rho_B \gamma_B, \rho_s \gamma_{char}, \gamma_H, \gamma_{H_2O}, \gamma_{O_2}, \gamma_O, \gamma_{CO_2}, \mathbf{T})) \\ & + v_{CO_2}^{C1} \mathbf{R}_{c5}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{O_2}, \mathbf{T}) - v_{CO_2}^{C1} \mathbf{R}_{g1}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{CO_2}, \mathbf{T}) \end{aligned} \right]$$

$$\mathbf{R}_{CH_4}(\gamma_{CH_4}, \gamma_{O_2}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{H_2}, \rho_B \gamma_B, \rho_{Al} \gamma_{Al}, \mathbf{T}) = (v_{CH_4}^{P1} \mathbf{R}_{p1}(\rho_B \gamma_B, \mathbf{T}) + v_{CH_4}^{P2} \mathbf{R}_{p2}(\rho_{Al} \gamma_{Al}, \mathbf{T}))$$

$$(PM_{CH_4}) \left[(-v_{CH_4}^{C1} F_{c2}(\rho_g(\mathbf{T}), \gamma_{O_2}, \gamma_{Al}, \gamma_B \rho_B, \gamma_{char} \rho_s, \gamma_{CO_2}, \gamma_{H_2O}, \gamma_O, \gamma_{O_2}, \mathbf{T}) + v_{CH_4}^{C1} F_{g2}(\rho_g(\mathbf{T}), \gamma_O, \rho_B \gamma_B, \rho_s \gamma_{char}, \gamma_{Al}, \gamma_{O_2}, \gamma_C, \gamma_{CO_2}, \gamma_H, \gamma_{H_2O})) \right]$$

$$\mathbf{R}_{H_2O}(\gamma_{H_2}, \gamma_{O_2}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{CO}, \gamma_{CO_2}, \gamma_{CH_4}, \gamma_{Al}, \rho_B \gamma_B, \mathbf{T}) = (v_{H_2O}^{P1} \mathbf{R}_{p1}(\rho_B \gamma_B, \mathbf{T}))$$

$$+ (PM_{H_2O}) \left[\begin{aligned} & (v_{H_2O}^{C2} F_{c2}(\rho_g(\mathbf{T}), \gamma_{O_2}, \gamma_{Al}, \gamma_B \rho_B, \gamma_{char} \rho_s, \gamma_{CO_2}, \gamma_{H_2O}, \gamma_O, \gamma_{O_2}, \mathbf{T}) + v_{H_2O}^{C4} F_{c4}(\rho_g(\mathbf{T}), \gamma_{O_2}, \gamma_O, \rho_B \gamma_B, \rho_s \gamma_{char}, \gamma_{Al}, \gamma_{O_2}, \gamma_C, \gamma_{CO_2}, \gamma_H, \gamma_{H_2O})) + \\ & - v_{H_2O}^{wg} F_{wg}(\rho_g(\mathbf{T}), \gamma_{Al}, \rho_B \gamma_B, \rho_s \gamma_{char}, \gamma_H, \gamma_{H_2O}, \gamma_{O_2}, \gamma_O, \gamma_{CO_2}, \mathbf{T}) + v_{H_2O}^{g2} F_{g2}(\rho_g(\mathbf{T}), \gamma_O, \rho_B \gamma_B, \rho_s \gamma_{char}, \gamma_{Al}, \gamma_{O_2}, \gamma_C, \gamma_{CO_2}, \gamma_H, \gamma_{H_2O})) \\ & + v_{H_2O}^{g1} \mathbf{R}_{g1}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{CO_2}, \mathbf{T}) - v_{H_2O}^{g3} \mathbf{R}_{g3}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{H_2O}, \mathbf{T}) + v_{H_2O}^{C1} \mathbf{R}_{c1}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{Al}, \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{O_2}, \mathbf{T}) \end{aligned} \right]$$

$$\mathbf{R}_{Al}(\rho_g(\mathbf{T}), \gamma_{Al}, \gamma_{O_2}, \rho_B \gamma_B, \mathbf{T}) = (v_{Al}^{P1} \mathbf{R}_{p1}(\rho_B \gamma_B, \mathbf{T}) - v_{Al}^{P2} \mathbf{R}_{p2}(\rho_{Al} \gamma_{Al}, \mathbf{T})) - (PM_A) \mathbf{R}_{c1}(\rho_g(\mathbf{T}), \gamma_{Al}, \gamma_{O_2}, \mathbf{T})$$

Tabla 2.d. Nuevas velocidades de reacción

Velocidades de reacción sin términos de CO,H2 Y CH4		
$R_{p1}(\rho_B \gamma_B, T) = A_{p1} \exp\left(-\frac{E_{p1}}{R_g T}\right) \rho_B \gamma_B$		$R_{p2}(\rho_{A1} \gamma_{A1}, T) = \varepsilon A_{p2} \exp\left(-\frac{E_{p2}}{R_g T}\right) \rho_{A1} \gamma_{A1}$
$R_{c1}(\rho_g(T) \gamma_{A1}, \rho_g(T) \gamma_{O_2}, T) = \varepsilon A_{c1} \exp\left(-\frac{E_{c1}}{R_g T}\right) T \left(\frac{\rho_g(T) \gamma_{A1}}{PM_{A1}}\right) \left(\frac{\rho_g(T) \gamma_{O_2}}{PM_{O_2}}\right)$		
$R_{c5}(\rho_g(T) \gamma_{O_2}, T) = \frac{\rho_g(T) \gamma_{O_2}}{\frac{1}{k_m} + \frac{1}{k_{c5}(T)}} A_p V_p$	$R_{g1}(\rho_g(T) \gamma_{CO_2}, T) = \frac{\left(\frac{\rho_g(T) \gamma_{CO_2}}{PM_{CO_2}}\right)}{\frac{1}{k_m} + \frac{1}{k_{g1}(T)}} A_p V_p$	$R_{g3}(\rho_g(T) \gamma_{H_2O}, T) = \frac{\rho_g(T) \gamma_{H_2O}}{\frac{1}{k_m} + \frac{1}{k_{g3}(T)}} A_p V_p$
Velocidades de reacción con términos de CO,H2 Y CH4		
$F_{c2}(\rho_g(T), \gamma_{O_2}, \gamma_{A1}, \gamma_B \rho_B, \gamma_{char} \rho_s, \gamma_{CO_2}, \gamma_{H_2O}, \gamma_O, \gamma_{O_2}, T) = R_{c2}(\rho_g(T) \gamma_{CH_4}, \rho_g(T) \gamma_{O_2}, T) =$ $\varepsilon A_{c2} \exp\left(-\frac{E_{c2}}{R_g T}\right) T \left(\frac{\rho_g(T) \gamma_{O_2}}{PM_{O_2}}\right) \left\{ \left(\frac{0.1 \rho_g(T) \gamma_{A1}}{PM_{A1}}\right) - 0.0578 \gamma_B \rho_B + \left(\frac{\rho_g(T) \gamma_C}{PM_C}\right) - 0.98 \gamma_{char} \rho_s + \left(\frac{\rho_g(T) \gamma_{CO_2}}{PM_{CO_2}}\right) + \right.$ $\left. \left(\frac{\rho_g(T) \gamma_{H_2O}}{PM_{H_2O}}\right) - \left(\frac{\rho_g(T) \gamma_O}{PM_O}\right) + \left(\frac{2 \rho_g(T) \gamma_{O_2}}{PM_{O_2}}\right) \right\}$		
$F_{c3}(\rho_g(T), \rho_B \gamma_B, \rho_s \gamma_{char}, \gamma_{A1}, \gamma_{CO_2}, \gamma_{O_2}, \gamma_{H_2O}, \gamma_O, T) = R_{c3}(\rho_g(T) \gamma_{CO}, \rho_g(T) \gamma_{O_2}, \rho_g(T) \gamma_{H_2O}, T) =$ $\varepsilon A_{c3} \exp\left(-\frac{E_{c3}}{R_g T}\right) T \left(\frac{\rho_g(T) \gamma_{O_2}}{PM_{O_2}}\right) \left(\frac{\rho_g(T) \gamma_{H_2O}}{PM_{O_2}}\right)^{0.5} \left\{ -0.7122 \gamma_B \rho_B - 0.02 \rho_s \gamma_{char} - \left(\frac{1.1 \rho_g(T) \gamma_{A1}}{PM_{A1}}\right) \right.$ $\left. - \left(\frac{2 \rho_g(T) \gamma_{CO_2}}{PM_{CO_2}}\right) - \left(\frac{\rho_g(T) \gamma_{H_2O}}{PM_{H_2O}}\right) + \left(\frac{\rho_g(T) \gamma_O}{PM_O}\right) - \left(\frac{2 \rho_g(T) \gamma_{O_2}}{PM_{O_2}}\right) \right\}$		

$$F_{wg}(\rho_g(\mathbf{T}), \gamma_{Al}, \rho_B \gamma_B, \rho_s \gamma_{char}, \gamma_H, \gamma_{H_2O}, \gamma_{O_2}, \gamma_O, \gamma_{CO_2}, \mathbf{T}) =$$

$$R_{wg}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{CO_2}, \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{H_2O}, \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{H_2}, \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{CO_2}, \mathbf{T}) =$$

$$\varepsilon k_{wg}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{H_2O}) \left\{ \begin{array}{l} - (0.7122 \rho_B \gamma_B) - (2 \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{CO_2}) - (0.02 \rho_s \gamma_{char}) - (1.1 \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{Al}) - (\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{H_2O}) \\ + (\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_O) - (2 \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{O_2}) \end{array} \right\}$$

$$- \frac{\varepsilon k_{wg}}{K_E}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{CO_2}) \left\{ \begin{array}{l} (2 \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_O) - (0.2516 \rho_B \gamma_B) + (1.86 \rho_s \gamma_{char}) - (0.6 \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{Al}) - (4 \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{O_2}) - (2 \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_C) - \\ (2 \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{CO_2}) + (0.5 \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_H) - (3 \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{H_2O}) \end{array} \right\}$$

$$F_{c4}(\rho_g(\mathbf{T}), \gamma_{O_2}, \gamma_O, \rho_B \gamma_B, \rho_s \gamma_{char}, \gamma_{Al}, \gamma_{O_2}, \gamma_C, \gamma_{CO_2}, \gamma_H, \gamma_{H_2O}) = R_{c4}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{H_2}, \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{O_2}, \mathbf{T})$$

$$= \varepsilon A_{c4} \exp\left(-\frac{E_{c4}}{R_g T}\right) \left(\frac{\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{O_2}}{PM_{O_2}}\right) \left(\begin{array}{l} (2 \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_O) - (0.2516 \rho_B \gamma_B) + (1.86 \rho_s \gamma_{char}) - (0.6 \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{Al}) - (4 \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{O_2}) - (2 \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_C) \\ - (2 \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{CO_2}) + (0.5 \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_H) - (3 \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{H_2O}) \end{array} \right)$$

$$F_{g2}(\rho_g(\mathbf{T}), \gamma_O, \rho_B \gamma_B, \rho_s \gamma_{char}, \gamma_{Al}, \gamma_{O_2}, \gamma_C, \gamma_{CO_2}, \gamma_H, \gamma_{H_2O}) = R_{g2}(\rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{H_2}, \mathbf{T})$$

$$= \frac{A_p v_p}{\frac{1}{k_m} + \frac{1}{k_{g2}(\mathbf{T})}} \left(\begin{array}{l} (2 \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_O) - (0.2516 \rho_B \gamma_B) + (1.86 \rho_s \gamma_{char}) - (0.6 \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{Al}) - (4 \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{O_2}) - (2 \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_C) \\ - (2 \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{CO_2}) + (0.5 \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_H) - (3 \rho_g(\mathbf{T}) \gamma_{H_2O}) \end{array} \right)$$

Anexo 3. Desarrollo de Adimensionalización:

Partiendo de los balances de masa y calor se adimensionaliza el sistema con las siguientes variables.

Las variables adimensionales son las siguientes:

$$t_a = \frac{t}{t_r}; \quad C_g^m = \frac{\rho_g}{C_{g0}^m}; \quad C_s^m = \frac{\rho_s}{C_{g0}^m}; \quad \tau_s = \frac{T}{T_r}; \quad \tau_g = \frac{T}{T_r}; \quad \tau_0 = \frac{T_0}{T_r}; \quad \tau_w = \frac{T_w}{T_r}; \quad Z = \frac{z}{L}; \quad v_g = \frac{u_g}{u_{g0}};$$

$$v_s = \frac{u_s}{u_{s0}}; \quad v_H = \frac{u_H}{u_{s0}}; \quad h_{wA} = \frac{h_w}{h_{w0}}; \quad h_{sgA} = \frac{h_{sg}}{h_{sg0}}; \quad C_{pA}^s = \frac{C_p^s}{C_{p0}^s}; \quad C_{pA}^g = \frac{C_p^g}{C_{p0}^g}; \quad \lambda_{TA} = \frac{\lambda_T^{eff}}{\lambda_{T0}};$$

$$D_{H0}^s = \frac{\lambda_{T0}}{C_{s0} C_{p0}^s}; \quad D_{H0}^g = \frac{\lambda_{T0}}{C_{g0} C_{p0}^g} C_{gi}^m = \frac{\rho_g \gamma_i}{C_{g0}^m}; \quad C_s^m = \frac{\rho_s \gamma_i}{C_{g0}^m}; \quad C_g = \frac{\rho_g \gamma_i}{C_{g0}};$$

$$i = CO, CO_2, H_2, A_1, A_2, O_2, CH_4, H_2O; \quad C_s = \frac{\rho_s \gamma_i}{C_{s0}}; \quad i = CHAR, B$$

$$t_r = 3180 \text{ s}; \quad C_{g0} = 0.0122 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}; \quad C_{g0}^m = 0.3422 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}; \quad C_{s0} = 5.0864 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}; \quad C_{s0}^m = 100 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}; \quad T_r = 1000 \text{ K};$$

$$L = 0.5 \text{ m}; \quad u_{s0} = 1.5723 \times 10^{-4} \frac{\text{m}}{\text{s}}; \quad u_{g0} = 0.5 \frac{\text{m}}{\text{s}}; \quad h_{sw0} = 1.51 \frac{\text{J}}{\text{s m}^2 \text{ K}}; \quad h_{sg0} = 6.0024; \quad C_{p0}^s = 1250 \frac{\text{J}}{\text{kg K}};$$

$$C_{p0}^g = 1705 \frac{\text{J}}{\text{kg K}}; \quad \lambda_{T0} = 0.99 \frac{\text{J}}{\text{s m K}}; \quad D_{H0}^s = 7.9948 \times 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}; \quad D_{H0}^g = 0.001714 \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

Adimensionalización del balance de masa para el gas

Haciendo un cambio en la dependencia velocidades de reacción:

$$C_g = \rho_g(T), \gamma_{O_2}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{H_2}, \gamma_{A1}, \gamma_{A2}, \gamma_C, \gamma_H, \gamma_O, \quad C_s = \rho_B \gamma_B, \rho_s \gamma_{char}$$

Sustituyendo las variables adimensionales en la ecuación del balance de masa para el gas queda de la siguiente manera:

$$\frac{\partial (C_{g0}^m C_g^m)}{\partial (t_r t_a)} = - \frac{\partial (v_g u_{g0} C_{g0}^m C_g^m)}{\partial (ZL)} - \mathbf{R}_G(C_g, C_s T) \quad (3.1)$$

A los términos de reacción se les divide y multiplica por velocidades de reacción a condiciones de referencia:

$$\frac{\partial(C_{g0}^m C_g^m)}{\partial(t_r t_a)} = -\frac{\partial(v_g u_{g0} C_{g0}^m C_g^m)}{\partial(ZL)} - \mathbf{R}_G(C_g, C_s, T) \left(\frac{R_{Gr}(C_{s0}, C_{g0} T_r)}{R_{Gr}(C_{s0}, C_{g0}, T_r)} \right) \quad (3.2)$$

se sacan los términos constantes:

$$\frac{C_{g0}^m}{t_r} \frac{\partial(C_g^m)}{\partial(t_a)} = -\frac{u_{g0} C_{g0}^m}{L} \frac{\partial(v_g C_g^m)}{\partial(Z)} - \mathbf{R}_G(C_g, C_s, T) \left(\frac{R_{Gr}(C_{s0}, C_{g0} T_r)}{R_{Gr}(C_{s0}, C_{g0}, T_r)} \right) \quad (3.3)$$

Despejando

$$\frac{\partial C_g^m}{\partial t_a} = -\left(\frac{t_r}{C_{g0}^m} \right) \left(\frac{u_{g0} C_{g0}^m}{L} \right) \frac{\partial(v_g C_g^m)}{\partial(Z)} - \left(\frac{t_r}{C_{g0}^m} \right) \mathbf{R}_G(C_g, C_s, T) \left(\frac{R_{Gr}(C_{s0}, C_{g0} T_r)}{R_{Gr}(C_{s0}, C_{g0}, T_r)} \right) \quad (3.4)$$

Por otro lado sabiendo que: $t_r = \frac{L}{u_{s0}}$ y sustituyéndolo:

$$\frac{\partial C_g^m}{\partial t_a} = -\left(\frac{L}{C_{g0}^m u_{s0}} \right) \left(\frac{u_{g0} C_{g0}^m}{L} \right) \frac{\partial(v_g C_g^m)}{\partial(Z)} - \left(\frac{L}{C_{g0}^m u_{s0}} \right) \mathbf{R}_G(C_g, C_s, T) \left(\frac{R_{Gr}(C_{s0}, C_{g0} T_r)}{R_{Gr}(C_{s0}, C_{g0}, T_r)} \right) \quad (3.5)$$

Simplificando:

$$\frac{\partial C_g^m}{\partial t_a} = -\left(\frac{u_{g0}}{u_{s0}} \right) \frac{\partial(v_g C_g^m)}{\partial(Z)} - \left(\frac{L}{C_{g0}^m u_{s0}} \right) \mathbf{R}_G(C_g, C_s, T) \left(\frac{R_{Gr}(C_{s0}, C_{g0} T_r)}{R_{Gr}(C_{s0}, C_{g0}, T_r)} \right) \quad (3.6)$$

Multiplicando el término de reacción por $\left(\frac{u_{g0}}{u_{s0}} \right)$

$$\frac{\partial C_g^m}{\partial t_a} = -\left(\frac{u_{g0}}{u_{s0}} \right) \frac{\partial(v_g C_g^m)}{\partial(Z)} - \left(\frac{L}{C_{g0}^m u_{s0}} \right) \left(\frac{u_{g0}}{u_{s0}} \right) \mathbf{R}_G(C_g, C_s, T) \left(\frac{R_{Gr}(C_{s0}, C_{g0} T_r)}{R_{Gr}(C_{s0}, C_{g0}, T_r)} \right) \quad (3.7)$$

y se define $\varepsilon = \left(\frac{u_{s0}}{u_{g0}} \right)$

$$\frac{\partial C_g^m}{\partial t_a} = -\frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial(v_g C_g^m)}{\partial(Z)} - \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{L}{C_{g0}^m u_{g0}} \right) \mathbf{R}_G(C_g, C_s, T) \left(\frac{R_{Gr}(C_{s0}, C_{g0} T_r)}{R_{Gr}(C_{s0}, C_{g0}, T_r)} \right) \quad (3.8)$$

Se pasa del otro lado ε

$$\varepsilon \frac{\partial C_g^m}{\partial t_a} = -\frac{\partial(v_g C_g^m)}{\partial(Z)} - \left(\frac{L}{C_{g0}^m u_{g0}} \right) \mathbf{R}_G(C_g, C_s, T) \left(\frac{R_{Gr}(C_{s0}, C_{g0} T_r)}{R_{Gr}(C_{s0}, C_{g0}, T_r)} \right) \quad (3.9)$$

Y para los términos de reacción:

$$Da_g = \left(\frac{LR_{Gr}(C_{s0}, C_{g0}T_r)}{C_{g0}u_{g0}} \right); r_g = \left(\frac{\mathbf{R}_G(C_g, C_s, T)}{R_{Gr}(C_{s0}, C_{g0}T_r)} \right); \quad (3.10) \text{ y } (3.11)$$

Donde: Da_{Gr} : El número de Damkholer ; r_g : la velocidad de reacción

Sustituyendo y eliminando términos queda de la siguiente manera:

$$\varepsilon \frac{\partial C_g^m}{\partial t_a} = - \frac{\partial(v_g C_g^m)}{\partial Z} - Da_{Gr} r_g \quad (3.12)$$

Para los balances para las especies en fase gas, se hace un procedimiento similar al anterior, quedando los balances adimensionales de la siguiente forma:

$$\varepsilon \frac{\partial C_{gA1}^m}{\partial t_a} + \frac{\partial(v_g C_{gA1}^m)}{\partial Z} - Da_{A1} r_{A1} \quad (3.13)$$

Para los otros componenetes:

$$\varepsilon \frac{\partial C_{gO2}^m}{\partial t_a} = - \frac{\partial(v_g C_{gO2}^m)}{\partial Z} - Da_{O2} r_{O2} \quad (3.14)$$

$$\varepsilon \frac{\partial C_{gH2}^m}{\partial t_a} = - \frac{\partial(v_g C_{gH2}^m)}{\partial Z} - Da_{H2} r_{H2} \quad (3.15)$$

$$\varepsilon \frac{\partial C_{gH2O}^m}{\partial t_a} = - \frac{\partial(v_g C_{gH2O}^m)}{\partial Z} - Da_{H2O} r_{H2O} \quad (3.16)$$

$$\varepsilon \frac{\partial C_{gA2}^m}{\partial t_a} = - \frac{\partial(v_g C_{gA2}^m)}{\partial Z} - Da_{A2} r_{A2} \quad (3.17)$$

Y para los balances que no tienen término de reacción se hace un procedimiento similar llegando a:

$$\varepsilon \frac{\partial C_{gC}^m}{\partial t_a} = - \frac{\partial(v_g C_{gC}^m)}{\partial(Z)} - \frac{\partial(0.77C_{sB}^m + C_{schar}^m(v_s - v_g))}{\partial(Z)} \quad (3.18)$$

$$\varepsilon \frac{\partial C_{gH}^m}{\partial t_a} = - \frac{\partial(v_g C_{gH}^m)}{\partial(Z)} - \frac{\partial(0.7344C_{sB}^m + 0.2C_{schar}^m(v_s - v_g))}{\partial(Z)} \quad (3.19)$$

$$\varepsilon \frac{\partial C_{gO}^m}{\partial t_a} = - \frac{\partial(v_g C_{gO}^m)}{\partial(Z)} - \frac{\partial(0.7122C_{sB}^m + 0.02C_{schar}^m(v_s - v_g))}{\partial(Z)} \quad (3.20)$$

Para el balance del sólido se hace un procedimiento similar:

Cambiando la dependencia de la velocidad de reacción:

$$C_g = \gamma_{O_2}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{H_2}, \gamma_{A1}, \gamma_{A2}, \gamma_C, \gamma_H, \gamma_O, \quad C_s = \rho_B \gamma_B, \rho_s \gamma_{char}$$

Sustituyendo las variables adimensionales en la ecuación del balance de masa para el sólido queda de la siguiente manera:

$$\frac{\partial(C_{s0}^m C_s^m)}{\partial(t_r t_a)} = -\frac{\partial(v_s u_{s0} C_{s0}^m C_s^m)}{\partial(ZL)} - \mathbf{R}_s(C_s, C_g, T) \quad (3.21)$$

A los términos de reacción se les divide y multiplica por velocidades de reacción a condiciones de referencia:

$$\frac{\partial(C_{s0}^m C_s^m)}{\partial(t_r t_a)} = -\frac{\partial(v_s u_{s0} C_{s0}^m C_s^m)}{\partial(ZL)} - \mathbf{R}_s(C_s, C_g, T) \left(\frac{R_{sr}(C_{s0}, C_{g0}, T_r)}{R_{sr}(C_{s0}, C_{g0}, T_r)} \right) \quad (3.22)$$

Sacando las constantes

$$\frac{C_{s0}^m}{t_r} \frac{\partial(C_s^m)}{\partial(t_a)} = -\frac{u_{s0} C_{s0}^m}{L} \frac{\partial(v_s C_s^m)}{\partial(Z)} - \mathbf{R}_s(C_s, T) \left(\frac{R_{sr}(C_{s0}, C_{g0}, T_r)}{R_{sr}(C_{s0}, C_{g0}, T_r)} \right) \quad (3.23)$$

Despejando

$$\frac{\partial C_s^m}{\partial t_a} = -\left(\frac{t_r}{C_{s0}^m} \right) \left(\frac{u_{s0} C_{s0}^m}{L} \right) \frac{\partial(v_s C_s^m)}{\partial(Z)} - \left(\frac{t_r}{C_{s0}^m} \right) \mathbf{R}_s(C_s, C_g, T) \left(\frac{R_{sr}(C_{s0}, C_{g0}, T_r)}{R_{sr}(C_{s0}, C_{g0}, T_r)} \right) \quad (3.24)$$

Por otro lado sabiendo que: $t_r = \frac{L}{u_{s0}}$ y sustituyéndolo:

$$\frac{\partial C_s^m}{\partial t_a} = -\left(\frac{L}{C_{s0}^m u_{s0}} \right) \left(\frac{u_{s0} C_{s0}^m}{L} \right) \frac{\partial(v_s C_s^m)}{\partial(Z)} - \left(\frac{L}{C_{s0}^m u_{s0}} \right) \mathbf{R}_s(C_s, C_g, T) \left(\frac{R_{sr}(C_{s0}, C_{g0}, T_r)}{R_{sr}(C_{s0}, C_{g0}, T_r)} \right) \quad (3.25)$$

Simplificando

$$\frac{\partial C_s^m}{\partial t_a} = -\frac{\partial(v_s C_s^m)}{\partial(Z)} - \left(\frac{L}{C_{s0}^m u_{s0}} \right) \mathbf{R}_s(C_s, C_g, T) \left(\frac{R_{sr}(C_{s0}, C_{g0}, T_r)}{R_{sr}(C_{s0}, C_{g0}, T_r)} \right) \quad (3.26)$$

$$\text{Da}_s = \left(\frac{LR_{sr}(C_{s0}, C_{g0}, T_r)}{C_{s0}^m u_{s0}} \right); \mathbf{r}_s = \left(\frac{R_s(C_s, C_g, T)}{R_{sr}(C_{s0}, C_{g0}, T_r)} \right); \quad (3.27) \text{ y } (3.28)$$

Sustituyendo:

$$\frac{\partial C_s^m}{\partial t_a} = -\frac{\partial(v_s C_s^m)}{\partial(Z)} - \text{Da}_s \mathbf{r}_s \quad (3.29)$$

Para los balances por especies se hace un procedimiento similar:

$$\frac{\partial C_{schar}^m}{\partial t_a} = -\frac{\partial(v_s C_{schar}^m)}{\partial(Z)} - \text{Da}_{char} \mathbf{r}_{char} \quad (3.30)$$

Adimensionalización del balance de energía para el gas:

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial \left(\sum_{i=1}^{ng} \rho_{gi} (T_g) H_i^g (T_g) \right)}{\partial t} = - \frac{\partial \left(u_g \sum_{i=1}^{ng} \rho_{gi} (T_g) H_i^g (T_g) \right)}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_g^{eff} (T_g) \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) + A_{sw} h_{gw} [T_g - T_w] \\
& + A_{sg} h_{sg} [T_s - T_g] - Q_r^g (\rho_B, \rho_{A1} \gamma_{A1}, \rho_g (\mathbf{T}), \gamma_{O_2}, \gamma_{CH_4}, \gamma_{CO}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{H_2}, \gamma_{CO_2}, \mathbf{T}) \\
& H_i^g (T_g) = C_{Pi}^g (T_g - T_0), \quad i = N_2, O_2, H_2, CO, CO_2, CH_4, H_2O, A_1,
\end{aligned} \tag{3.31}$$

sustituyendo las variables adimensionales

$$\begin{aligned}
t_a &= \frac{t}{t_r}; \quad C_g^m = \frac{\rho_g}{C_{g0}^m}; \quad C_s^m = \frac{\rho_s}{C_{g0}^m}; \quad \tau_s = \frac{T}{T_r}; \quad \tau_g = \frac{T}{T_r}, \quad \tau_0 = \frac{T_0}{T_r}; \quad \tau_w = \frac{T_w}{T_r}; \quad Z = \frac{z}{L}; \quad v_g = \frac{u_g}{u_{g0}}; \\
v_s &= \frac{u_s}{u_{s0}}; \quad v_H = \frac{u_H}{u_{s0}}; \quad h_{swA} = \frac{h_{sw}}{h_{sw0}}, \quad h_{gWA} = \frac{h_{gw}}{h_{gw0}}; \quad h_{sgA} = \frac{h_{sg}}{h_{sg0}}; \quad C_{pA}^s = \frac{C_p^s}{C_{p0}^s}; \quad C_{pA}^g = \frac{C_p^g}{C_{p0}^g}; \quad \lambda_{TA} = \frac{\lambda_T^{eff}}{\lambda_{T0}};
\end{aligned}$$

$$D_{H0}^s = \frac{\lambda_{T0}}{C_{s0} C_{p0}^s}; \quad D_{H0}^g = \frac{\lambda_{T0}}{C_{g0} C_{p0}^g} C_{gi}^m = \frac{\rho_g \gamma_i}{C_{g0}^m}; \quad C_s^m = \frac{\rho_s \gamma_i}{C_{g0}^m}; \quad C_g = \frac{PM_g}{C_{g0}};$$

$$i = CO, CO_2, H_2, A_1, A_2, O_2, CH_4, H_2O; \quad C_s = \frac{\rho_s \gamma_i}{C_{s0}}; \quad i = CHAR, B$$

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial \left(\sum_{i=1}^{ng} C_g^m C_{g0}^m C_{pA}^g C_{p0}^g (\tau_g T_r - \tau_0 T_r) \right)}{\partial (t_a t_r)} = - \frac{\partial \left(v_g u_{g0} \sum_{i=1}^{ng} C_g^m C_{g0}^m C_{pA}^g C_{p0}^g (\tau_g T_r - \tau_0 T_r) \right)}{\partial (ZL)} \\
& + \frac{\partial}{\partial (ZL)} \left(\lambda_{TA} \lambda_{T0} \frac{\partial (\tau_g T_r)}{\partial (ZL)} \right) + A_{sw} h_{gWA} h_{gw0} [(\tau_g T_r) - (\tau_w T_r)] + A_{sg} h_{sgA} h_{sg0} [\tau_s T_r - \tau_g T_r] \\
& - Q_r^g (\rho_B, \rho_{A1} \gamma_{A1}, \rho_g (\mathbf{T}), \gamma_{O_2}, \gamma_{CH_4}, \gamma_{CO}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{H_2}, \gamma_{CO_2}, \mathbf{T})
\end{aligned} \tag{3.32}$$

$$i = N_2, O_2, H_2, CO, CO_2, CH_4, H_2O, A_1,$$

sacando los terminos constantes

$$\begin{aligned}
& \left(\frac{C_{g0}^m C_{p0}^g T_r}{t_r} \right) \frac{\partial \left(\sum_{i=1}^{ng} C_g^m C_{pA}^g (\tau_g - \tau_0) \right)}{\partial t_a} = - \left(\frac{C_{g0}^m C_{p0}^g u_{g0} T_r}{L} \right) \frac{\partial \left(v_g \sum_{i=1}^{ng} C_g^m C_{pA}^g (\tau_g - \tau_0) \right)}{\partial (ZL)} \\
& + \left(\frac{T_r \lambda_{T0}}{L^2} \right) \frac{\partial}{\partial Z} \left(\lambda_{TA} \frac{\partial \tau_g}{\partial Z} \right) + (A_{sw} h_{gWA} T) h_{gWA} [\tau_g - \tau_w] + (A_{sg} h_{sg0} T_r) h_{sgA} [\tau_s - \tau_g] \\
& - Q_r^g (\rho_B, \rho_{A1} \gamma_{A1}, \rho_g (\mathbf{T}), \gamma_{O_2}, \gamma_{CH_4}, \gamma_{CO}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{H_2}, \gamma_{CO_2}, \mathbf{T})
\end{aligned} \tag{3.33}$$

Despejando:

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial \left(\sum_{i=1}^{ng} C_g^m C_{PA}^g (\tau_g - \tau_0) \right)}{\partial t_a} = - \left(\frac{t_r}{C_{g0}^m C_{p0}^g T_r} \right) \left(\frac{C_{g0}^m C_{p0}^g u_{g0} T_r}{L} \right) \frac{\partial \left(v_g \sum_{i=1}^{ng} C_g^m C_{PA}^g (\tau_g - \tau_0) \right)}{\partial (ZL)} \\
& + \left(\frac{t_r}{C_{g0}^m C_{p0}^g T_r} \right) \left(\frac{T_r \lambda_{T0}}{L^2} \right) \frac{\partial}{\partial Z} \left(\lambda_{TA} \frac{\partial \tau_g}{\partial Z} \right) + \left(A_{sw} h_{gw0} T_r \right) \left(\frac{t_r}{C_{g0}^m C_{p0}^g T_r} \right) h_{gwA} [\tau_g - \tau_w] \\
& + \left(\frac{t_r}{C_{g0}^m C_{p0}^g T_r} \right) \left(A_{sg} h_{sg0} T_r \right) h_{sgA} [\tau_s - \tau_g] \\
& - \left(\frac{t_r}{C_{g0}^m C_{p0}^g T_r} \right) Q_r^g (\rho_B, \rho_{A1} \gamma_{A1}, \rho_g (\mathbf{T}), \gamma_{O_2}, \gamma_{CH_4}, \gamma_{CO}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{H_2}, \gamma_{CO_2}, \mathbf{T}) \quad (3.34)
\end{aligned}$$

$i = N_2, O_2, H_2, CO, CO_2, CH_4, H_2O, A_1,$

Simplificando

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial \left(\sum_{i=1}^{ng} C_g^m C_{PA}^g (\tau_g - \tau_0) \right)}{\partial t_a} = - \left(\frac{1}{\varepsilon} \right) \frac{\partial \left(v_g \sum_{i=1}^{ng} C_g^m C_{PA}^g (\tau_g - \tau_0) \right)}{\partial (ZL)} + \left(\frac{\lambda_{T0}}{C_{g0}^m C_{p0}^g u_{s0} L} \right) \frac{\partial}{\partial Z} \left(\lambda_{TA} \frac{\partial \tau_g}{\partial Z} \right) \\
& + \left(\frac{A_{sw} h_{gw0} L}{u_{s0} C_{g0}^m C_{p0}^g} \right) h_{gwA} [\tau_g - \tau_w] + \left(\frac{A_{sg} h_{sg0} L}{u_{s0} C_{g0}^m C_{p0}^g} \right) h_{sgA} [\tau_s - \tau_g] \\
& - \left(\frac{L Q_r^g (\rho_B, \rho_{A1} \gamma_{A1}, \rho_g (\mathbf{T}), \gamma_{O_2}, \gamma_{CH_4}, \gamma_{CO}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{H_2}, \gamma_{CO_2}, \mathbf{T})}{C_{g0}^m C_{p0}^g T_r u_{s0}} \right) \quad (3.35)
\end{aligned}$$

$i = N_2, O_2, H_2, CO, CO_2, CH_4, H_2O, A_1,$

Multiplicando el termino de acumulacion de (3.35) por $\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon} \right)$

$$\begin{aligned}
& \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{\partial \left(\sum_{i=1}^{ng} C_g^m C_{PA}^g (\tau_g - \tau_0) \right)}{\partial t_a} = - \left(\frac{1}{\varepsilon} \right) \frac{\partial \left(v_g \sum_{i=1}^{ng} C_g^m C_{PA}^g (\tau_g - \tau_0) \right)}{\partial (ZL)} + \left(\frac{\lambda_{T0}}{C_{g0}^m C_{p0}^g u_{s0} L} \right) \frac{\partial}{\partial Z} \left(\lambda_{TA} \frac{\partial \tau_g}{\partial Z} \right) \\
& + \left(\frac{A_{sw} h_{gw0} L}{u_{s0} C_{g0}^m C_{p0}^g} \right) h_{gwA} [\tau_g - \tau_w] + \left(\frac{A_{sg} h_{sg0} L}{u_{s0} C_{g0}^m C_{p0}^g} \right) h_{sgA} [\tau_s - \tau_g] \\
& - \left(\frac{L Q_r^g (\rho_B, \rho_{A1} \gamma_{A1}, \rho_g (\mathbf{T}), \gamma_{O_2}, \gamma_{CH_4}, \gamma_{CO}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{H_2}, \gamma_{CO_2}, \mathbf{T})}{C_{g0}^m C_{p0}^g T_r u_{s0}} \right) \quad (3.36)
\end{aligned}$$

$i = N_2, O_2, H_2, CO, CO_2, CH_4, H_2O, A_1,$

Pasa multiplicando ε todo el balance

$$\begin{aligned}
\varepsilon \frac{\partial \left(\sum_{i=1}^{ng} C_g^m C_{PA}^g (\tau_g - \tau_0) \right)}{\partial t_a} &= - \frac{\partial \left(v_g \sum_{i=1}^{ng} C_g^m C_{PA}^g (\tau_g - \tau_0) \right)}{\partial (ZL)} + \left(\frac{\lambda_{T0} \varepsilon}{C_{g0}^m C_{p0}^g u_{s0} L} \right) \frac{\partial}{\partial Z} \left(\lambda_{TA} \frac{\partial \tau_g}{\partial Z} \right) \\
&+ \left(\frac{A_{sw} h_{gw0} L \varepsilon}{u_{s0} C_{g0}^m C_{p0}^g} \right) h_{gWA} [\tau_g - \tau_w] + \left(\frac{A_{sg} h_{sg0} L \varepsilon}{u_{s0} C_{g0}^m C_{p0}^g} \right) h_{sgA} [\tau_s - \tau_g] \\
&- \left(\frac{\varepsilon L Q_r^g (\rho_B, \rho_{A1} \gamma_{A1}, \rho_g(\mathbf{T}), \gamma_{O_2}, \gamma_{CH_4}, \gamma_{CO}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{H_2}, \gamma_{CO_2}, \mathbf{T})}{C_{g0}^m C_{p0}^g T_r u_{s0}} \right) \tag{3.37} \\
i &= N_2, O_2, H_2, CO, CO_2, CH_4, H_2O, A_1,
\end{aligned}$$

Además se sabe $\varepsilon = \frac{u_{s0}}{u_{g0}}$ y $D_{H0}^g = \frac{\lambda_{T0}}{C_{g0}^m C_{p0}^g}$; sustituyendo

$$\begin{aligned}
\varepsilon \frac{\partial \left(\sum_{i=1}^{ng} C_g^m C_{PA}^g (\tau_g - \tau_0) \right)}{\partial t_a} &= - \frac{\partial \left(v_g \sum_{i=1}^{ng} C_g^m C_{PA}^g (\tau_g - \tau_0) \right)}{\partial (ZL)} + \left(\frac{D_{H0}^g}{u_{g0} L} \right) \frac{\partial}{\partial Z} \left(\lambda_{TA} \frac{\partial \tau_g}{\partial Z} \right) \\
&+ \left(\frac{h_{gw0} L A_{sw}}{u_{g0} C_{g0}^m C_{p0}^g} \right) h_{gWA} [\tau_g - \tau_w] + \left(\frac{A_{sg} h_{sg0} L A_{sg}}{u_{g0} C_{g0}^m C_{p0}^g} \right) h_{sgA} [\tau_s - \tau_g] \\
&- \left(\frac{L Q_r^g (\rho_B, \rho_{A1} \gamma_{A1}, \rho_g(\mathbf{T}), \gamma_{O_2}, \gamma_{CH_4}, \gamma_{CO}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{H_2}, \gamma_{CO_2}, \mathbf{T})}{C_{g0}^m C_{p0}^g T_r u_{g0}} \right) \tag{3.38} \\
i &= N_2, O_2, H_2, CO, CO_2, CH_4, H_2O, A_1,
\end{aligned}$$

Además se sabe que:

$$Q_r^g (\rho_B, \rho_{A1} \gamma_{A1}, \rho_g(\mathbf{T}), \gamma_{O_2}, \gamma_{CH_4}, \gamma_{CO}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{H_2}, \gamma_{CO_2}, \mathbf{T}) = \Delta H R_r^g (C_g, C_s, \mathbf{T})$$

sustituyendo en el balance de energía:

$$\begin{aligned}
\varepsilon \frac{\partial \left(\sum_{i=1}^{ng} C_g^m C_{PA}^g (\tau_g - \tau_0) \right)}{\partial t_a} &= - \frac{\partial \left(v_g \sum_{i=1}^{ng} C_g^m C_{PA}^g (\tau_g - \tau_0) \right)}{\partial (ZL)} + \left(\frac{D_{H0}^g}{u_{g0} L} \right) \frac{\partial}{\partial Z} \left(\lambda_{TA} \frac{\partial \tau_g}{\partial Z} \right) \\
&+ \left(\frac{h_{gw0} L A_{sw}}{u_{g0} C_{g0}^m C_{p0}^g} \right) h_{gWA} [\tau_g - \tau_w] + \left(\frac{A_{sg} h_{sg0} L A_{sg}}{u_{g0} C_{g0}^m C_{p0}^g} \right) h_{sgA} [\tau_s - \tau_g] - \left(\frac{L \Delta H R_r^g (C_g, C_s, \mathbf{T}_g)}{C_{g0}^m C_{p0}^g T_r u_{g0}} \right) \tag{3.39} \\
&\text{y multiplicando el término de reacción por: } \left(\frac{R(C_{s0}, C_{g0}, T_r)}{R(C_{s0}, C_{g0}, T_r)} \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\varepsilon \frac{\partial \left(\sum_{i=1}^{ng} C_g^m C_{PA}^g (\tau_g - \tau_0) \right)}{\partial t_a} &= - \frac{\partial \left(v_g \sum_{i=1}^{ng} C_g^m C_{PA}^g (\tau_g - \tau_0) \right)}{\partial(ZL)} + \left(\frac{D_{H0}^g}{u_{g0} L} \right) \frac{\partial}{\partial Z} \left(\lambda_{TA} \frac{\partial \tau_g}{\partial Z} \right) \\
&+ \left(\frac{h_{gw0} LA_{sw}}{u_{g0} C_{g0}^m C_{p0}^g} \right) h_{gwA} [\tau_g - \tau_w] + \left(\frac{A_{sg} h_{sg0} LA_{sg}}{u_{g0} C_{g0}^m C_{p0}^g} \right) h_{sgA} [\tau_s - \tau_g] \\
&- \left(\frac{L \Delta H R_r^g (C_g, C_s, T_g)}{C_{g0}^m C_{p0}^g T_r u_{g0}} \right) \left(\frac{R(C_{s0}, C_{g0}, T_r)}{R(C_{s0}, C_{g0}, T_r)} \right)
\end{aligned} \tag{3.40}$$

Definiendo los números adimensionales:

$$\frac{1}{Pe_{gH}} = \left(\frac{D_{H0}^g}{u_{g0} L} \right): \text{el inverso del número de Peclet}$$

$$St_{gw} = \left(\frac{h_{gw0} LA_{sw}}{C_{g0}^m C_{p0}^g u_{g0}} \right): \text{el número de Stanton de la pared}$$

$$St_{sg}^g = \left(\frac{L h_{sg0} A_{sg}}{C_{g0}^m C_{p0}^g u_{g0}} \right): \text{el número de Stanton de las tranferencia del sólido-gas}$$

Y para el término de reacción:

$$Da_i = \left(\frac{LR(C_{s0}, C_{g0}, T_r)}{C_{g0}^m u_{g0}} \right): \text{número de Damkholer}$$

$$B_i = \left(\frac{\Delta H_j}{C_{p0}^g T_r} \right): \text{incremento adiabático de la temperatura}$$

$$r_i = \left(\frac{R_r^g (C_g, C_s, T)}{R(C_{s0}, C_{g0}, T_r)} \right): \text{relación de las velocidades de reacción}$$

sustituyendo los números adimensionales, queda el balance de energía para el gas adimensional de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}
\varepsilon \frac{\partial \left(\sum_{i=1}^{ng} C_g^m C_{PA}^g (\tau_g - \tau_0) \right)}{\partial t_a} &= - \frac{\partial \left(v_g \sum_{i=1}^{ng} C_g^m C_{PA}^g (\tau_g - \tau_0) \right)}{\partial(ZL)} + \frac{1}{Pe_{gH}} \frac{\partial}{\partial Z} \left(\lambda_{TA} \frac{\partial \tau_g}{\partial Z} \right) + St_{gw} h_{gwA} [\tau_g - \tau_w] \\
&+ St_{sg}^g h_{sgA} [\tau_s - \tau_g] - Da_i B_i r_i
\end{aligned} \tag{3.41}$$

$i = N_2, O_2, H_2, CO, CO_2, CH_4, H_2O, A_1,$

Balance de energía para el sólido

$$\begin{aligned} \frac{\partial \left(\sum_{i=1}^{ns} \rho_{si} H_i^s (T_s) \right)}{\partial t} &= - \frac{\partial \left(u_s \sum_{i=1}^{ns} \rho_{si} H_i^s (T_s) \right)}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_s^{eff} (T_s, T_g) \frac{\partial T_s}{\partial z} \right) + A_{sw} h_{sw} [T_s - T_w] \\ &+ A_{sg} h_{sg} [T_s - T_g] - Q_r^s (\rho_B, \rho_g (T), \gamma_{O_2}, \gamma_{CO}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{H_2}, \gamma_{CO_2}, T_s) \\ H_i^s (T_s) &= C_{pi}^s (T_s - T_0), \quad i = B, Char \end{aligned} \quad (3.42)$$

Sustituyendo las variables adimensionales:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \left(\sum_{i=1}^{ns} C_s^m C_{s0}^m C_{PA}^s C_{p0}^s (\tau_s T_r - \tau_0 T_r) \right)}{\partial (t_a t_r)} &= - \frac{\partial \left(v_s u_{s0} \sum_{i=1}^{ng} C_s^m C_{s0}^m C_{PA}^s C_{p0}^s (\tau_s T_r - \tau_0 T_r) \right)}{\partial (ZL)} \\ &+ \frac{\partial}{\partial (ZL)} \left(\lambda_{TA} \lambda_{T0} \frac{\partial (\tau_s T_r)}{\partial (ZL)} \right) + A_{sw} h_{swA} h_{sw0} [(\tau_s T_r) - (\tau_w T_r)] + A_{sg} h_{sgA} h_{sg0} [\tau_s T_r - \tau_g T_r] \\ &- Q_r^s (\rho_B, \rho_g (T), \gamma_{O_2}, \gamma_{CO}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{H_2}, \gamma_{CO_2}, T_s) \\ i &= B, Char \end{aligned} \quad (3.43)$$

sacando los términos constantes

$$\begin{aligned} \left(\frac{C_{s0}^m C_{p0}^s T_r}{t_r} \right) \frac{\partial \left(\sum_{i=1}^{ng} C_s^m C_{PA}^s (\tau_s - \tau_0) \right)}{\partial t_a} &= - \left(\frac{C_{s0}^m C_{p0}^s u_{s0} T_r}{L} \right) \frac{\partial \left(v_s \sum_{i=1}^{ng} C_s^m C_{PA}^s (\tau_s - \tau_0) \right)}{\partial (ZL)} \\ &+ \left(\frac{T_r \lambda_{T0}}{L^2} \right) \frac{\partial}{\partial Z} \left(\lambda_{TA} \frac{\partial \tau_s}{\partial Z} \right) + (A_{sw} h_{sw0} T) h_{swA} [\tau_s - \tau_w] + (A_{sg} h_{sg0} T_r) h_{sgA} [\tau_s - \tau_g] \\ &- Q_r^s (\rho_B, \rho_g (T), \gamma_{O_2}, \gamma_{CO}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{H_2}, \gamma_{CO_2}, T_s) \\ i &= B, Char \end{aligned} \quad (3.44)$$

Despejando:

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial \left(\sum_{i=1}^{ns} C_s^m C_{PA}^s (\tau_s - \tau_0) \right)}{\partial t_a} = - \left(\frac{t_r}{C_{s0}^m C_{p0}^s T_r} \right) \left(\frac{C_{s0}^m C_{p0}^s u_{s0} T_r}{L} \right) \frac{\partial \left(v_s \sum_{i=1}^{ns} C_s^m C_{PA}^s (\tau_s - \tau_0) \right)}{\partial (ZL)} \\
& + \left(\frac{t_r}{C_{s0}^m C_{p0}^s T_r} \right) \left(\frac{T_r \lambda_{T0}}{L^2} \right) \frac{\partial}{\partial Z} \left(\lambda_{TA} \frac{\partial \tau_s}{\partial Z} \right) + (A_{sw} h_{sw0} T_r) \left(\frac{t_r}{C_{s0}^m C_{p0}^s T_r} \right) h_{swA} [\tau_s - \tau_w] \\
& + \left(\frac{t_r}{C_{s0}^m C_{p0}^s T_r} \right) (A_{sg} h_{sg0} T_r) h_{sgA} [\tau_s - \tau_g] - \left(\frac{t_r}{C_{s0}^m C_{p0}^s T_r} \right) \\
& - Q_r^s (\rho_B, \rho_g(T), \gamma_{O_2}, \gamma_{CO}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{H_2}, \gamma_{CO_2}, T_s) \\
& i = B, Char
\end{aligned} \tag{3.45}$$

Simplificando

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial \left(\sum_{i=1}^{ns} C_s^m C_{PA}^s (\tau_s - \tau_0) \right)}{\partial t_a} = - \frac{\partial \left(v_s \sum_{i=1}^{ns} C_s^m C_{PA}^s (\tau_s - \tau_0) \right)}{\partial (ZL)} + \left(\frac{\lambda_{T0}}{C_{s0}^m C_{p0}^s u_{s0} L} \right) \frac{\partial}{\partial Z} \left(\lambda_{TA} \frac{\partial \tau_s}{\partial Z} \right) \\
& + \left(\frac{A_{sw} h_{sw0} L}{u_{s0} C_{s0}^m C_{p0}^s} \right) h_{swA} [\tau_s - \tau_w] + \left(\frac{A_{sg} h_{sg0} L}{u_{s0} C_{s0}^m C_{p0}^s} \right) h_{sgA} [\tau_s - \tau_g] \\
& - \left(\frac{L Q_r^s (\rho_B, \rho_g(T), \gamma_{O_2}, \gamma_{CO}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{H_2}, \gamma_{CO_2}, T_s)}{C_{s0}^m C_{p0}^s T_r u_{s0}} \right) \tag{3.13} \\
& i = B, Char
\end{aligned} \tag{3.46}$$

Además se sabe $D_{H0}^s = \frac{\lambda_{T0}}{C_{s0}^m C_{p0}^s}$; sustituyendo en (3.46)

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial \left(\sum_{i=1}^{ns} C_s^m C_{PA}^s (\tau_s - \tau_0) \right)}{\partial t_a} = - \frac{\partial \left(v_s \sum_{i=1}^{ns} C_s^m C_{PA}^s (\tau_s - \tau_0) \right)}{\partial (ZL)} + \left(\frac{D_{H0}^s}{u_{s0} L} \right) \frac{\partial}{\partial Z} \left(\lambda_{TA} \frac{\partial \tau_s}{\partial Z} \right) \\
& + \left(\frac{h_{sw0} L A_{sw}}{u_{s0} C_{s0}^m C_{p0}^s} \right) h_{swA} [\tau_s - \tau_w] + \left(\frac{A_{sg} h_{sg0} L A_{sg}}{u_{s0} C_{s0}^m C_{p0}^s} \right) h_{sgA} [\tau_s - \tau_g] \\
& - \left(\frac{L Q_r^s (\rho_B, \rho_g(T), \gamma_{O_2}, \gamma_{CO}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{H_2}, \gamma_{CO_2}, T_s)}{C_{s0}^m C_{p0}^s T_r u_{s0}} \right) \\
& i = B, Char
\end{aligned} \tag{3.47}$$

Por otro lado el término de reacción se puede representar de la siguiente manera:

$$Q_r^s (\rho_B, \rho_g(T), \gamma_{O_2}, \gamma_{CO}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{H_2}, \gamma_{CO_2}, T_s) = \Delta H R_r^s (C_g, C_s, T)$$

sustituyendo

$$\frac{\partial \left(\sum_{i=1}^{ns} C_s^m C_{PA}^s (\tau_s - \tau_0) \right)}{\partial t_a} = - \frac{\partial \left(v_s \sum_{i=1}^{ns} C_s^m C_{PA}^s (\tau_s - \tau_0) \right)}{\partial (ZL)} + \left(\frac{D_{H0}^s}{u_{s0} L} \right) \frac{\partial}{\partial Z} \left(\lambda_{TA} \frac{\partial \tau_s}{\partial Z} \right) + \left(\frac{h_{sw0} LA_{sw}}{u_{s0} C_{s0}^m C_{p0}^s} \right) h_{swA} [\tau_s - \tau_w] + \left(\frac{A_{sg} h_{sg0} LA_{sg}}{u_{s0} C_{s0}^m C_{p0}^s} \right) h_{sgA} [\tau_s - \tau_g] - \left(\frac{L \Delta H R_r^s (C_g, C_s, T)}{C_{s0}^m C_{p0}^s T_r u_{s0}} \right) \quad (3.48)$$

$i = B, Char$

Multiplicando el término de reacción por: $\left(\frac{R(C_{s0}, C_{g0}, T_r)}{R(C_{s0}, C_{g0}, T_r)} \right)$

$$\frac{\partial \left(\sum_{i=1}^{ns} C_s^m C_{PA}^s (\tau_s - \tau_0) \right)}{\partial t_a} = - \frac{\partial \left(v_s \sum_{i=1}^{ns} C_s^m C_{PA}^s (\tau_s - \tau_0) \right)}{\partial (ZL)} + \left(\frac{D_{H0}^s}{u_{s0} L} \right) \frac{\partial}{\partial Z} \left(\lambda_{TA} \frac{\partial \tau_s}{\partial Z} \right) + \left(\frac{h_{sw0} LA_{sw}}{u_{s0} C_{s0}^m C_{p0}^s} \right) h_{swA} [\tau_s - \tau_w] + \left(\frac{A_{sg} h_{sg0} LA_{sg}}{u_{s0} C_{s0}^m C_{p0}^s} \right) h_{sgA} [\tau_s - \tau_g] - \left(\frac{L \Delta H R_r^s (C_g, C_s, T)}{C_{s0}^m C_{p0}^s T_r u_{s0}} \right) \left(\frac{R(C_{s0}, C_{g0}, T_r)}{R(C_{s0}, C_{g0}, T_r)} \right) \quad (3.49)$$

$i = B, Char$

Definiendo los números adimensionales:

$$\frac{I}{Pe_{sH}} = \left(\frac{D_{H0}^s}{u_{s0} L} \right): \text{el inverso del número de Peclet}$$

$$St_{sw} = \left(\frac{h_{sw0} LA_{sw}}{C_{s0}^m C_{p0}^s u_{s0}} \right): \text{el número de Stanton de la pared}$$

$$St_{sg}^s = \left(\frac{L h_{sg0} A_{sg}}{C_{s0}^m C_{p0}^s u_{s0}} \right): \text{el número de Stanton de las tranferencia del sólido-gas}$$

Y para el término de reacción:

$$Da_i = \left(\frac{LR(C_{s0}, C_{g0}, T_r)}{C_{s0}^m u_{s0}} \right): \text{número de Damkholer}$$

$$B_i = \left(\frac{\Delta H_i}{C_{p0}^s T_r} \right): \text{incremento adiabático de la temperatura}$$

$$r_i = \left(\frac{R_r^s (C_g, C_s, T)}{R(C_{s0}, C_{g0}, T_r)} \right): \text{relación de las velocidades de reacción}$$

Sustituyendo los números adimensionales, queda el balance de energía para el gas adimensional de la siguiente forma:

$$\frac{\partial \left(\sum_{i=1}^{ns} C_s^m C_{PA}^s (\tau_s - \tau_0) \right)}{\partial t_a} = - \frac{\partial \left(v_s \sum_{i=1}^{ns} C_s^m C_{PA}^s (\tau_s - \tau_0) \right)}{\partial (ZL)} + \frac{1}{Pe_{sH}} \frac{\partial}{\partial Z} \left(\lambda_{TA} \frac{\partial \tau_s}{\partial Z} \right) + St_{sw} h_{swA} [\tau_s - \tau_w]$$

$$+ St_{sg}^s h_{sgA} [\tau_s - \tau_g] - Da_i B_i r_i \quad (3.50)$$

$i = B, Char$

Balace de energía adimensional simplificando (sólido gas)

Sumando los balances de energía del sólido y del gas y validando la hipótesis de equilibrio térmico, se obtiene el siguiente balance adimensional:

$$\frac{\partial \left(\varepsilon \sum_{i=1}^{ng} C_g^m C_{PA}^g (\tau - \tau_0) + \sum_{i=1}^{ns} C_s^m C_{PA}^s (\tau - \tau_0) \right)}{\partial t_a} = - \frac{\partial \left(v_s \sum_{i=1}^{ng} C_g^m C_{PA}^g (\tau - \tau_0) + v_g \sum_{i=1}^{ns} C_s^m C_{PA}^s (\tau - \tau_0) \right)}{\partial Z}$$

$$+ \frac{1}{Pe_H} \frac{\partial}{\partial Z} \left(\lambda_{TA} \frac{\partial \tau}{\partial Z} \right) + St_w h_{wA} [\tau - \tau_w] - Da_i B_i r_i \quad (3.51)$$

$i = N_2, O_2, H_2, CO, CO_2, CH_4, H_2O, A_1, B, Char$

Pero se sabe que $C_g^m \ll C_s^m$, por lo tanto

$$\varepsilon \sum_{i=1}^{ng} C_g^m C_{PA}^g (\tau - \tau_0) + \sum_{i=1}^{ns} C_s^m C_{PA}^s (\tau - \tau_0) \approx \sum_{i=1}^{ns} C_s^m C_{PA}^s (\tau - \tau_0)$$

Entonces simplificando queda de la siguiente forma:

$$\frac{\partial \left(\sum_{i=1}^{ns} C_s^m C_{PA}^s (\tau - \tau_0) \right)}{\partial t_a} = - \frac{\partial \left(v_s \sum_{i=1}^{ng} C_g^m C_{PA}^g (\tau - \tau_0) \right)}{\partial Z} + \frac{1}{Pe_H} \frac{\partial}{\partial Z} \left(\lambda_{TA} \frac{\partial \tau}{\partial Z} \right)$$

$$+ St_w h_{wA} [\tau - \tau_w] - Da_i B_i r_i \quad (3.52)$$

$i = N_2, O_2, H_2, CO, CO_2, CH_4, H_2O, A_1, B, Char$

Condiciones de frontera dimensionales:

$$Z=0; \quad \rho_s = \rho_{se}; \quad \rho_{g0} (T_{g0}) A_0 u_{g0} = A_e u_{g,e} \rho_{ge} (T_{ge}); \quad \rho_{s0} A u_{s,0} = A u_{s,e} \rho_{se} \quad (3.53) \text{ y } (3.54)$$

$$\frac{1}{Pe_f} k_{fa} \frac{\partial \tau}{\partial Z} + \frac{1}{Pe_R} k_{ra} \frac{\partial \tau^4}{\partial Z} = C_s^m C_{PA}^s v_H (\tau - \tau_e) \quad (3.55)$$

$$Z=L; \quad \rho_{sN+1} = \rho_{sN}; \quad \rho_{gN+1} (T_g) = \rho_{gN} (T_g); \quad (3.56) \text{ y } (3.57)$$

$$\frac{1}{Pe_f} k_{fa} \frac{\partial \tau}{\partial Z} + \frac{1}{Pe_R} k_{ra} \frac{\partial \tau^4}{\partial Z} = h_\gamma (\tau - \tau_a) \quad (3.58)$$

Anexo 4. Tabla de parámetros cinéticos ajustados

REACCIÓN	Velocidad de reacción	E $\left(\frac{kJ}{mol}\right)$	A	$\Delta H \left(\frac{kJ}{kmol}\right)$
Pirólisis primaria (Rp1)	$R_{p1} = A_{p1} \exp\left(\frac{-E_{p1}}{RT_s}\right) \left(\frac{I}{\alpha_s}\right) \left(\frac{\rho_B}{PM_B}\right)$	63	$1.516 \times 10^3 \left(\frac{1}{s}\right)$	-8975.23
Pirólisis secundaria (Rp2)	$R_{p2}(\rho_{A1}\gamma_{A1}, T_g) = \varepsilon A_{p2} \exp\left(-\frac{E_{p2}}{R_g T_g}\right) \rho_{A1}\gamma_{A1}$	133.75	$4.28 \times 10^6 \left(\frac{1}{s}\right)$	583.8
Combustión de Alquitrán (Rc1)	$R_{c1}(\rho_g(T_g)\gamma_{A1}, \rho_g(T_g)\gamma_{O2}, T_g) = \varepsilon A_{c1} \exp\left(-\frac{E_{c1}}{R_g T_g}\right) T_g \left(\frac{\rho_g(T_g)\gamma_{A1}}{PM_{A1}}\right) \left(\frac{\rho_g(T_g)\gamma_{O2}}{PM_{O2}}\right)$	80.5	$9200 \left(\frac{m^3}{kmol}\right) (sK)^{-1}$	-24.28X10 ⁴
Combustión de CH4 (Rc2)	$R_{c2}(\rho_g(T_g)\gamma_{CH4}, \rho_g(T_g)\gamma_{O2}, T_g) = \varepsilon A_{c2} \exp\left(-\frac{E_{c2}}{R_g T_g}\right) T_g \left(\frac{\rho_g(T_g)\gamma_{CH4}}{PM_{CH4}}\right) \left(\frac{\rho_g(T_g)\gamma_{O2}}{PM_{O2}}\right)$	80.5	$9200 \left(\frac{m^3}{kmol}\right) (sK)^{-1}$	-80.30X10 ⁴
Combustión de CO (Rc3)	$R_{c3}(\rho_g(T_g)\gamma_{CO}, \rho_g(T_g)\gamma_{O2}, \rho_g(T_g)\gamma_{HO2}, T_g) = \varepsilon A_{c3} \exp\left(-\frac{E_{c3}}{R_g T_g}\right) T_g \left(\frac{\rho_g(T_g)\gamma_{CO}}{PM_{CO}}\right) \left(\frac{\rho_g(T_g)\gamma_{O2}}{PM_{O2}}\right) \left(\frac{\rho_g(T_g)\gamma_{HO2}}{PM_{O2}}\right)^{0.5}$	125.6	$1.3 \times 10^{11} \left(\frac{m^3}{kmol}\right)^{0.75} (s)^{-1}$	-28.29X10 ⁴

REACCIÓN	Velocidad de reacción	E $\left(\frac{kJ}{mol}\right)$	A	$\Delta H \left(\frac{kJ}{kmol}\right)$
Combustión de H2 (Rc4)	$R_{c4}(\rho_g(T_g)\gamma_{H_2}, \rho_g(T_g)\gamma_{O_2}, T_g) = \varepsilon A_{c4} \exp\left(-\frac{E_{c4}}{R_g T_g}\right) \left(\frac{\rho_g(T_g)\gamma_{H_2}}{PM_{H_2}}\right) \left(\frac{\rho_g(T_g)\gamma_{O_2}}{PM_{O_2}}\right)$	83	$1 \times 10^8 \left(\frac{m^3}{s \text{ kmol}}\right)$	-28.58×10^4
WGS (Rwg)	$R_{wg}(\rho_g(T_g)\gamma_{CO}, \rho_g(T_g)\gamma_{H_2O}, \rho_g(T_g)\gamma_{H_2}, \rho_g(T_g)\gamma_{CO_2}, T_g) = \varepsilon k_{wg}(\rho_g(T_g)\gamma_{CO})(\rho_g(T_g)\gamma_{H_2O}) - \varepsilon k_{wg} \left(\frac{(\rho_g(T_g)\gamma_{CO})(\rho_g(T_g)\gamma_{H_2O})}{K_E}\right)$ $k_{wg} = A_{wg} \exp\left(-\frac{E_{wg}}{R_g T_g}\right); \quad k_E = A_E \exp\left(-\frac{E_E}{R_g T_g}\right)$	$E_{wg} = 12.6$ $E_E = 32.9$	$A_{wg} = 2780 \left(\frac{m^3}{kmol \text{ s}}\right)$ $A_E = 0.0265$	-41.2×10^3
Combustión de carbonizado (Rc5)	$R_{c5}(\rho_s \gamma_C, \rho_g(T_g)\gamma_{O_2}, T_s) = \frac{\rho_g(T_g)\gamma_{O_2}}{\frac{1}{k_m} + \frac{1}{k_{c5}(T_s)}} A_p V_p$ $k_{c5}(T_s) = A_{c5} \exp\left(-\frac{E_{c5}}{R_g T_s}\right)$ $k_m = \frac{2.06 U_g}{\varepsilon} R_e^{-0.575} S_c^{-2/3}$	232.58	$5.67 \times 10^9 \left(\frac{1}{s}\right)$	-71.99×10^4

REACCIÓN	Velocidad de reacción	$E \left(\frac{kJ}{mol} \right)$	A	$\Delta H \left(\frac{kJ}{kmol} \right)$
Reacción de gasificación con CO2 (Rg1)	$R_{g1}(\rho_g(T_g)\gamma_{CO_2}, T_s) = \frac{\rho_g(T_g)\gamma_{CO_2}}{\frac{1}{k_m} + \frac{1}{k_{g1}(T_s)}} A_P V_P$ $k_{g1}(T_s) = A_{g1} \exp\left(-\frac{E_{g1}}{R_g T_s}\right)$	213.64	$1 \times 10^7 \left(\frac{m}{s \cdot k} \right)$	172.6×10^3
Reacción de gasificación con H2 (Rg2)	$R_{g2}(\rho_g(T_g)\gamma_{H_2}, T_s) = \frac{\rho_g(T_g)\gamma_{H_2}}{\frac{1}{k_m} + \frac{1}{k_{g2}(T_s)}} A_P V_P$ $k_{g2}(T_s) = A_{g2} \exp\left(-\frac{E_{g2}}{R_g T_s}\right)$	218	$10000 \left(\frac{m}{s \cdot k} \right)$	-74.93×10^3
Reacción de gasificación con H2O, (Rg3)	$R_{g3}(\rho_g(T_g)\gamma_{H_2O}, T_s) = \frac{\rho_g(T_g)\gamma_{H_2O}}{\frac{1}{k_m} + \frac{1}{k_{g3}(T_s)}} A_P V_P$ $k_{g3}(T_s) = A_{g3} \exp\left(-\frac{E_{g3}}{R_g T_s}\right)$	207.1	$1 \times 10^7 \left(\frac{m}{s \cdot k} \right)$	131.4×10^3

Anexo 5. Adimensionalización del nuevo balance de energía

Partiendo de la suma del balance de energía del sólido más el gas

$$\frac{\partial \left(\sum_{i=1}^{ns} \rho_{si} C_{Pi}^s (T - T_0) \right)}{\partial t} = - \frac{\partial \left(u_s \sum_{i=1}^{ns} \rho_{si} C_{Pi}^s (T - T_0) \right)}{\partial z} + k_b \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{4} \frac{\partial T^4}{\partial z} \right) + k_f \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - A_w h_w [T - T_w] + Q_r (\rho_B, \rho_{A1} \gamma_{A1}, \gamma_{A2}, \rho_g (T), \gamma_{O_2}, \gamma_{CH_4}, \gamma_{CO}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{H_2}, \gamma_{CO_2}, T) \quad (5.1)$$

Pero se sabe que el término de reacción puede ser representado de la siguiente forma:

$$Q_r (\rho_B, \rho_{A1} \gamma_{A1}, \gamma_{A2}, \rho_g (T), \gamma_{O_2}, \gamma_{CH_4}, \gamma_{CO}, \gamma_{H_2O}, \gamma_{H_2}, \gamma_{CO_2}, T) = \Delta HR(C_s, T)$$

Sustituyendo en el balance de energía

$$\frac{\partial \left(\sum_{i=1}^{ns} \rho_{si} C_{Pi}^s (T - T_0) \right)}{\partial t} = - \frac{\partial \left(u_s \sum_{i=1}^{ns} \rho_{si} C_{Pi}^s (T - T_0) \right)}{\partial z} + k_b \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{4} \frac{\partial T^4}{\partial z} \right) + k_f \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - A_w h_w [T - T_w] + \Delta HR(C_s, T) \quad (5.2)$$

sustituyendo las variables adimensionales

$$\frac{\partial \left(\sum_{i=1}^{ns} C_s^m C_{s0}^m C_{PA}^s C_{p0}^s (\tau T_r - \tau_0 T_r) \right)}{\partial (t_r t_a)} = - \frac{\partial \left(v_s u_{s0} \sum_{i=1}^{ns} C_s^m C_{s0}^m C_{PA}^s C_{p0}^s (\tau T_r - \tau_0 T_r) \right)}{\partial (ZL)} + k_b \frac{\partial}{\partial (ZL)} \left(\frac{1}{4} \frac{\partial (\tau T_r)^4}{\partial (ZL)} \right) + k_f \frac{\partial^2 (\tau T_r)}{\partial (ZL)^2} - A_w h_{wA} h_{w0} [\tau T_r - \tau_0 T_r] + \Delta HR(C_s, T) \quad (5.3)$$

Sacando los términos constantes

$$\left(\frac{C_{s0}^m C_{p0}^s T_r}{t_r} \right) \frac{\partial \left(\sum_{i=1}^{ns} C_s^m C_{PA}^s (\tau - \tau_0) \right)}{\partial t_a} = - \left(\frac{C_{s0}^m C_{p0}^s T_r u_{s0}}{t_r L} \right) \frac{\partial \left(v_s \sum_{i=1}^{ns} C_s^m C_{PA}^s (\tau - \tau_0) \right)}{\partial Z} + \frac{1}{4} \frac{k_b T_r^4}{L^2} \frac{\partial}{\partial Z} \left(\frac{\partial (\tau)^4}{\partial Z} \right) + \frac{k_f T_r}{L^2} k_f \frac{\partial^2 (\tau)}{\partial Z^2} - A_w h_{wA} T_r h_{w0} [\tau - \tau_0] + \Delta HR(C_s, T) \quad (5.4)$$

Despejando y simplificando

$$\frac{\partial \left(\sum_{i=1}^{ns} C_s^m C_{PA}^s (\tau - \tau_0) \right)}{\partial t_a} = - \frac{\partial \left(v_s \sum_{i=1}^{ns} C_s^m C_{PA}^s (\tau - \tau_0) \right)}{\partial Z} + \left(\frac{1}{4} \frac{k_b T_r^3}{LC_{s0}^m C_{p0}^s u_{s0}} \right) \frac{\partial^2 \tau^4}{\partial Z^2} + \left(\frac{k_f}{LC_{s0}^m C_{p0}^s u_{s0}} \right) \frac{\partial^2 \tau}{\partial Z^2} - \left(\frac{A_w h_{w0} L}{C_{s0}^m C_{p0}^s u_{s0}} \right) h_{wA} [\tau - \tau_w] + \left(\frac{L \Delta HR(C_s, T)}{u_{s0} C_{s0}^m C_{p0}^s T_r} \right) \quad (5.5)$$

Definiendo a $D_{b0} = \left(\frac{1}{4} \frac{k_b}{C_{s0}^m C_{p0}^s} \right)$; $D_{f0} = \left(\frac{k_f}{C_{s0}^m C_{p0}^s} \right)$; y sustituyendo en (5.5)

$$\frac{\partial \left(\sum_{i=1}^{ns} C_s^m C_{PA}^s (\tau - \tau_0) \right)}{\partial t_a} = - \frac{\partial \left(+v_s \sum_{i=1}^{ns} C_s^m C_{PA}^s (\tau - \tau_0) \right)}{\partial Z} + \left(\frac{D_{b0} T_r^3}{Lu_{s0}} \right) \frac{\partial^2 \tau^4}{\partial Z^2} + \left(\frac{D_{f0}}{Lu_{s0}} \right) \frac{\partial^2 \tau}{\partial Z^2} - \left(\frac{A_w h_{w0} L}{C_{s0}^m C_{p0}^s u_{s0}} \right) h_{wA} [\tau - \tau_w] + \left(\frac{L \Delta HR(C_s, T)}{u_{s0} C_{s0}^m C_{p0}^s T_r} \right) \quad (5.6)$$

Multiplicando el término de reacción de (5.6) por: $\left(\frac{R(C_{s0}, T_r)}{R(C_{s0}, T_r)} \right)$

$$\frac{\partial \left(\sum_{i=1}^{ns} C_s^m C_{PA}^s (\tau - \tau_0) \right)}{\partial t_a} = - \frac{\partial \left(v_s \sum_{i=1}^{ns} C_s^m C_{PA}^s (\tau - \tau_0) \right)}{\partial Z} + \left(\frac{D_{b0} T_r^3}{Lu_{s0}} \right) \frac{\partial^2 \tau^4}{\partial Z^2} + \left(\frac{D_{f0}}{Lu_{s0}} \right) \frac{\partial^2 \tau}{\partial Z^2} - \left(\frac{A_w h_{w0} L}{C_{s0}^m C_{p0}^s u_{s0}} \right) h_{wA} [\tau - \tau_w] + \left(\frac{L \Delta HR(C_s, T)}{u_{s0} C_{s0}^m C_{p0}^s T_r} \right) \left(\frac{R(C_{s0}, T_r)}{R(C_{s0}, T_r)} \right) \quad (5.7)$$

Definiendo los números adimensionales:

$$\frac{I}{Pe_R} = \left(\frac{D_{b0} T_r^3}{u_{s0} L} \right): \text{ número de radiación}$$

$$\frac{I}{Pe_{s,F}} = \left(\frac{D_{f0}}{u_{s0} L} \right): \text{ el inverso del número de Peclet de conducción de calor tipo Fourier}$$

$$St_{s,w} = \left(\frac{h_{w0} L A_{sw}}{C_{s0}^m C_{p0}^s u_{s0}} \right): \text{ el número de Stanton de la pared}$$

Y para el término de reacción:

$$Da_j = \left(\frac{LR(C_{s0}, T_r)}{C_{s0}^m u_{s0}} \right): \text{ número de Damkholer}$$

$$B_j = \left(\frac{\Delta H_j}{C_{p0}^s T_r} \right): \text{ incremento adiabático de la temperatura}$$

$$r_j = \left(\frac{R(C_s, T)}{R(C_{s0}, T_r)} \right): \text{ relación de las velocidades de reacción}$$

Finalmente se obtiene el balance de energía adimensional:

$$\frac{\partial \left(\sum_{i=1}^{ns} C_s^m C_{PA}^s (\tau - \tau_0) \right)}{\partial t_a} = - \frac{\partial \left(v_s \sum_{i=1}^{ns} C_s^m C_{PA}^s (\tau - \tau_0) \right)}{\partial Z} + \frac{1}{Pe_R} \frac{\partial^2 \tau^4}{\partial Z^2} + \frac{1}{Pe_F} \frac{\partial^2 \tau}{\partial Z^2} - St_w h_{wA} [\tau - \tau_w] + Da_j B_j r_j \quad (5.8)$$

Anexo 6 Desarrollo de discretización del modelo

Discretización para el balance de masa del gas

$$0 \approx - \frac{\partial (v_g C_g^m)}{\partial Z} - Da_{Gr} r_g \quad (6.1)$$

se discretiza con diferencias finitas la ecuación (6.1)

$$0 \approx \frac{-v_{gi} C_{gi}^m + v_{gi-1} C_{gi-1}^m}{\Delta Z} + Da_{Gr} r_g \quad (6.2)$$

se multiplicó por $(V_i = A_i \Delta Z)$ a (6.2)

$$0 \approx \frac{-v_{gi} C_{gi}^m A_i \Delta Z + v_{gi-1} C_{gi-1}^m A_i \Delta Z}{\Delta Z} + V_i Da_{Gr} r_g \quad (6.3)$$

donde:

Flujos de masa

$$q_i^g = A_i v_{gi} : \text{Flujo convectivo del gas}$$

$$q_{i-1}^g = A_{i-1} v_{gi-1} : \text{Flujo convectivo del gas}$$

sustituyendo queda de la siguiente forma:

$$0 \approx -q_i^g C_{gi}^m + q_{i-1}^g C_{gi-1}^m + V_i Da_{Gr} r_g \quad (6.4)$$

Discretizando el balance de masa para el sólido:

$$\frac{\partial C_s^m}{\partial t_a} = - \frac{\partial (v_s C_s^m)}{\partial Z} - Da_s r_s \quad (6.5)$$

se discretiza con diferencias finitas a (6.5)

$$\frac{dC_{si}^m}{dt} \approx \frac{-v_{si}C_{si}^m + v_{si-1}C_{si-1}^m}{\Delta Z} - Da_s r_s \quad (6.6)$$

se multiplica el término de acumulación de (6.6) por $\left(\frac{V_i}{V_i} = \frac{A_i \Delta Z}{A_i \Delta Z}\right)$ y se despeja

$$V_i \frac{dC_{si}^m}{dt} \approx \frac{-v_{si}C_{si}^m A_i \Delta Z + v_{si-1}C_{si-1}^m A_i \Delta Z}{\Delta Z} + V_i Da_s r_s \quad (6.7)$$

donde:

Flujos de masa

$q_i^s = A_i v_{si}$: Flujo convectivo del sólido

$q_{i-1}^s = A_{i-1} v_{si-1}$: Flujo convectivo del sólido

Sustituyendo:

$$V_i \frac{dC_{si}^m}{dt} \approx -q_i^s C_{si}^m + q_{i-1}^s C_{si-1}^m + V_i Da_s r_s \quad (6.8)$$

Se hace un procedimiento similar para los otros balances de masa del sólido y del gas quedando de la siguiente forma:

Balances de masa para los sólidos

$$V_i \frac{dC_{sB}^m}{dt} \approx -q_i^s C_{sBi}^m + q_{i-1}^s C_{sBi-1}^m + V_i Da_B r_B \quad (6.9)$$

$$V_i \frac{dC_{sChar}^m}{dt} \approx -q_i^s C_{sChari}^m + q_{i-1}^s C_{sChari-1}^m + V_i Da_{Char} r_{char} \quad (6.10)$$

Balances de masa para los gases

$$0 \approx -q_i^g C_{gO2i}^m + q_{i-1}^g C_{gO2i-1}^m + V_i Da_{O2} r_{O2} \quad (6.11)$$

$$0 \approx -q_i^g C_{gCO2i}^m + q_{i-1}^g C_{gCO2i-1}^m + V_i Da_{CO2} r_{CO2} \quad (6.12)$$

$$0 \approx -q_i^g C_{gH2Oi}^m + q_{i-1}^g C_{gH2Oi-1}^m + V_i Da_{H2O} r_{H2O} \quad (6.13)$$

$$0 \approx -q_i^g C_{gAl_i}^m + q_{i-1}^g C_{gAl_{i-1}}^m + V_i Da_{Al} r_{Al} \quad (6.14)$$

Balances de masa no reactivos

$$0 \approx -q_i^g C_{gCi}^m + q_{i-1}^g C_{gCi-1}^m - \left\{ \begin{array}{l} \left[0.77 C_{sBi}^m (q_i^s - q_i^g) + 0.77 C_{gBi-1}^m (q_{i-1}^s - q_{i-1}^g) \right] \\ + \left[C_{sChar,i}^m (q_i^s - q_i^g) + C_{sChar,i-1}^m (q_{i-1}^s - q_{i-1}^g) \right] \end{array} \right\} \quad (6.15)$$

$$0 \approx -q_i^g C_{gHi}^m + q_{i-1}^g C_{gHi-1}^m - \left\{ \begin{array}{l} \left[0.73444 C_{sBi}^m (q_i^s - q_i^g) + 0.73444 C_{gBi-1}^m (q_{i-1}^s - q_{i-1}^g) \right] \\ + \left[0.2 C_{sChar,i}^m (q_i^s - q_i^g) + 0.2 C_{sChar,i-1}^m (q_{i-1}^s - q_{i-1}^g) \right] \end{array} \right\} \quad (6.16)$$

$$\mathbf{0} \approx -q_i^g C_{gO,i}^m + q_{i-1}^g C_{gO,i-1}^m - \left\{ \begin{aligned} & \left[0.7122 C_{sBi}^m (q_i^s - q_i^g) + 0.7122 C_{gBi-1}^m (q_{i-1}^s - q_{i-1}^g) \right] \\ & + \left[0.02 C_{sChar,i}^m (q_i^s - q_i^g) + 0.02 C_{sChar,i-1}^m (q_{i-1}^s - q_{i-1}^g) \right] \end{aligned} \right\} \quad (6.17)$$

$$\gamma_{CO} = -0.7122\gamma_B - 2\gamma_{CO_2} - 0.02\gamma_{CHAR} - 1.1\gamma_{Al} - \gamma_{H_2O} + \gamma_O - 2\gamma_{O_2}$$

$$\gamma_{CH_4} = 0.1\gamma_{Al} - 0.0578\gamma_B + \gamma_C - 0.98\gamma_{CHAR} + \gamma_{CO_2} + \gamma_{H_2O} - \gamma_O + 2\gamma_{O_2}$$

$$\gamma_{H_2} = 2\gamma_O - 0.2516\gamma_B + 1.86\gamma_{CHAR} - 0.6\gamma_{Al} - 4\gamma_{O_2} - 2\gamma_C - 2\gamma_{CO_2} + 0.5\gamma_H - 3\gamma_{H_2O}$$

Discretización para el balance de energía

Partiendo del balance de energía adimensional

$$\frac{\partial \left(\sum_{i=1}^{ns} C_s^m C_{PA}^s (\tau - \tau_0) \right)}{\partial t_a} = - \frac{\partial \left(v_s \sum_{i=1}^{ns} C_s^m C_{PA}^s (\tau - \tau_0) \right)}{\partial Z} + \frac{1}{Pe_R} \frac{\partial^2 \tau^4}{\partial Z^2} + \frac{1}{Pe_{s,F}} \frac{\partial^2 \tau}{\partial Z^2} - St_{s,w} h_{wA} [\tau - \tau_w] + Da_j B_j r_j \quad (6.18)$$

Discretizando el término convectivo

$$\frac{\partial \left(v_s \sum_{j=1}^{ns} C_s^m C_{PA}^s (\tau - \tau_0) \right)}{\partial Z} = \left[\frac{1}{\Delta z_i} \right] \left(v_{si-1} \sum_{j=1}^{ns} C_{si-1}^m C_{PA}^s (\tau_{i-1} - \tau_0) - v_{si} \sum_{j=1}^{ns} C_{si}^m C_{PA}^s (\tau_i - \tau_0) \right)$$

Desarrollando la derivada temporal por regla del producto:

$$\frac{\partial \left(\sum_{i=1}^{ns} C_s^m C_{PA}^s (\tau - \tau_0) \right)}{\partial t_a} = \sum_{j=1}^{ns} \frac{d(C_{si}^m)}{dt} C_{PA}^s (\tau_i - \tau_0) + \left(\sum_{i=1}^{ns} C_{si}^m C_{PA}^s \right) \frac{d\tau_i}{dt}$$

Sustituyendo en el balance de energía (6.18)

$$\begin{aligned} & \sum_{j=1}^{ns} \frac{d(C_{si}^m)}{dt} C_{PA}^s (\tau_i - \tau_0) + \left(\sum_{i=1}^{ns} C_{si}^m C_{PA}^s \right) \frac{d\tau_i}{dt} = \left[\frac{1}{\Delta z_i} \right] \left(v_{si-1} \sum_{j=1}^{ns} C_{si-1}^m C_{PA}^s (\tau_{i-1} - \tau_0) - v_{si} \sum_{j=1}^{ns} C_{si}^m C_{PA}^s (\tau_i - \tau_0) \right) \\ & + \frac{1}{Pe_R} \frac{\partial^2 \tau^4}{\partial Z^2} + \frac{1}{Pe_{s,F}} \frac{\partial^2 \tau}{\partial Z^2} - St_{s,w} h_{wA} [\tau - \tau_w] + Da_j B_j r_j \end{aligned} \quad (6.19)$$

Sustituyendo el balance de masa del sólido en el balance de energía:

$$\begin{aligned}
& \sum_{j=1}^{ns} \left(\frac{-v_{si} C_{si}^m + v_{si-1} C_{si-1}^m - Da_s r_s}{\Delta Z} \right) C_{PA}^s (\tau_i - \tau_0) + \left(\sum_{i=1}^{ns} C_{si}^m C_{PA}^s \right) \frac{d\tau_i}{dt} = \\
& \left[\frac{1}{\Delta z_i} \right] \left(v_{si-1} \sum_{j=1}^{ns} C_{si-1}^m C_{PA}^s (\tau_{i-1} - \tau_0) - v_{si} \sum_{j=1}^{ns} C_{si}^m C_{PA}^s (\tau_i - \tau_0) \right) \\
& + \frac{1}{Pe_R} \frac{\partial^2 \tau^4}{\partial Z^2} + \frac{1}{Pe_{s,F}} \frac{\partial^2 \tau}{\partial Z^2} - St_{s,w} h_{wA} [\tau - \tau_w] + Da_j B_j r_j
\end{aligned} \tag{6.20}$$

Simplificando (6.20)

$$\begin{aligned}
& \left(\sum_{i=1}^{ns} C_{si}^m C_{PA}^s \right) \frac{d\tau_i}{dt} = \left[\frac{1}{\Delta z_i} \right] \left(\cancel{v_{si} \sum_{j=1}^{ns} C_{si}^m C_{PA}^s (\tau_i - \tau_0)} - \cancel{v_{si} \sum_{j=1}^{ns} C_{si}^m C_{PA}^s (\tau_i - \tau_0)} \right) \\
& + \left[\frac{1}{\Delta z_i} \right] \left(v_{si-1} \sum_{j=1}^{ns} C_{si-1}^m C_{PA}^s (\tau_{i-1} - \tau_0) - v_{si-1} \sum_{j=1}^{ns} C_{si-1}^m C_{PA}^s (\tau_i - \tau_0) \right) + \\
& + \frac{1}{Pe_R} \frac{\partial^2 \tau^4}{\partial Z^2} + \frac{1}{Pe_{s,F}} \frac{\partial^2 \tau}{\partial Z^2} - St_{s,w} h_{wA} [\tau - \tau_w] + Da_j B_j r_j + Da_s r_s C_{PA}^s (\tau_i - \tau_0)
\end{aligned} \tag{6.21}$$

Eliminando términos

$$\begin{aligned}
& \left(\sum_{i=1}^{ns} C_{si}^m C_{PA}^s \right) \frac{d\tau_i}{dt} = + \left[\frac{1}{\Delta z_i} \right] \left(v_{si-1} \sum_{j=1}^{ns} C_{si-1}^m C_{PA}^s \right) (\tau_{i-1} - \tau_i) + + \frac{1}{Pe_R} \frac{\partial^2 \tau^4}{\partial Z^2} + \frac{1}{Pe_{s,F}} \frac{\partial^2 \tau}{\partial Z^2} \\
& - St_{s,w} h_{wA} [\tau - \tau_w] + Da_j B_j r_j + Da_s r_s C_{PA}^s (\tau_i - \tau_0)
\end{aligned} \tag{6.22}$$

Discretizando los términos conductividad térmica tipo Fourier y el coeficiente de radiación tipo Stefan Boltzmann.

$$\frac{1}{Pe_R} D_{BA} \frac{\partial}{\partial Z} \left(\frac{\partial \tau^4}{\partial Z} \right) + \frac{1}{Pe_F} D_{fA} \frac{\partial^2 \tau}{\partial Z^2} \tag{6.23}$$

Discretizando las derivadas de segundo orden de la ecuación (6.18) con diferencias centradas:

$$\frac{1}{Pe_R} D_{BA} \frac{\partial}{\partial Z} \left(\frac{\partial \tau^4}{\partial Z} \right) + \frac{1}{Pe_F} D_{fA} \frac{\partial^2 \tau}{\partial Z^2} \approx \frac{1}{4Pe_R} D_{BA} \left[\frac{\tau_{i-1}^4 - 2\tau_i^4 + \tau_{i+1}^4}{\Delta Z^2} \right] + \frac{1}{Pe_F} D_{fA} \left[\frac{\tau_{i-1} - 2\tau_i + \tau_{i+1}}{\Delta Z^2} \right] \tag{6.24}$$

También se puede escribir la ecuación (6.24) de la siguiente forma:

$$\frac{1}{4Pe_R} D_{BA} \left[\frac{\tau_{i-1}^4 - 2\tau_i^4 + \tau_{i+1}^4}{\Delta Z^2} \right] = \frac{1}{4Pe_R} D_{BA} \left[\frac{\tau_{i-1}^4 - \tau_i^4}{\Delta Z^2} \right] + \frac{1}{4Pe_R} D_{BA} \left[\frac{\tau_{i+1}^4 - \tau_i^4}{\Delta Z^2} \right] \tag{6.25}$$

$$\frac{1}{Pe_F} D_{fA} \left[\frac{\tau_{i-1} - 2\tau_i + \tau_{i+1}}{\Delta Z^2} \right] = \frac{1}{Pe_F} D_{fA} \left[\frac{\tau_{i-1} - \tau_i}{\Delta Z^2} \right] + \frac{1}{Pe_F} D_{fA} \left[\frac{\tau_{i+1} - \tau_i}{\Delta Z^2} \right] \tag{6.26}$$

Sustituyendo las ecuaciones (6.21), (6.25) y (6.26) en la ecuación (6.18):

$$\begin{aligned} \left(\sum_{i=1}^{ns} C_{si}^m C_{PA}^s \right) \frac{d\tau_i}{dt} = & \left[\frac{1}{\Delta z_i} \right] \left(v_{si-1} \sum_{j=1}^{ns} C_{si-1}^m C_{PA}^s \right) (\tau_{i-1} - \tau_i) + \frac{1}{4Pe_R} D_{BA} \left[\frac{\tau_{i-1}^4 - \tau_i^4}{\Delta Z^2} \right] + \frac{1}{4Pe_R} D_{BA} \left[\frac{\tau_{i+1}^4 - \tau_i^4}{\Delta Z^2} \right] \\ & + \frac{1}{Pe_F} D_{fA} \left[\frac{\tau_{i-1} - \tau_i}{\Delta Z^2} \right] + \frac{1}{Pe_F} D_{fA} \left[\frac{\tau_{i+1} - \tau_i}{\Delta Z^2} \right] - St_{s.w} h_{wA} [\tau - \tau_w] + Da_j B_j r_j + Da_s r_s C_{PA}^s (\tau_i - \tau_0) \quad (6.27) \end{aligned}$$

Despejando el término de acumulación:

$$\begin{aligned} \frac{d\tau_i}{dt} \approx & \left[\frac{1}{\Delta z_i} \right] \left(\frac{v_{si-1} \sum_{j=1}^{ns} C_{si-1}^m C_{PA}^s}{\sum_{i=1}^{ns} C_{si}^m C_{PA}^s} \right) (\tau_{i-1} - \tau_i) + \frac{1}{4Pe_R} \left(\frac{D_{BA}}{\sum_{i=1}^{ns} C_{si}^m C_{PA}^s} \right) \left[\frac{\tau_{i-1}^4 - \tau_i^4}{\Delta Z^2} \right] + \frac{1}{4Pe_R} \left(\frac{D_{BA}}{\sum_{i=1}^{ns} C_{si}^m C_{PA}^s} \right) \left[\frac{\tau_{i+1}^4 - \tau_i^4}{\Delta Z^2} \right] \\ & + \frac{1}{Pe_F} \left(\frac{D_{fA}}{\sum_{i=1}^{ns} C_{si}^m C_{PA}^s} \right) \left[\frac{\tau_{i-1} - \tau_i}{\Delta Z^2} \right] + \frac{1}{Pe_F} \left(\frac{D_{fA}}{\sum_{i=1}^{ns} C_{si}^m C_{PA}^s} \right) \left[\frac{\tau_{i+1} - \tau_i}{\Delta Z^2} \right] \\ & - St_{s.w} \left(\frac{h_{wA}}{\sum_{i=1}^{ns} C_{si}^m C_{PA}^s} \right) [\tau - \tau_w] + \left(\frac{Da_j B_j r_j + Da_s r_s C_{PA}^s (\tau_i - \tau_0)}{\sum_{i=1}^{ns} C_{si}^m C_{PA}^s} \right) \quad (6.28) \end{aligned}$$

Redefiniendo:

$$\lambda_{fA} = \left[\frac{D_{BA}}{\sum_{i=1}^{ns} C_{si}^m C_{PA}^s} \right]; \lambda_{rA} = \left[\frac{D_{fA}}{\sum_{i=1}^{ns} C_{si}^m C_{PA}^s} \right]$$

Sustituyendo en (6.28)

$$\begin{aligned} \frac{d\tau_i}{dt} \approx & \left[\frac{1}{\Delta z_i} \right] \left(\frac{v_{si-1} \sum_{j=1}^{ns} C_{si-1}^m C_{PA}^s}{\sum_{i=1}^{ns} C_{si}^m C_{PA}^s} \right) \tau_{i-1} - \left[\frac{1}{\Delta z_i} \right] \left(\frac{v_{si-1} \sum_{j=1}^{ns} C_{si-1}^m C_{PA}^s}{\sum_{i=1}^{ns} C_{si}^m C_{PA}^s} \right) \tau_i + \left[\frac{\lambda_{rA}}{Pe_R \Delta Z^2} \right] (\tau_{i-1}^4 - \tau_i^4) \\ & + \left[\frac{\lambda_{rA}}{Pe_R \Delta Z^2} \right] (\tau_{i+1}^4 - \tau_i^4) + \left[\frac{\lambda_{fA}}{Pe_F \Delta Z^2} \right] \tau_{i-1} - \left[\frac{\lambda_{fA}}{Pe_F \Delta Z^2} \right] \tau_i + \left[\frac{\lambda_{fA}}{Pe_F \Delta Z^2} \right] \tau_{i+1} - \left[\frac{\lambda_{fA}}{Pe_F \Delta Z^2} \right] \tau_i \\ & - \left(\frac{St_{s.w} h_{wA}}{\sum_{i=1}^{ns} C_{si}^m C_{PA}^s} \right) (\tau_i - \tau_w) + \left(\frac{Da_j B_j r_j + Da_s r_s C_{PA}^s (\tau_i - \tau_0)}{\sum_{i=1}^{ns} C_{si}^m C_{PA}^s} \right) \quad (6.29) \end{aligned}$$

Arreglando (6.29) se llega a lo siguiente:

$$\begin{aligned}
\frac{d\tau_i}{dt} \approx & \left[\frac{1}{\Delta z_i} \right] \left(\frac{v_{si-1} \sum_{j=1}^{ns} C_{si-1}^m C_{PA}^s}{\sum_{i=1}^{ns} C_{si}^m C_{PA}^s} \right) (\tau_{i-1} - \tau_i) + \left[\frac{\lambda_{rA}}{Pe_R \Delta Z^2} \right] (\tau_{i-1}^4 - \tau_i^4) \\
& + \left[\frac{\lambda_{rA}}{Pe_R \Delta Z^2} \right] (\tau_{i+1}^4 - \tau_i^4) + \left[\frac{\lambda_{fA}}{Pe_F \Delta Z^2} \right] \tau_{i-1} - \left[\frac{\lambda_{fA}}{Pe_F \Delta Z^2} \right] \tau_i + \left[\frac{\lambda_{fA}}{Pe_F \Delta Z^2} \right] \tau_{i+1} - \left[\frac{\lambda_{fA}}{Pe_F \Delta Z^2} \right] \tau_i \\
& - \left(\frac{St_{sw} h_{wA}}{\sum_{i=1}^{ns} C_{si}^m C_{PA}^s} \right) (\tau_i - \tau_w) + \left(\frac{Da_j B_j r_j + Da_s r_s C_{PA}^s (\tau_i - \tau_0)}{\sum_{i=1}^{ns} C_{si}^m C_{PA}^s} \right)
\end{aligned} \tag{6.30}$$

Similitud con los CSTRs

Partiendo de la ecuación del balance de energía (6.30), discretizado por diferencias finitas, dividimos y multiplicamos el término de acumulación por $\left(\frac{A\Delta z}{A\Delta z} \right)$; donde $A\Delta z = V_i$ es el volumen de los tanques:

$$\begin{aligned}
\left(\frac{A\Delta z}{A\Delta z} \right) \frac{d\tau_i}{dt_a} \approx & \left(\frac{A\Delta z v_{si-1} \sum_{j=1}^{ns} C_{si-1}^m C_{PA}^s}{\Delta Z \sum_{i=1}^{ns} C_{si}^m C_{PA}^s} \right) (\tau_{i-1} - \tau_i) + \left[\frac{\lambda_{rA}}{4Pe_R \Delta Z^2} \right] (\tau_{i-1}^4 - \tau_i^4) \\
& + \left[\frac{\lambda_{rA}}{4Pe_R \Delta Z^2} \right] (\tau_{i+1}^4 - \tau_i^4) + \left[\frac{\lambda_{fA}}{Pe_F \Delta Z^2} \right] (\tau_{i-1} - \tau_i) + \left[\frac{\lambda_{fA}}{Pe_F \Delta Z^2} \right] (\tau_{i+1} - \tau_i) \\
& - \left(\frac{St_{sw} h_{wA}}{\sum_{i=1}^{ns} C_{si}^m C_{PA}^s} \right) (\tau_i - \tau_w) + \left(\frac{Da_j B_j r_j + Da_s r_s C_{PA}^s (\tau_i - \tau_0)}{\sum_{i=1}^{ns} C_{si}^m C_{PA}^s} \right)
\end{aligned} \tag{6.31}$$

Pasa multiplicando $A\Delta z$

$$\begin{aligned}
A\Delta Z \frac{d\tau_i}{dt_a} \approx & \left(\frac{A\Delta Z v_{si-1} \sum_{j=1}^{ns} C_{si-1}^m C_{PA}^s}{\Delta Z \sum_{i=1}^{ns} C_{si}^m C_{PA}^s} \right) (\tau_{i-1} - \tau_i) + \left[\frac{A\Delta Z \lambda_{rA}}{4Pe_R \Delta Z^2} \right] (\tau_{i-1}^4 - \tau_i^4) + \left[\frac{A\Delta Z \lambda_{rA}}{4Pe_R \Delta Z^2} \right] (\tau_{i+1}^4 - \tau_i^4) \\
+ & \left[\frac{A\Delta Z \lambda_{fA}}{Pe_F \Delta Z^2} \right] (\tau_{i-1} - \tau_i) + \left[\frac{A\Delta Z \lambda_{fA}}{Pe_F \Delta Z^2} \right] (\tau_{i+1} - \tau_i) - \left(\frac{A\Delta Z St_{sw} h_{wA}}{\sum_{i=1}^{ns} C_{si}^m C_{PA}^s} \right) (\tau_i - \tau_w) \\
+ & \left(\frac{Da_j B_j r_j + Da_s r_s C_{PA}^s (\tau_i - \tau_0)}{\sum_{i=1}^{ns} C_{si}^m C_{PA}^s} \right) \tag{6.32}
\end{aligned}$$

Simplificando y sustituyendo $A\Delta z = V_i$

$$\begin{aligned}
V_i \frac{d\tau_i}{dt_a} \approx & \left(\frac{V_i v_{si-1} \sum_{j=1}^{ns} C_{si-1}^m C_{PA}^s}{\Delta Z \sum_{i=1}^{ns} C_{si}^m C_{PA}^s} \right) (\tau_{i-1} - \tau_i) + \left[\frac{A\lambda_{rA}}{4Pe_R \Delta Z} \right] (\tau_{i-1}^4 - \tau_i^4) + \left[\frac{A\lambda_{rA}}{4Pe_R \Delta Z} \right] (\tau_{i+1}^4 - \tau_i^4) \\
+ & \left[\frac{A\lambda_{fA}}{Pe_F \Delta Z} \right] (\tau_{i-1} - \tau_i) + \left[\frac{A\lambda_{fA}}{Pe_F \Delta Z} \right] (\tau_{i+1} - \tau_i) - \left(\frac{V_i St_{sw} h_{wA}}{\sum_{i=1}^{ns} C_{si}^m C_{PA}^s} \right) (\tau_i - \tau_w) \\
+ & \left(\frac{V_i (Da_j B_j r_j + Da_s r_s C_{PA}^s (\tau_i - \tau_0))}{\sum_{i=1}^{ns} C_{si}^m C_{PA}^s} \right) \tag{6.33}
\end{aligned}$$

Es posible definir los flujos convectivo, conductivos y de radiación:

$q_{i-1}^{H,C} = Au_{si-1}$: Flujo de convectivo

$qr_{i-1 \rightarrow i}^H = \left[\frac{A\lambda_{rA(i-1 \rightarrow i)}}{\Delta Z} \right]$: Flujo de radiación

$qr_{i+1 \rightarrow i}^H = \left[\frac{A\lambda_{rA(i+1 \rightarrow i)}}{\Delta Z} \right]$:: Flujo de radiación

$q^{R,H} = \left[\frac{A\lambda_{fA}}{\Delta Z} \right]$: Flujo conductivo

Sustituyendo los flujos en (6.33) queda de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}
 V_i \frac{d\tau_i}{dt_a} \approx & \left(\frac{\sum_{j=1}^{ns} C_{si-1}^m C_{PA}^s}{\sum_{i=1}^{ns} C_{si}^m C_{PA}^s} \right) q_{i-1}^{H,C} (\tau_{i-1} - \tau_i) + \left[\frac{1}{Pe_R} \right] qr_{i-1 \rightarrow i}^H (\tau_{i-1}^4 - \tau_i^4) + \left[\frac{1}{Pe_R} \right] qr_{i+1 \rightarrow i}^H (\tau_{i+1}^4 - \tau_i^4) \\
 & + \left[\frac{1}{Pe_F} \right] q^{R,H} (\tau_{i-1} - \tau_i) + \left[\frac{1}{Pe_F} \right] q^{R,H} (\tau_{i+1} - \tau_i) - \left(\frac{V_i St_{sw} h_{wA}}{\sum_{i=1}^{ns} C_{si}^m C_{PA}^s} \right) (\tau_i - \tau_w) \\
 & + \left(\frac{V_i (Da_j B_j r_j + Da_s r_s C_{PA}^s (\tau_i - \tau_0))}{\sum_{i=1}^{ns} C_{si}^m C_{PA}^s} \right)
 \end{aligned} \tag{6.34}$$

Además el término de reacción puede representarse de esta manera:

$$Q_R = (Da_j B_j r_j + Da_s r_s C_{PA}^s (\tau_i - \tau_0))$$

Sustituyendo en (6.34)

$$\begin{aligned}
 V_i \frac{d\tau_i}{dt_a} \approx & \left(\frac{\sum_{j=1}^{ns} C_{si-1}^m C_{PA}^s}{\sum_{i=1}^{ns} C_{si}^m C_{PA}^s} \right) q_{i-1}^{H,C} (\tau_{i-1} - \tau_i) + \left[\frac{1}{Pe_R} \right] qr_{i-1 \rightarrow i}^H (\tau_{i-1}^4 - \tau_i^4) + \left[\frac{1}{Pe_R} \right] qr_{i+1 \rightarrow i}^H (\tau_{i+1}^4 - \tau_i^4) \\
 & + \left[\frac{1}{Pe_F} \right] q^{R,H} (\tau_{i-1} - \tau_i) + \left[\frac{1}{Pe_F} \right] q^{R,H} (\tau_{i+1} - \tau_i) - \left(\frac{V_i St_{sw} h_{wA}}{\sum_{i=1}^{ns} C_{si}^m C_{PA}^s} \right) (\tau_i - \tau_w) + \left(\frac{V_i Q_R}{\sum_{i=1}^{ns} C_{si}^m C_{PA}^s} \right)
 \end{aligned} \tag{6.35}$$

Condiciones de frontera:

Condición de frontera en Z=0:

$$Z = 0; \quad \rho_s = \rho_{se}; \quad \rho_{g0}(T_{g0})q_o^g = q_e^g \rho_{ge}(T_{ge}); \quad \rho_{s0}q_o^s = q_e^s \rho_{se} \quad (6.36), (6.37)$$

$$\frac{1}{Pe_f} k_{fa_0}^{R,H} (\tau_0 - \tau_1) + \frac{1}{Pe_R} q_{r0 \rightarrow 1}^H [\tau_0^4 - \tau_1^4] = q_0^{H,C} (\tau_e - \tau_0) \left(\frac{C_{s0}^m C_{PA,0}^s}{C_{s1}^m C_{PA,1}^s} \right) \quad (6.38)$$

$$Z = L; \quad \rho_{sN+1} = \rho_{sN}; \quad \rho_{gN+1}(T_g) = \rho_{gN}(T_g); \quad (6.39) \text{ y } (6.40)$$

$$\frac{1}{Pe_f} q_1^{R,H} [\tau_{i+1} - \tau_i] + \frac{1}{Pe_R} q_{ri+1 \rightarrow 1} [\tau_{i+1}^4 - \tau_1^4] = \frac{Ah_\gamma}{\rho_{s1} C_{p1}^s} (\tau_{i+1} - \tau_a) \quad (6.41)$$