



Universidad Autónoma Metropolitana
Unidad Iztapalapa

División de ciencias básicas e ingeniería

Posgrado en Ingeniería química

Modelado de la dinámica no-lineal de reactores
tubulares de gasificación de carbón

Tesis para obtener el grado de:
Maestría en ciencias
(Ingeniería Química)

Alumna: Lisette Samarti Rios

Asesor: Dr. Jesús Álvarez Calderón

Co-Asesor: Dr. Ulises Badillo Hernández

17 de marzo de 2020



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00135

Matrícula: 2173802047

Modelado de la dinámica no-lineal de reactores tubulares de gasificación de carbón.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 16:00 horas del día 17 del mes de marzo del año 2020 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

- DR. CARLOS MARTINEZ VERA
- DR. PATRICIO JAVIER VALADES PELAYO
- DR. LUIS AGUSTIN ALVAREZ ICAZA LONGORIA
- DR. ULISES BADILLO HERNANDEZ

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 (INGENIERIA QUIMICA)

DE: LISETTE SAMARTI RIOS

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.



LISETTE SAMARTI RIOS
ALUMNA

REVISÓ

MTRA. ROSALIA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTE

DR. CARLOS MARTINEZ VERA

VOCAL

DR. PATRICIO JAVIER VALADES PELAYO

VOCAL

DR. LUIS AGUSTIN ALVAREZ ICAZA
LONGORIA

SECRETARIO

CANCELADO

DR. ULISES BADILLO HERNANDEZ

Agradecimientos

Mediante estas líneas quiero agradecer a todas las personas que mediante su apoyo, comprensión y amistad, hicieron posible la realización de este trabajo de investigación.

En primer lugar quiero agradecer al **Dr. Jesús Álvarez Calderón** y al **Dr Ulises Badillo Hernández** por haber compartido sus conocimientos, paciencia, consejos y correcciones, poder lograr concluir en tiempo y forma éste proyecto. De igual manera quiero agradecer a la **M. C. Fanny Ingrid Marin Trujillo** por compartir sus conocimientos y con observaciones poder aclarar mis dudas sobre el tema de investigación.

En segundo lugar quiero agradecer a mis sinodales el **Dr. Luis Agustín Álvarez Icaza Longoria**, **Dr. Carlos Martínez Vera** y el **Dr. Patricio Javier Valadés Pelayo**, que me apoyaron en la parte de correcciones, comentarios y sugerencias para mejorar la estructura y entendimiento de esta tesis.

En tercer lugar quiero agradecer a **mis padres y hermanos** que con su ejemplo, consejos y apoyo incondicional, me enseñaron que el conocimiento y la educación es la mejor herencia que puede ofrecer.

En cuarto lugar quisiera agradecer a **mis amigos** por los momentos dentro y fuera del salón de clases que me hicieron crecer de manera intelectual, como personal, y por la ayuda que me otorgaron de manera desinteresada para seguir adelante con mi carrera profesional.

Y finalmente quiero expresar mi más grande y sincero agradecimiento al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)** por haber financiado mis estudios de MAESTRÍA en el programa MAESTRÍA EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA) en UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA, mediante una beca con número (CVU/Becario) **867063/637684**, la cual fue proporcionada a partir del **01 de septiembre de 2017** finalizando el **31 de agosto de 2019**.

Resumen

Motivados por la necesidad de entender más y comprender mejor la dinámica de reactores de gasificación de carbón, que son una versión simplificada en el sentido cinético-transporte de los reactores de gasificación de biomasa con dinámica no lineal compleja, en esta tesis se estudia: El problema de modelar de manera eficiente, para propósitos de estimación y control en línea, el reactor de gasificación de carbón con dinámica no lineal compleja, en el entendido de que es un problema no completamente resuelto en la literatura (Amundson y Arri, 1978; Caram y Fuentes, 1982; Yoon, et al., 1978)

El problema se trata combinando conceptos, nociones y herramientas de ingeniería de reactores químicos tubulares (Levenspiel y Bischoff, 1964; Hlavacek, 1970) transporte radiativo, cinética basada en modelo de núcleo decreciente (*shrinking core*) (Levenspiel, 2004; Astarita, 1967), dinámica no lineal, métodos numéricos para solución de ecuaciones algebraicas (EA), ecuaciones diferenciales parciales (EDP's) y ordinarias (EDO's) no lineales y modelado eficiente de EDP's (Badillo, et al., 2019) como extensión del modelo de celdas utilizado en reactores tubulares.

La metodología de modelado eficiente se aplicó a dos modelos: (i) de Caram y Fuentes, 1982 (con simplificaciones cinéticas a costo de partición en regiones y sin radiación) y (ii) la contraparte de gasificación de carbón del modelo de gasificación de biomasa (sin simplificaciones cinéticas ni regiones asociadas y con radiación como mecanismo fundamental). Los resultados se compararon con los de gasificación de carbón (Amundson Arri, 1978; Badillo, et al., 2019; Caram y Fuentes, 1982) y de biomasa, encontrando:

(i) Con un modelo de diferencias finitas (DF) con 100 etapas se reproduce, explica y formaliza la multiplicidad (3 EE's estables y 1 EE inestable) reportada por Caram y Fuentes, 1982 para el caso sin radiación

(ii) Con la particularización a gasificación de carbón a contracorriente del modelo para biomasa en paralelo con 100 etapas se reproduce cualitativamente la multiplicidad (3 EE's estables) del modelo de Amundson y Arri, 1978 (perfiles no realísticamente abruptos obtenidos sin y con radiación subestimada) y se mejora la descripción de perfiles con la consideración del fenómeno de radiación en su debida magnitud. Con 200 etapas el reactor sólo se encontraron 2 EE's estables, sugiriendo proclividad por severo mal condicionamiento numérico a presencia de estados estacionarios espurios (existentes en el sistema discretizado y no EDP's) de Badillo, et al., 2019. La descripción del estado estacionario de interés es robusta.

En las conclusiones se discuten conexiones e implicaciones de los resultados para el estudio de problemas de modelado, estimación y control de reactores tubulares heterogéneos de gasificación de carbón en particular y de biomasa en general.

Organización de la tesis

En el **capítulo 1** se muestra una recopilación del estado del arte acerca del estudio de la multiplicidad de forma inductiva y los retos a los que se enfrentan los autores al estudiar la multiplicidad de un reactor de gasificación de carbón emprendiendo cinéticas continuas y discontinuas.

En el **capítulo 2** se muestra la formulación del problema de multiplicidad de estados estacionarios referente al reactor de gasificación de carbón, así como las preguntas de investigación generadas a partir de la presentación de dos modelos propuestos: el modelo y cinética de Caram y Fuentes, 1982 y un modelo riguroso el cual es generado a partir de la motivación del trabajo de Badillo et al., aplicado a un reactor de biomasa, en donde consideran una cinética menos simplificada que la de Caram y Fuentes, 1982 con más reacciones y componentes. Todo esto con el fin de generar un modelo que describa de manera adecuada el fenómeno de gasificación de carbón.

En el **capítulo 3** se describe de forma general el modelado eficiente planteado por Badillo, et al., 2019 para determinar la multiplicidad de un reactor de gasificación de carbón, a partir de la discretización espacial de las ecuaciones diferenciales parciales del modelo del reactor de carbón.

En el **capítulo 4** se muestran los dos métodos de solución: (i) semi-analítico y (ii) discretización por diferencias finitas y modelado eficiente, ambos métodos aplicados al modelo de Caram y Fuentes, 1982 para la determinación de multiplicidad de estados estacionarios de un reactor de gasificación de carbón.

En el **capítulo 5** se determina el número de estados estacionarios y su estabilidad de un reactor de gasificación de carbón, mediante un modelo riguroso con cinética continua, empleando discretización de EDP's, modelado eficiente y teoría de bifurcación, en comparación con el modelo complejo de Amundson y Arri, 1978.

En el **capítulo 6** se redactan las conclusiones generales y trabajos a futuro acerca del modelo que describa adecuadamente la multiplicidad de estados estacionarios presentes en un reactor de gasificación de carbón además de los análisis de estabilidad y diagramas de bifurcación.

Contenido

Agradecimientos	i
Resumen	ii
Organización de la tesis	iii
Simbología y unidades	vii
Capítulo 1	1
Introducción	1
1.1. Objetivos	3
1.1.1. Objetivo general.....	3
1.1.2. Objetivos particulares	3
Capítulo 2	4
Formulación del problema.....	4
2. Reactor de gasificación.....	4
2.1. Reactor de gasificación de carbón contracorriente tipo Lurgi.....	4
2.2. Modelo estático simplificado del reactor de gasificación de carbón	6
2.2.1. Cinética de las reacciones del proceso de gasificación de carbón.....	6
2.2.2. Balances de masa y energía.....	6
2.3. Comparación entre el modelo simplificado del reactor de gasificación de carbón de Caram y Fuentes, 1982 y el modelo completo de gasificación de Badillo, et al., 2019	8
2.4. Modelo dinámico detallado del reactor de gasificación de carbón (RCGc)	9
2.4.1. Hipótesis de modelado del reactor de gasificación de carbón (RCGc)	11
2.4.2. Porosidad.....	12
2.4.3. Balance de número de partículas.....	13
2.4.4. Ecuación de gas ideal.....	15
2.4.5. Balances dinámicos y cuasi-estáticos de masa	15
2.4.6. Balance dinámico de energía	17
2.4.7. Cinética de las reacciones del proceso de gasificación de carbón.....	18
2.5. Conclusiones del capítulo 2 y preguntas de investigación.....	19
Capítulo 3	21
Modelo eficiente.....	21
3. Modelo eficiente	21
3.1. Discretización de las EDO's del modelo del RGc de Caram y Fuentes, 1982.....	21
3.2. Discretización de las EDP's del modelo del RCGc a contracorriente.....	22

3.3. Conclusiones del capítulo 3 (modelado eficiente)	25
Capítulo 4	26
Análisis de multiplicidad del modelo de Caram y Fuentes, 1982	26
4. Multiplicidad de estados estacionarios en el RGc	26
4.1. Solución numérica propuesta por Caram y Fuentes, 1982 para determinar los EE's de un RGc. 26	26
4.1.1. Primer caso (conversión completa y capa profunda de ceniza) o 1er EE	26
4.1.2. Segundo caso de estudio (conversión completa y reactor semi-infinito) o 2do EE.....	28
4.1.3. Tercer caso (conversión incompleta de carbón) o 3er EE.....	28
4.1.4. Cuarto caso (sin reacción química) 4to EE	29
4.2. Resultados obtenidos por Caram y Fuentes, 1982.....	29
4.3. Solución del modelo de Caram y Fuentes de 1982 (reproducción del modelo)	31
4.4. Modelo eficiente aplicado al RGc de Caram y Fuentes, 1982.....	33
4.5. Conclusiones del capítulo 4	36
Capítulo 5	39
Análisis de multiplicidad del reactor de gasificación de carbón empleando un modelo riguroso	39
5. Modelo dinámico detallado del reactor de gasificación de carbón (RCGc)	39
5.1. Modelado eficiente aplicado al reactor de carbón empleando el modelo del (RCGc)	41
5.2. Multiplicidad de Amundson y Arri, 1978 para un RGc	43
5.3. Comparación entre los resultados obtenidos por Amundson y Arri, 1978 para un RGc y el modelo empleado en un RCGc	46
5.4. Conclusiones del capítulo 5	47
Capítulo 6	48
Conclusiones generales y trabajo a futuro.....	48
Apéndices	51
A Diferencias finitas	51
A1 Modelo adimensionalizado del RCGc	52
A2. Modelo discretizado del reactor completo de carbón (RCGc)	54
A3 Discretización del balance de energía para los RCTA internos y cercanos a las fronteras del RCGc .	61
A4 Discretización de las condiciones de frontera	64
B1 Determinación de la velocidad de la fase sólida y encogimiento de las partículas	65
C1 Equilibrio de temperaturas entre la fase sólida y la fase gaseosa.....	66
D1 Conjetura realizada a la conductividad térmica efectiva	67
E1 Modelo de núcleo decreciente o modelo de núcleo sin reaccionar	68

E2 Velocidad de reacción para la partícula sólida	69
F1 Propiedades físicas y parámetros de diseño para el reactor de gasificación de carbón RCGc.....	73
F2 Propiedades físicas y de diseño para los parámetros fundamentales del reactor de Carbón (RGc)	74
G1 Términos de reacción del reactor completo de gasificación de carbón	75
H1 Solución general del conjunto de 2 EDO's que describen el fenómeno de gasificación de carbón de Caram y Fuentes, 1982.....	76
Referencias	78

Simbología y unidades

Latín	
A_p	Área de partícula: (m ²)
A_{pC}^s	Área de carbón disponible en la partícula sólida: (m ²)
A_R	Área transversal del reactor tubular: (m ²)
A_s	Área superficial de reacción: (m ²)
A_0	Área de referencia del RGC: (m ²)
A_i	Constantes de integración definidas en las ecuaciones del apéndice H1 y capítulo 4 (i)Subíndice → 1-4: Para cada etapa en el RGC
a_R	Área adimensional transversal del RGC
a_s	Área específica: (1/m)
a_i	Área volumétrica de superficie: (1/m) (i)Subíndice → gp: Transferencia de gas-pared → gr: Transferencia con el gas a la salida → p: Transferencia con la pared → re: Transferencia con la rejilla → sg: Entre el sólido y el gas y viceversa → sp: Transferencia de sólido-pared
A_i	Constantes de integración definidas en las ecuaciones del apéndice H1 (i)Subíndice → 1-4: Para cada etapa en el RGC
C_i^j	Concentración molar: (mol/m ³) (i)Subíndices → A1: Alquitrán primario → Bio: Biomasa → Car: Carbonizado → CH ₄ : Metano → CO: Monóxido de carbono → CO ₂ : Dióxido de carbono → g: Gas → H ₂ : Hidrógeno → H ₂ O: Agua → O ₂ : Oxígeno (j)Superíndice → g: Gas → s: Sólido

Cp_i	Capacidad calorífica específica en el RGC: (kJ/kg*K) (i)Subíndices → g: Gas → s: Sólido
Cp_i^j	Capacidad calorífica específica en el RGC: (J/g*K) (i)Subíndices → a: Ceniza → C: Carbón → CH ₄ : Metano → CO: Monóxido de carbono → CO ₂ : Dióxido de carbono → g: Gas → ge: Gas a la entrada al reactor → H ₂ : Hidrógeno → H ₂ O: Agua → O ₂ : Oxígeno → se: Sólido a la entrada → 0: De referencia (j)Superíndices → g: Gas → s: Sólido
ck_i	Conductividad térmica: (i)Subíndices → B: De Boltzmann: (J/m*s*K ⁴) → F: De Fourier: (J/m*s*K)
Da	Numero de Damköhler: $\left(\frac{\delta_T L}{G_s C p_s T_T}\right)$
$\mathcal{D}_{O_2-C}^{eff}$	Coefficiente de difusión del O ₂ : (m ² /s)
d_p	Diámetro de partícula: (m)
E	Energía de activación del carbón para el RGC: (kJ/mol)
F	Diferencia adimensional de la capacidad calorífica del RGC: $\frac{G_s C p_s - G_g C p_g}{G_s C p_s}$
G_i	Flux másico del RGC: $\left(\frac{kg}{m^2*s}\right)$ (i)Subíndices → g: Gas: → s: Sólido

h_i	Coeficiente de transferencia de calor : (J/m ² *s*K)
	(i)Subíndice <ul style="list-style-type: none"> →gp: Entre el gas y la pared →gr: Con el gas a la salida →re: Con la rejilla →sg: Entre el sólido y el gas →sp: Entre el sólido y la pared →Tp: Con la pared →0: De referencia
h_{ap}	Coeficiente de transferencia de calor volumétrico del RGC: (kJ/ m ³ * s* K)
J_{O_2}	Velocidad de difusión molar de O ₂ (mol/m ² *s)
K_m	Coeficiente de transferencia de masa (m/s)
K_i	Conductividad térmica (flujo dispersivo de calor): (J/m*s*K)
	(i)Subíndice <ul style="list-style-type: none"> →g: Gas →s: Sólido →T: Total →0: De referencia para el RCGc
k_i^j	Constante cinética en el RCGc
	(i)Subíndices <ul style="list-style-type: none"> →(j)Superíndices →b: de reactivos a productos →f: de productos a reactivos
k	Número de nodos o tanques para discretización por diferencias finitas
k	Constante cinética tipo Astarita: (m/s)
k_e	Constante cinética de combustión de carbón: (1/s)
k_s	Constante cinética de combustión: (m/s)
k_0	Constante de Arrhenius para RGC: (1/kPa*s)
L	Longitud del reactor tubular del RGC: (m)
m	Característica de la ecuación diferencial definida como $m = FY$

m_s	Cantidad mássica en el sólido: (g)
m_i^j	Cantidad mássica: (g)
	(i)Subíndices <ul style="list-style-type: none"> →a: ceniza →C: Carbón
	(j)Superíndice <ul style="list-style-type: none"> →s: en la fase sólida
N	Número de nodos de diferencias finitas
N_{pe}	Número de partículas
n_p	Concentración volumétrica de partículas: (1/m ³)
n_{pe}	Concentración volumétrica de partículas a la entrada: (1/m ³)
P	Presión del RCGc: (kJ/m ³)
\mathcal{P}	Presión adimensional
P_s	Presión parcial de vapor en RGC: (kPa)
P_0	Presión de referencia: (kJ/m ³)
PM_C	Peso molecular del carbón para el RGC: (kg/kmol)
\overline{PM}_g	Peso molecular promedio del gas: (g/mol)
PM_i	Peso molecular (g/mol)
	(i)Subíndices <ul style="list-style-type: none"> →C: Carbón →CH₄: Metano →CO: Monóxido de carbono →CO₂: Dióxido de carbono →H₂: Hidrógeno →H₂O: Agua →O₂: Oxígeno
PM_0	Peso molecular de referencia: (g/mol)
PM_i	Peso molecular adimensional
	(i)Subíndices <ul style="list-style-type: none"> →CH₄: Metano →CO: Monóxido de carbono →CO₂: Dióxido de carbono →H₂: Hidrógeno →H₂O: Agua →O₂: Oxígeno

Q_i^j	Flujo de calor por reacción: (J/m ³ *s) (i)Subíndices →r: En RCGc (j)Superíndices →g: Gas →s: Sólido →T: Total del sólido y gas
Q_i	Flujo volumétrico (i)Subíndices →g: Gas: (m ³ de gas/s) →ge: Gas a la entrada: (m ³ de gas/s) →g0: Gas de referencia: (m ³ de gas/s) →s: Sólido: (m ³ de sólido/s) →se: Sólido a la entrada: (m ³ de sólido/s) →s0: Sólido de referencia: (m ³ de sólido/s)
q_i	Flujo volumétrico adimensional (i)Subíndice →eg: entrada de gas →es: entrada de sólido →g: Gas →s: Sólido
R_{CC}^{ext}	Velocidad de reacción molar extensiva de carbón en la superficie (mol/s)
R_{CC}	Velocidad de reacción molar de carbón en la superficie (g/m ³ *s)
R_i	Velocidad de reacción másica del RCGc: (g/m ³ *s) (i)Subíndice →CC: Combustión del carbón en la superficie →GCO ₂ : Gasificación de carbonizado con dióxido de carbono →GH ₂ : Gasificación de carbonizado con hidrógeno →GH ₂ O: Gasificación de carbonizado con agua
R_G	Constante universal de los gases:
R_{G0}	Constante universal de los gases de referencia: (atm*m ³ /mol*K)
R_0	Constante universal de los gases adimensional:

\mathfrak{R}_i	Velocidad de reacción del RCGc: (g/m ³ *s) (i)Subíndices →C: Carbón →CH ₄ : Metano →CO: Monóxido de carbono →CO ₂ : Dióxido de carbono →G: gas →H ₂ : Hidrógeno →H ₂ O: Agua →O ₂ : Oxígeno
r_G	Velocidad de reacción de gasificación en el RCG: (kmol /m ³ *s)
r_c	Velocidad de combustión del RCG: (kmol /m ³ *s)
r_p	Radio de partícula: (m)
$s_{i,l}^g$	Número estequiométrico másico en las reacciones del RCGc, para compuestos gaseosos (i)Subíndices →1→ O ₂ →2→ H ₂ →3→ CO →4→ CO ₂ →5→ H ₂ O →6→ CH ₄ (l)Subíndices →1→ CC →2→ GCO ₂ →3→ GH ₂ O →4→ GH ₂
$s_{C,CC}^S$	Número estequiométrico másico en las reacciones del RCGc, para el carbón
T	Temperatura a la salida del RGc y RCGc: (K)
T_i	Temperatura del: (K) (i)Subíndices →g: Gas →ge: Entrada de gas →gs: Gas a la salida del reactor →g0: Gas a la entrada →p: Pared del RT →re: Rejilla del RCGc →r: Referencia para RGc: (carbón de Illinois)= 1,023 K →s: Sólido →se: Entrada de sólido →s0: de condición inicial →0: Referencia del RCGc →1: Equivalencia en RGc= 1191 K

t	Variable independiente de tiempo adimensional del RCGc
t_a	Variable independiente temporal del RCGc: (s)
u	Variable adimensional de la temperatura del gas para el RGC: $u = T_g/T_r$
u_i	Temperatura adimensional del gas (i) <i>Subíndices</i> <ul style="list-style-type: none"> → go: Gas a la entrada: T_{g0}/T_r → gI: en la superficie del reactor → 1: Entrada a la zona de precalentamiento. → 2: Entrada a la zona de combustión → 3: Entrada a la zona de gasificación → 4: Entrada a la zona de precalentamiento del sólido
V	Volumen del reactor: (m ³)
V_i	Volumen de : (m ³) (i) <i>Subíndices</i> <ul style="list-style-type: none"> → g: Gas → s: Sólido → se: Sólido a la entrada
V_i^j	Volumen de : (m ³) (i) <i>Subíndices</i> <ul style="list-style-type: none"> → a: Ceniza → C: Carbón (j) <i>Superíndice</i> <ul style="list-style-type: none"> → s: fase sólida
V_p	Volumen de una partícula esférica: (m ³)
V_i^j	Facción volumétrica (i) <i>Subíndices</i> <ul style="list-style-type: none"> → a: Ceniza → C: Carbón (j) <i>Superíndice</i> <ul style="list-style-type: none"> → s: fase sólida
v_i	Velocidad del fluido: (m/s) (i) <i>Subíndices</i> <ul style="list-style-type: none"> → g: Gas → s: Sólido






v	V variable adimensional de la temperatura del sólido para el RGC: $v = T_g/T_r$
v^*	Temperatura de extinción adimensional del sólido: T_r/T_r
v_i	Temperatura adimensional del sólido en el RGC (i) <i>Subíndices</i> <ul style="list-style-type: none"> → s: Sólido → si: Sólido a la entrada: T_{si}/T_r → s0: En el fondo del reactor → 1: Salida de la zona de combustión → 2: Entrada a la zona de combustión → 3: Entrada a la zona de gasificación → 4: Entrada a la zona de precalentamiento del sólido
w_{O_2}	Fracción de máscica de oxígeno en el gas de alimentación del RGC
x_i^j	Fracciones máscicas (i) <i>Subíndices</i> <ul style="list-style-type: none"> → a: Ceniza → ae: cenizas a la entrada → C: Carbón → Ce: carbón a la entrada → O₂e: oxígeno a la entrada → H₂Oe: agua a la entrada (j) <i>Superíndice</i> <ul style="list-style-type: none"> → s: fase sólida
X_{as}	Fracción máscica de cenizas de carbón
Y	Número de dispersión adimensional: $Y = \left(\frac{h a_p L}{G_g C p_g} \right)$
Z	Variable independiente de posición en la dirección axial del RCGc: (m):
z	Dirección axial adimensional en el reactor tubular: $z = Z/L$

Griego	
α	Constante adimensional de velocidad de reacción para RGc (ecuación 2.5 y H1k)
α	Cantidad de átomos de hidrógeno en la molécula de carbonizado del RGB
β	Cantidad de átomos de oxígeno en la molécula de carbonizado en el RGB
γ	Coefficiente estequiométrico molar del O ₂ en las reacciones heterogéneas
δ_T	Variación de Damköhler: $\left(\frac{r_G(-\Delta H_G)}{PM_C}\right)$
ΔH_i	Entalpias de reacción (J/mol) <div style="margin-left: 20px;"> <p>(i) <i>Subíndice</i></p> <ul style="list-style-type: none"> → CC: Combustión de carbón → c: Combustión de monóxido de carbono para RGc → G: Gasificación con agua (GH₂O) para el RGc → GCO₂: Gasificación de carbonizado con dióxido de carbono → GH₂: Gasificación de carbonizado con hidrógeno → GH₂O: Gasificación de carbonizado con agua → r: combustión de dióxido de carbono para el RGc </div>
ΔZ	Elemento diferencial: (m)
Δz	Tamaño de paso en diferencias finitas
ϵ	Variable adimensional que relaciona los flujos de entrada del sólido y del gas
ϵK_{MH}	Variable adimensional que relaciona las concentraciones másicas de referencia del gas y del sólido
ϵ	Fracción de gas en el reactor de gasificación o porosidad (Marin, 2018)

ϵ_e	Porosidad de entrada
ϵ_i^j	Longitud adimensional en el RGc <div style="margin-left: 20px;"> <p>(i) <i>Subíndice</i></p> <ul style="list-style-type: none"> → 0: De la zona de ceniza → I: Posición final en la zona de combustión <p>(j) <i>Superíndice</i></p> <ul style="list-style-type: none"> → *: Posición final en la zona de gasificación </div>
η_i	Coefficiente de transferencia de calor adimensional <div style="margin-left: 20px;"> <p>(i) <i>Subíndice</i></p> <ul style="list-style-type: none"> → p: Con la pared → pg: de la pared al gas → ps: de la pared al sólido → re: Con la rejilla → gr: Con el gas a la salida </div>
κ	Conductividad térmica adimensional
λ	Longitud de la zona de combustión para RGc:(m)
λ_i^{eff}	Conductividad térmica efectiva:(J/m*s* K) <div style="margin-left: 20px;"> <p>(i) <i>Subíndice</i></p> <ul style="list-style-type: none"> → g: Gas → s: Sólido → T: Total del sólido y gas </div>
ξ	Coordenada axial adimensional del RGc: $\xi = Z/L$
π	Calor de gasificación adimensional requerido del RGc (ecuación 2.5 y H2k)
ρ_C	Densidad del carbón para RGc: (kg/m ³)
$\rho_{O_2}^*$	Densidad del oxígeno en la superficie de la partícula sólida: (g/m ³)
ρ_i	Concentración másica: <div style="margin-left: 20px;"> <p>(i) <i>Subíndice</i></p> <ul style="list-style-type: none"> → g: Gas: (g/m³ de gas) → ge: Gas a la entrada: (g/m³ de gas) → g0: De referencia del gas: (g/m³ de gas) → s: Sólido: (g/m³) → se: Sólido a la entrada: (g/m³) → s0: De referencia del sólido: (g/m³) </div>

ρ_i^o	Densidad como sustancia pura: (g/m ³ de sólido)
	(i) <i>Subíndices</i>
	<ul style="list-style-type: none"> → a: Ceniza → C: Carbón
ρ_i^j	Concentración másica en el RCGc
	(i) <i>Subíndices</i>
	<ul style="list-style-type: none"> → a: Ceniza: : (g/m³) → ae: Ceniza a la entrada: (g/m³) → C: Carbón: (g/m³) → Ce: Carbón a la entrada: (g/m³) → CH₄: Metano: (g/m³ de gas) → CO: monóxido de carbono: (g/m³ de gas) → CO₂: Dióxido de carbono: (g/m³ de gas) → H₂: Hidrógeno: (g/m³ de gas) → H₂O: Vapor de agua: (g/m³ de gas) → O₂: Oxígeno: (g/m³ de gas)
	(j) <i>Superíndice</i>
	<ul style="list-style-type: none"> → g: Gas → s: Sólido
ρ_s	Concentración masica del sólido: (g/m ³)
ρ_{se}	Concentración masica del sólido a la entrada: (g/m ³)
ρ_{ge}	Concentración másica adimensional del gas a la entrada:
ρ_{se}	Concentración másica adimensional del sólido a la entrada:
ρ_i^j	Concentración másica adimensional
	(i) <i>Subíndices</i>
	<ul style="list-style-type: none"> → a: Ceniza → C: Carbón → CH₄: Metano → CO: Monóxido de carbono → CO₂: Dióxido de carbono → g: Gas → H₂: Hidrógeno → H₂O: Agua → O₂: Oxígeno → s: Sólido
	(j) <i>Superíndice</i>
	<ul style="list-style-type: none"> → g: Gas → s: Sólido

ζ_{pi}^j	Capacidad calorífica adimensional
	(i) <i>Subíndices</i>
	<ul style="list-style-type: none"> → a: Ceniza → C: Carbón → CH₄: Metano → CO: Monóxido de carbono → CO₂: Dióxido de carbono → e: Entrada → H₂: Hidrógeno → H₂O: Vapor de agua → O₂: Oxígeno
	(j) <i>Superíndice</i>
	<ul style="list-style-type: none"> → g: Gas → s: Sólido
τ	Temperatura adimensional de ambas fases
τ_i	Temperatura adimensional
	(i) <i>Subíndices</i>
	<ul style="list-style-type: none"> → ge: gas a la entrada del reactor → gs: Gas a la salida del reactor → p: Pared del RT → re: Rejilla del RCGc → se: Entrada de sólido → s0: De condición inicial
$\nu_{1,2}$	Raíces características de la ecuación diferencial del RCGc
ϕ	Variable adimensional que relaciona las concentraciones másicas puras de los componentes sólidos
χ_i^j	Fracción molar
	(i) <i>Subíndices</i>
	<ul style="list-style-type: none"> → CH₄: Metano → CO: Monóxido de carbono → CO₂: Dióxido de carbono → H₂: Hidrógeno → H₂O: Vapor de agua → O₂: Oxígeno
	(j) <i>Superíndice</i>
	<ul style="list-style-type: none"> → g: Gas

Color de las variables	
	Incógnitas del RGc
	Parámetros de operación del RGc
	Incógnitas cuasi-estáticas del RCGc
	Incógnitas dinámicas del RCGc
	Variables de a la entrada del RCGc
Acrónimos	
a	Ceniza
BE	Balace de energía
BM	Balace de masa
C	Carbón
CC	Combustión de Carbón
CCar	Combustión de carbonizado
CH ₂	Combustión de hidrógeno
CCO	Combustión de monóxido de carbono
CCO ₂	Combustión de dióxido de carbono
EA's	Ecuaciones algebraicas
EDO's	Ecuaciones diferenciales ordinarias
EDP's	Ecuaciones diferenciales parciales
EE('s)	Estado(s) estacionario(s)
GCO ₂	Gasificación de carbonizado con dióxido de carbono
GH ₂	Gasificación de carbonizado con hidrógeno
GH ₂ O	Gasificación de carbonizado con agua
ng	Número de componentes gaseosos
ns	Número de componentes sólidos
PB1,2	Punto de bifurcación 1 y 2
Pe_i	Número de Peclet (i)Subíndices <ul style="list-style-type: none"> →g: Gas →s: Sólido →T: Total
RGc	Reactor de gasificación de carbón

RGb	Reactor de gasificación de biomasa
RCGc	Reactor combustión-gasificación de carbón
RT	Reactor tubular
St_i	Número de Stanton (i)Subíndices <ul style="list-style-type: none"> →p: Calor transferido hacia la pared del RCGc →pg: Calor transferido hacia el gas a la salida del RCGc →ps: Calor transferido hacia el sólido a la salida del RCGc →re: Calor transferido hacia la reja
WGS	Water gas shift reaction (reaccion de cambio de agua)
Formulas químicas	
C	Carbón
CH ₄	Metano
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
H ₂	Hidrógeno
H ₂ O	Agua
O ₂	Oxígeno

Capítulo 1

Introducción

Debido a preocupaciones y ocupaciones en materia ambiental y energética en las últimas décadas ha crecido el interés por diseñar, operar, monitorear y controlar reactores tubulares heterogéneos de gasificación a escala industrial. Estos reactores se emplean para la producción de gas de síntesis, ya sea a partir de biomasa (Badillo, et al., 2019; Estrada y Zapata, 2004) o de carbón (Arri y Amundson, 1978; Malkow, 2004) y se modelan mediante ecuaciones diferenciales parciales (EDP's) no lineales que reflejan: (i) la interacción entre los múltiples componentes, (Di Blasi y Branca, 2013; Wei, 1979), (ii) cinéticas complejas (Amundson y Arri, 1978; Arri y Amundson, 1978; Badillo, et al., 2019; Di Blasi, 2000; Yoon, et al., 1978) y empleando modelo de núcleo decreciente (Adánez y García, 1990; Yoon, et al., 1978); (iii) el transporte difusivo y convectivo de masa; y transporte de calor por convección, dispersión y radiación (Amundson y Arri, 1978; Badillo, et al., 2019; Marin, 2018; Wei, 1979), (iv) dinámicas complejas como la multiplicidad de estados estacionarios (Amundson y Arri, 1978; Badillo, et al., 2019; Caram y Fuentes, 1982) y diagramas de bifurcación (Badillo, et al., 2019; Caram y Fuentes, 1982).

Se han realizado pocos estudios acerca de la dinámica no lineal en este tipo de reactores ya que poseen dinámicas complejas (Amundson y Arri, 1978; Badillo, et al., 2019; Caram y Fuentes, 1982), enfrentándose a dos retos principales: (i) gran carga computacional debido al mal condicionamiento intrínseco del modelo dificultando la simulación numérica (Amundson y Arri, 1978; Caram y Fuentes, 1982) y a la aplicación de métodos de continuación-bifurcación en reactores heterogéneos de multicomponentes (el cual es proporcional al cubo del número de ecuaciones) (Allgower y Georg, 1990) y (ii) generación de multiplicidad espuria (estados estacionarios (EE's) presentes en el modelo discreto pero no en el modelo en EDP's) debido a una discretización espacial del modelo en EDP's con un número insuficiente de nodos (Badillo, et al., 2019).

El modelo del reactor de biomasa considera entre 10 a 15 perfiles de concentración y temperatura y además establece que los reactores estratificados estudiados con simulación y experimentación son biestables con 3 EE's, (2 estables, uno de extinción y otro de ignición; y una silla inestable), empleando la metodología de modelado eficiente para reactores heterogéneos exotérmicos en general. Por lo que, una versión simplificada de este tipo de reactor resulta ser el reactor de gasificación de carbón, con respecto al número de reacciones químicas y componentes.

El reactor de gasificación de carbón (RGc) a pesar de tener menos componentes y ser considerado como una versión simplificada del de biomasa, posee ciertas características debido a que el modelado de reactores tubulares a contracorriente de gasificación de carbón es un problema que: (i) fue estudiado el siglo pasado (Amundson y Arri, 1978; Caram y Fuentes, 1982; Yoon, et al., 1978) y ha estado abierto y sin solución formal por aproximadamente 40 años, (ii) es considerablemente más difícil que el modelado de reactores de gasificación de biomasa y (iii) constituye un caso límite de estudio mediante modelado eficiente. Esto debido a que en la gasificación de carbón ocurre la reacción de combustión fuertemente exotérmica de manera explosiva y sin amortiguamiento de las reacciones, en otras palabras no existe una reacción que atenúe la alta exotermicidad del proceso, como es el caso de la pirólisis presente en el proceso de gasificación de biomasa. Cabe resaltar que una gran parte de las cinéticas de biomasa resultan ser ajustes de la cinética de carbón (Pérez, 2009).

Los estudios de multiplicidad para reactores de gasificación de carbón, han reportado que pueden llegar a presentar hasta 5 EE's bajo las condiciones de operación óptimas. Por ejemplo, empleando un modelo estático con equilibrio térmico, cinética continua con modelo de núcleo decreciente Yoon, et al., 1978 pudieron encontrar unicidad. De igual manera, Amundson y Arri, 1978 empleando un modelo similar al de Yoon et al., 1978 y eliminando la suposición de equilibrio térmico pudieron encontrar 3EE's empleado un método de solución numérica (diferencias finitas) y un diagrama de histéresis (Tabla 1). Además, Amundson y Arri, 1978 reportaron baja velocidad y amplias oscilaciones de convergencia debido al mal condicionamiento del modelo. Obteniendo resultados parciales ya que no pudieron calcular el EE inestable el cual es útil para determinar el tamaño de la cuenca de atracción de los EE's estables.

Tabla 1 Comparativa de los modelos, características y soluciones realizadas por Amundson y Arri, 1978 y Caram y Fuentes, 1982 aplicado a un reactor de gasificación de carbón.

Autores / Año	Tipo de cinética / Zonas de reacción en el reactor	Número de componentes / Número de reacciones	Método matemático / Método para encontrar multiplicidad	Número de estados estacionarios encontrados
Amundson y Arri, 1978	Continua en todo el reactor / 2 zonas	6 componentes (C, O ₂ , CO, CO ₂ , H ₂ , H ₂ O) / 5 reacciones	Método numérico de discretización de EDP's (diferencias finitas) / Curvas de histéresis con resolvidor algebraico con continuación con respecto al flujo de sólido	3 EE's: (i) EE de alta temperatura (ii) EE intermedio (iii) EE de extinción sin reacción
Caram y Fuentes, 1982	Discontinua (combustión constante e instantánea y gasificación lineal con respecto a la temperatura) / Fraccionado en 4 zonas: 2 de reacción y 2 de precalentamiento	6 componentes (C, O ₂ , CO, CO ₂ , H ₂ , H ₂ O) / 3 reacciones	Método semi-analítico (solución iterativa de las EDO's y solución analítica) / Resolvidor algebraico con continuación respecto al flujo de sólido	4 EE's: (i) 3 EE's con las mismas características (nivel de temperatura máxima, conversión de carbón y estabilidad) de los de Amundson y Arri, 1978 (ii) 1 EE de conversión completa y alta temperatura. Suponen la existencia de un 5to EE

En un estudio posterior realizado por Caram y Fuentes, 1982 ratifica los 3 EE's reportados por Amundson y Arri, 1978 y determinan un 4to EE empleando un modelo térmico simplificado en ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO's), con una cinética discontinua y un método de solución semi-analítico (Tabla 1). En ninguno de los tres casos anteriores se ha estudiado la estabilidad de los EE's reportados, simplemente realizan suposiciones debido al comportamiento de cada EE y a la configuración clásica de estabilidad que deberían tener.

El problema de multiplicidad de un reactor de gasificación de carbón resulta ser un problema abierto interesante, ya que reportan multiplicidad que van desde 1, 3 y hasta 4 EE's, sin presentar un análisis formal de estabilidad en ninguno de los trabajos realizados por Amundson y Arri, 1978; Caram y Fuentes, 1982 y Yoon, et al., 1978. Por otra parte, los modelos generados para reactores de gasificación de carbón (RGc) desprecian en sus balances de masa y energía, algunos fenómenos de transporte que son fundamentales en la descripción del proceso de gasificación. Se utilizan distintos métodos de solución para determinar multiplicidad como diferencias finitas con diagramas de histéresis (Amundson y Arri, 1978), revolvedor estándar algebraico aplicado a un modelo térmico de frontera móvil (Caram y Fuentes, 1982).

Las consideraciones anteriores motivan el problema de modelar de manera eficiente y para propósitos de estimación y control en línea un reactor de gasificación de carbón con dinámica no lineal compleja, parcialmente estudiada previamente por Amundson y Arri, 1978 y Caram y Fuentes, 1982 reportando dificultades en la solución numérica debido a mal condicionamiento de ecuaciones y a causa de su alta complejidad tanto computacional como de modelado. Ninguno incluyo la descripción cabal del transporte de calor por radiación (que por el nivel de temperatura debe de jugar un papel importante (Badillo, et al., 2019)).

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo general

Desarrollar una metodología para modelar la dinámica no lineal de reactores de gasificación de carbón y comparando de resultados con los trabajos presentados por Amundson y Arri, 1978; Badillo, et al., 2019 y Caram y Fuentes, 1982 sobre reactores de gasificación.

1.1.2. Objetivos particulares

- Evaluar comparativamente los métodos de solución aplicados al modelo simplificado de un reactor de gasificación de carbón propuesto por Caram y Fuentes, 1982. Los métodos a evaluar son: (i) solución semi-analítica de problema de frontera móvil de Caram y Fuentes, 1982 y (ii) modelado eficiente con diferencias finitas (Samarti, et al., 2019).
- Deducir un modelo para un reactor de gasificación de carbón, con cinética continua, porosidad variable y fenómenos de transporte, y estudiar la multiplicidad de estados estacionarios empleando la metodología de modelado eficiente.

Capítulo 2

Formulación del problema

En este capítulo se plantea el proceso de gasificación de carbón y el modelo empleado para describir dicho proceso desde la perspectiva de Caram y Fuentes, 1982 y posteriormente se compara el modelo frente a un modelo de gasificación de biomasa (RGb), lo que genera un cuestionamiento de los dos modelos y se establece una serie de preguntas de investigación que refieren al problema de multiplicidad y estabilidad de estados estacionarios. Finalmente se genera un modelo riguroso de un reactor de gasificación de carbón (RCGc) con un ámbito de validez más amplio que el de Caram y Fuentes, 1982 (un reactor que se prenda y se apague) y considerando ciertos efectos de los fenómenos de transporte con mayor número de reacciones químicas con multicomponentes como presenta Badillo, et al., 2019 para un reactor de biomasa.

2. Reactor de gasificación

El proceso termoquímico de gasificación se lleva a cabo para la transformación de un combustible (biomasa, residuos sólidos, carbón mineral, etc) a un gas de síntesis, mediante la interacción con un agente oxidante (oxígeno o aire y/o vapor de agua), generando reacciones homogéneas y heterogéneas (gas-gas y gas-sólido) de alto valor calórico (Marin, 2018; Wei, 1979). Los procesos de gasificación se pueden clasificar por el tipo de combustible en: (i) gasificación de carbón (Adánez y García, 1990; Arri y Amundson, 1978; Caram y Fuentes, 1982) y (ii) gasificación de biomasa (Badillo, 2009; Badillo, et al., 2019; Di Blasi y Branca, 2013; Marin, 2018).

Se emplean diversos tipos de reactores para el proceso de gasificación, clasificándolos por el tipo de configuración en la alimentación y en el procesamiento de la misma. Dentro de las principales configuraciones están: (i) los reactores de lecho fijo, (ii) reactores de lecho fluidizado y (iii) reactores de corriente de arrastre, reactores de baño fundido y los reactores rotatorios (Castells, 2005).

De los tipos de reactores antes presentados nos enfocaremos a los reactores de lecho descendente o fijo a contracorriente tipo Luigi por las siguientes razones: (i) la velocidad de descenso del lecho de sólidos se regula mediante la extracción de cenizas y se efectúa un modo continuo (Castells, 2005), (ii) son reportados como casos de estudio por diversos autores (Amundson y Arri, 1978; Biba, et al., 1978; Caram y Fuentes, 1982; Yoon, et al., 1978) para reactores de gasificación de carbón, (iii) el reactor Lurgi es el único que esta comercializado a escala industrial debido a que produce gas a alta presión (Castells, 2005).

2.1. Reactor de gasificación de carbón contracorriente tipo Lurgi

La gasificación de carbón es un proceso diseñado para transformar la mayor cantidad de carbón en gas de síntesis, llevado a cabo en un reactor tubular heterogéneo no catalítico a contracorriente (Amundson y Arri, 1978; Caram y Fuentes, 1982; Hobbs, et al., 1992; Radulovic, et al., 1995; Yoon, et al., 1978). En este gasificador el sólido es introducido por la parte superior y desciende lentamente en contracorriente con la corriente de gas generada por la introducción de los agentes gasificantes (aire u oxígeno y vapor de agua) por el fondo del gasificador, mediante las siguientes etapas: precalentamiento de sólido, gasificación, combustión y precalentamiento de gas.

- **Pre calentamiento de sólido:** En esta etapa las partículas de carbón aumentan su temperatura debido al contacto con el gas previamente calentado (aumento de temperatura por reacciones exotérmicas), procedente de las zonas de combustión y/o de gasificación.
- **Gasificación:** En ésta etapa se llevan a cabo las reacciones endotérmicas heterogéneas que se generan para el enriquecimiento del gas de síntesis (Wei, 1979), debido a que la reacción ocurre sobre la superficie de las partículas sólidas:
- **Combustión:** En ésta etapa se llevan a cabo las reacciones altamente exotérmicas. Algunos autores consideran: (i) una zona de flama y (ii) a la combustión de carbón una reacción instantánea (Amundson y Arri, 1978; Caram y Fuentes, 1982)
- **Pre calentamiento del gas:** De igual manera que en la zona del pre calentamiento del sólido, el flujo de gas aumenta su temperatura debido al contacto con el sólido previamente calentado en la zona de combustión.

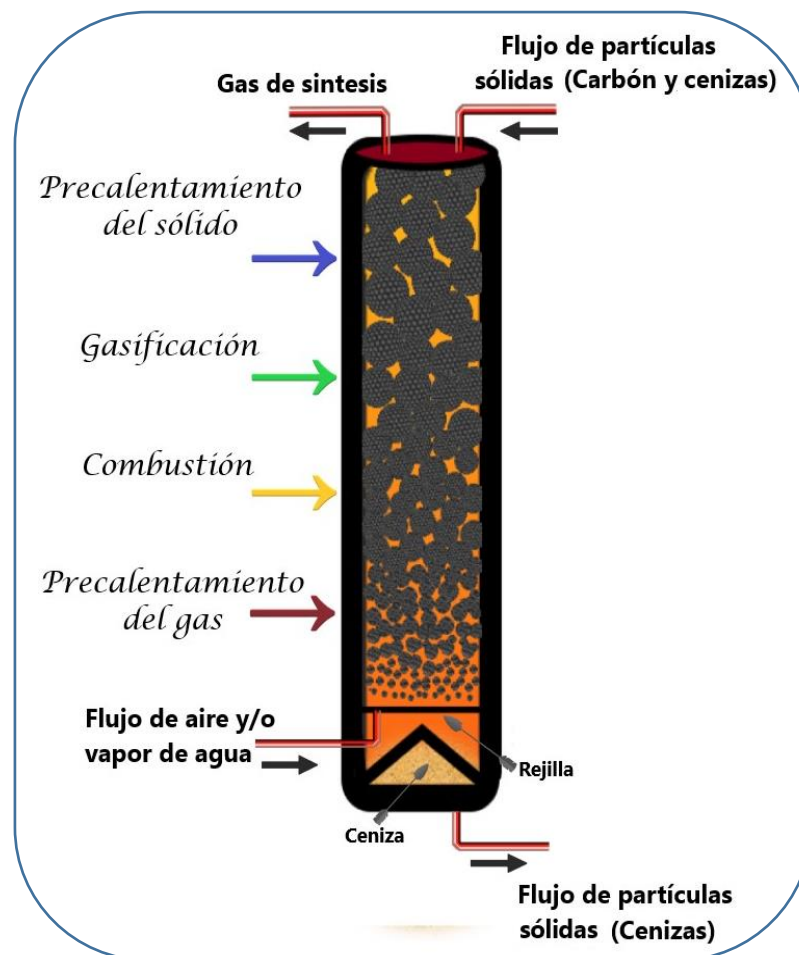


Figura 1. Diagrama descriptivo de un reactor tipo Lurgi a contracorriente para el proceso de gasificación de carbón con un flujo de alimentación de partículas sólidas por la superficie y por la parte inferior se inyecta un flujo de aire y/o vapor de agua.

2.2. Modelo estático simplificado del reactor de gasificación de carbón

Las reacciones que considera Caram y Fuentes, 1982, para el reactor tubular de gasificación de carbón a contracorriente, se enlistan en la tabla 2, generadas a partir de las siguientes suposiciones: (i) el oxígeno se consume en la zona de gasificación, (ii) la gasificación de dióxido de carbono es omitida debido al efecto de la reacción del wáter gas shift y las reacciones de gasificación, la reacción de metanación es lenta e ignorada y la reacción wáter gas shift es muy rápida y poco exotérmica, (iii) en la zona de combustión se quema la mayor parte de partículas de carbón, (iv) existe una zona de flama que actúa como fuente de energía para la zona de combustión.

Tabla 2. Principales reacciones que ocurren en el proceso de gasificación de Carbón (Caram y Fuentes, 1982)

Etapa	Reacciones
Gasificación	
G	$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$
Combustión	
c	$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$
r	$C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$

2.2.1. Cinética de las reacciones del proceso de gasificación de carbón

Para el modelo cinético de la zona de gasificación Caram y Fuentes, 1982 considera que la presión parcial de vapor (P_s) es constante (por lo que no hay un balance de masa para el vapor), siguiendo la observación que realizaron Gibson y Euker, 1975 los cuales mencionan que para presiones parciales de vapor bajas la velocidad de reacción sería de orden uno con respecto a la presión de vapor, mientras que para presiones elevadas sería de orden cero. Por lo que finalmente, se emplea una cinética discontinua por zonas, donde la velocidad de reacción es una correlación de orden uno con respecto a la presión parcial de vapor y lineal con respecto a la temperatura (variable de interés) (ecuación 2.1a) con validez únicamente en la zona de gasificación, debido a las siguientes suposiciones: (i) la reacción de gasificación de vapor es la reacción dominante y (ii) el cambio de velocidad de reacción a lo largo del reactor es irrelevante.

$$r_G = \frac{1}{P_{MC}} k_0 P_s \rho_C \exp\left(\frac{-E}{R_G T_1}\right) \frac{(T - T_r)}{(T_1 - T_r)} \quad (2.1a)$$

Además, se considera que la velocidad de reacción para la fase de combustión es constante (ecuación 2.1b), debido a que existe una zona de flama que ocasiona que la reacción de combustión sea rápida e instantánea y el calor producido por la reacción debe ser igual al calor perdido en la superficie del sólido al contacto con el gas en la zona de combustión (λ).

$$r_c = \frac{G_g w_{O_2}}{32\lambda} \quad (2.1b)$$

2.2.2. Balances de masa y energía

El modelo simplificado propuesto por Caram y Fuentes, 1982 se realizan mediante una serie de suposiciones, como son: (i) eliminación de algunas reacciones químicas, (ii) una velocidad de reacción muy simple para la reacción de gasificación con vapor de agua y que no considera la disminución del

tamaño de partícula sólida, (iii) partición del reactor de gasificación en cuatro zonas (precalentamiento del gas, combustión, gasificación y precalentamiento del sólido), (iv) no existe conducción de calor en la dirección axial y (v) reactor adiabático (Figura 2).

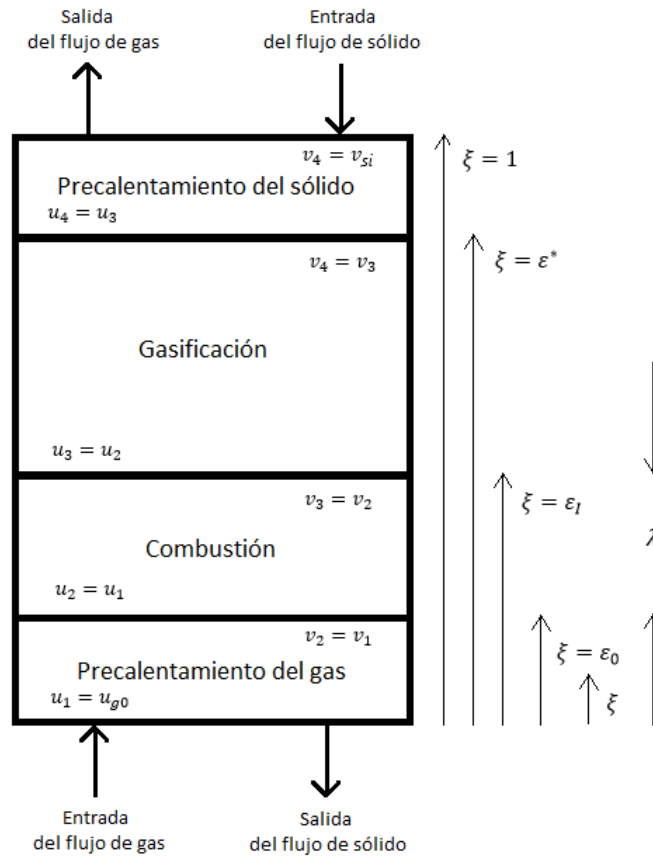


Figura 2. Representación esquemática de las zonas del gasificador de carbón a contracorriente, coordenadas y condiciones límite en variables adimensionales. (Caram y Fuentes, 1982)

En consecuencia, el modelo en estado estacionario consiste en un sistema de 2 EDO's con sus valores a la frontera, una para la fase sólida y otra para la fase de gaseosa (ecuaciones 2.2a-b) (Tabla 3) las cuales describen el fenómeno de gasificación de carbón de una manera muy simple y general. La adimensionalización de las 2 EDO's genera el modelo adimensional (2.3a-b) cuyas condiciones de frontera por zonas son las ecuaciones (2.4a-i) y el consumo completo de carbón (ecuación 2.5), además considera que existe un número de Damköhler para la zona de gasificación (ecuación 2.6a) y otro para la zona de combustión (ecuación 2.6b), cuya diferencia se basa en considerar que en la zona de combustión existe una región de flama en donde se llevan a cabo las reacciones (c) y (r). Mientras que para las zonas de precalentamiento de sólido y gas el Damköhler es cero. Éste modelo se realiza para 4 casos: (i) consumo completo de carbón, (ii) consumo incompleto de carbón, (iii) la zona de combustión está cerca del fondo del reactor y (iv) sin reacción química en el reactor. Donde cada caso aplicado al reactor se genera un conjunto de 11 EA's con 8 constantes de integración ($A_1, B_1, A_2, B_2, A_3, B_3, A_4, B_4$) y 3 posiciones: (i) inicio de la zona de combustión (ϵ_0), (ii) final de la zona de combustión e inicio de la zona de gasificación (ϵ_l) (donde el valor de $\lambda = 5d_p$) y (iii) final de la zona de gasificación (ϵ^*).

Por otra parte, las propiedades físicas fundamentales y parámetros de diseño utilizados por Caram y Fuentes, 1982 se enlistan en el apéndice F2.

Tabla 3. Conjunto de 2 EDO's que describen los balances de energía para la fase sólida y gaseosa y en sistema adimensional para un reactor de gasificación de carbón propuesto por Caram y Fuentes, 1982.

Balances de energía	Ecuación diferencial ordinaria	Sistema adimensionalizado (Schaefer, et al., 1973)
Gas	$G_g C_p g \frac{dT_g}{dZ} = h a_p (T_s - T_g) \quad (2.2a)$	$\frac{du}{d\xi} - Y(v - u) = 0 \quad (2.3a)$ $\frac{dv}{d\xi} - Y(1 - F)(v - u) + D a_j = 0; j = 3,4 \quad (2.3b)$ <p>Condiciones de frontera por zonas</p> <p>En $\xi = 0$; $u_1 = u_{g0}$ (2.4a)</p> <p>En $\xi = \varepsilon_0$; $u_2 = u_1$; $v_2 = v_1$ (2.4b-c)</p> <p>En $\xi = \varepsilon_1$; $u_3 = u_2$; $v_3 = v_2$ (2.4d-e)</p> <p>En $\xi = \varepsilon^*$; $u_4 = u_3$; $v_4 = v_3 = v^*$ (2.4f-g)</p> <p>En $\xi = 1$; $v_4 = v_{si}$ (2.4h)</p> <p>Condición de consumo completo de carbón</p> $\pi = \alpha \int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon^*} [v_3(\xi) - v^*] d\xi \quad (2.5)$ <p>Números de Damköhler</p> <ul style="list-style-type: none"> Zona de gasificación $D a_3 = \frac{k_o P_s \rho_c \exp(-E/R_G T_1) (T - T_r) (-\Delta H_G) L}{P M_C (T_1 - T_r) G_s C_p s T_r} \quad (2.6a)$ <ul style="list-style-type: none"> Zona de combustión $D a_4 = \frac{G_g w_{O_2} [-\Delta H_r - 2\Delta H_c] L}{32 \lambda G_s C_p s T_r} \quad (2.6b)$
Sólido	$G_s C_p s \frac{dT_s}{dZ} = h a_p (T_g - T_s) \quad (2.2b)$	

2.3. Comparación entre el modelo simplificado del reactor de gasificación de carbón de Caram y Fuentes, 1982 y el modelo completo de gasificación de Badillo, et al., 2019

El modelo del reactor de gasificación de carbón a contracorriente heterogéneo de lecho móvil de Caram y Fuentes, 1982, fue obtenido a partir de las siguientes suposiciones: (i) el reactor se divide en zonas (precalentamiento del sólido, gasificación, combustión y precalentamiento del gas), por lo que la cinética es discontinua (constante en la zona de combustión y lineal en la zona de gasificación) eso quiere decir que las reacciones en la zona de combustión siempre permanece activa, (ii) la reacción de combustión de carbón es instantánea y por lo tanto todo el oxígeno entrante se convierte en CO_2 mientras que en la zona de gasificación la velocidad de reacción es finita y con dependencia lineal en la temperatura (aproximación lineal de cinética tipo Arrhenius) y (iii) no hay producción de metano. El modelo en estado estacionario consiste en un sistema de 2 EDO's con valores a la frontera, lineales en las variables de interés (Temperaturas de la fase sólida y la fase gaseosa ambas adimensionales) y con fronteras móviles. Éste modelo se realizó para 4 casos: (i) consumo completo de carbón, (ii) consumo incompleto de carbón, (iii) la zona de combustión está cerca del fondo del reactor y (iv) sin reacción química en el reactor. Donde

para cada caso se generó un sistema de 11 EA's, resolviéndolo de forma semi-analítica y con problemas de mal condicionamiento numérico. Encontrando 4 EE's y suponiendo la existencia de un 5to EE.

El modelo de Badillo, et al., 2019 realizado para un reactor tubular a cocorriente de gasificación de biomasa no presenta las simplificaciones como Caram y Fuentes, 1982 en el transporte ni mucho menos en la cinética al tener: (i) 12 reacciones químicas de las cuales 3 son muy similares (Combustión de monóxido de carbono (CCO), Combustión de carbonizado (CCar) y gasificación de carbonizado con dióxido de carbono (GCO₂)) a las que presenta Caram y Fuentes, 1982, (ii) una cinética finita continua tipo Arrhenius para las reacciones de combustión y suave en todo el reactor (derivable en cualquier zona) (apéndice B2), (iii) un reactor que no se divide en zonas, (iv) transporte de masa por convección y dispersión, (v) transporte de calor por convección dispersión y radiación, (vi) una temperatura del sólido igual a la del gas debido a un coeficiente de transferencia de calor muy grande, por lo que se considera equilibrio térmico local entre fases, (vii) a la temperatura y las concentraciones en el sólido (T , C_{Bio}^S , C_{Car}^S) como variables dinámicas y (viii) como variables cuasi-estáticas a las concentraciones molares en la fase gaseosa y los flujos volumétricos de gas y de sólido ($C_{O_2}^g, C_{H_2}^g, C_{CO}^g, C_{CO_2}^g, C_{CH_4}^g, C_{H_2O}^g, C_{A1}^g, Q_g, Q_s$). El modelo es dinámico y consiste en un sistema de 3 EDP's y 9 EDO's no lineales, las cuales se discretizaron por diferencias finitas y empleando un método de continuación, análisis de bifurcación (computacionalmente pesado) y modelado eficiente. Pudieron encontrar que el reactor de gasificación de biomasa tiene 3EE's.

Se puede realizar una fusión entre ambos modelos (RGc (Caram y Fuentes, 1982)) y el RGb (Badillo, et al., 2019) tomado lo más relevante en el aspecto de modelado, modelo cinético y minimizando la gran carga computacional aunada al mal condicionamiento y número de ecuaciones, generando un modelo completo para un reactor de gasificación de carbón (RCGc) que involucre los fenómenos de transporte que realmente ocurren al interior del reactor y que esté lo más apegado a la realidad. Por el contrario, si se tomara en cuenta la mayor cantidad de reacciones químicas y de componentes sólidos únicamente se considera el carbón y la ceniza; y todos los componentes gaseosos del proceso de gasificación, se puede llegar a obtener un modelo riguroso para un reactor de gasificación de carbón (RCGc) en donde prevalezcan los efectos de transporte de masa y energía, y considere un modelo cinético basado en la pérdida de masa de carbón, tomando como punto de partida el modelo cinético del reactor de gasificación de biomasa de Badillo, et al., 2019; Di Blasi y Branca, 2013 y Pérez, 2009.

2.4. Modelo dinámico detallado del reactor de gasificación de carbón (RCGc)

Para poder complementar y mejorar los resultados obtenidos con el modelo de Caram y Fuentes, 1982 de un RGc, se comienza por generar un modelo para un reactor de gasificación de carbón, el cual es modelado como una simplificación del RGb de Badillo, et al., 2019 y finalmente crear una semejanza con RGc (figura 1): (i) se opta por un modelo a contracorriente, (ii) eliminación de la zona de pirólisis, (iii) considerar que en la molécula de carbonizado ($CH_\alpha O_\beta$) los valores de $\alpha = 0$ y $\beta = 0$, reduciendo la molécula de carbonizado a carbón natural (C), (iv) no se considera la reacción de reformado de metano ni la reacción de combustión de metano (Adánez y García, 1990; Amundson y Arri, 1978; Caram y Fuentes, 1982) y (v) el coeficiente estequiométrico ($s_{1,9}^g$) de la reacción de combustión de carbón (CC) tiene valores de $\gamma = 1$ y $\gamma = 1/2$. En la tabla 4 se muestra las principales reacciones del proceso de

gasificación de carbón, así como sus estados de agregación (Adánez y García, 1990; Amundson y Arri, 1978; Caram y Fuentes, 1982; Yoon, et al., 1978).

Tabla 4. Reacciones involucradas en el proceso de gasificación de carbón en un RCGc especificando el estado de agregación de cada molécula y su número estequiométrico másico.

Etapa	Reacciones
Combustión	
CC	$S_{1,1}^s C(s) + S_{1,1}^g O_2(g) \xrightarrow{k_{CC}} S_{3,1}^g CO(g) + S_{4,1}^g CO_2(g)$
Gasificación	
GCO ₂	$S_{1,5}^s C(s) + S_{4,5}^g CO_2(g) \xrightarrow{k_{GCO}} S_{3,5}^g CO(g)$
GH ₂ O	$S_{1,6}^s C(s) + S_{5,6}^g H_2O(g) \xrightarrow{k_{GH_2O}} S_{2,6}^g H_2(g) + S_{3,6}^g CO(g)$
GH ₂	$S_{1,7}^s C(s) + S_{2,7}^g H_2(g) \xrightarrow{k_{GH_2}} S_{6,7}^g CH_4(g)$

En la tabla 5, se muestran los números estequiométricos másicos de las reacciones del proceso de gasificación de carbón, mencionadas en la tabla anterior.

Tabla 5. Números estequiométricos másicos de las reacciones dentro de un RCGc, para la fase sólida y fase gaseosa

$S_{i,l}^f$		(I) REACCIONES				
		1 CC	2 GCO ₂	3 GH ₂ O	4 GH ₂	
(f) COMPONENTES	(f) SÓLIDO (s)	1 C	$\frac{PM_C}{PM_C}$	$\frac{PM_C}{PM_C}$	$\frac{PM_C}{PM_C}$	$\frac{PM_C}{PM_C}$
	(f) GASEOSOS (g)	1 O ₂	$\gamma \frac{PM_{O_2}}{PM_C}$			
		2 H ₂			$\frac{PM_{H_2}}{PM_C}$	$2 \frac{PM_{H_2}}{PM_C}$
		3 CO	$(2 - 2\gamma) \frac{PM_{CO}}{PM_C}$	$2 \frac{PM_{CO}}{PM_C}$	$\frac{PM_{CO}}{PM_C}$	
		4 CO ₂	$(2\gamma - 1) \frac{PM_{CO_2}}{PM_C}$	$\frac{PM_{CO_2}}{PM_C}$		
		5 H ₂ O			$\frac{PM_{H_2O}}{PM_C}$	
		6 CH ₄				$\frac{PM_{CH_4}}{PM_C}$

2.4.1. Hipótesis de modelado del reactor de gasificación de carbón (RCGc)

Con un claro conocimiento del proceso y una sólida sustentación teórica se genera un modelo que describa el proceso de gasificación de carbón, sin perder la esencia del problema en sí. Con base en los siguientes argumentos:

- Se consideran 2 fases en el reactor: (i) fase gaseosa y (ii) fase sólida
- Con 8 componentes químicos: (i) 6 en fase gas ($O_2, H_2, CO, CO_2, H_2O, CH_4$) y 2 en fase sólida (C, a)
- En 4 reacciones químicas heterogéneas (CC, GCO_2, GH_2O, GH_2)
- El reactor se modela en coordenadas cilíndricas.
- Efectos no ideales de mezclado al modelo de flujo pistón mediante un término de difusión efectiva en la dirección axial, aunque por lo general resulta ser varias veces inferior en magnitud a los fenómenos de transporte convectivo y suele despreciarse.
- Se alimentan partículas sólidas esféricas y compuestas por (i) carbón reaccionante y (ii) ceniza un compuesto inerte que entra al reactor.
- Las partículas esféricas son regidas bajo el principio de modelo de núcleo decreciente.
- El flujo de partículas es constante (n_p)
- Se considera que la fase gaseosa cumple el principio de gas ideal (Amundson y Arri, 1978; Caram y Fuentes, 1982; Badillo, et al., 2019) debido a que a 25 atm y 1000 K la desviación del comportamiento ideal es del 15% por lo que es razonablemente pequeño en comparación con los errores de cinética y modelado.
- No se plantean ecuaciones de cantidad de movimiento en la dirección radial, ni axial, ni angular como Amundson y Arri, 1978; Caram y Fuentes, 1982; Badillo et al., 2019, debido a que la velocidad con la que cae una partícula por acción de la gravedad es rápida en comparación con el encogimiento de las partículas en la fase sólida (apéndice B1) (García, 2011). Por lo que, se modela el efecto dominante que es el encogimiento de las partículas sólidas.
- Se consideran despreciables los cambios de concentración y temperatura en la dirección radial debido a que la transferencia de masa y calor es infinita en dicha dirección. Por lo que, el modelo se considera unidimensional y cuyos dominios son temporales ($t_a > 0$) y en la dirección axial ($0 \leq Z \leq L$).
- Se consideran los principios de conservación de masa, transporte conductivo y resistencia interfacial al transporte de masa del gas a la partícula.
- Se determina que el tiempo convectivo másico del gas se encuentra dentro de una escala rápida, por lo tanto se ratifica la hipótesis de estado cuasi-estacionario (Badillo, et al., 2019).
- Se considera como variables cuasi-estáticas a las concentraciones másicas del gas ($\rho_{O_2}^g; \rho_{H_2}^g; \rho_{CO}^g; \rho_{CO_2}^g; \rho_{CH_4}^g; \rho_{H_2O}^g$) y a los flujos de ambas fases ($Q_s; Q_g$).
- Se consideran los principios de transporte de calor convectivo y transporte conductivo-radiativo (Marin, 2018) (apéndice D1) y conductivo a través de la pared. Y además se considera una resistencia interfacial al transporte de calor considerado en el coeficiente de transferencia de la pared.

- El balance de energía es dinámico debido a la capacitancia térmica sólido-pared y aislante.
- La transferencia de calor de ambas fases es despreciable en la dirección radial (García, 2011).
- Se consideran como variables dinámicas: la concentración másica del carbón (ρ_C^S), la concentración másica de ceniza (ρ_a^S) y la temperatura (T).
- La temperatura del gas y la del sólido son iguales al existir equilibrio térmico local en el reactor, debido al alto valor numérico del coeficiente de transferencia de calor (apéndice C1).
- La porosidad (ε) es variable a lo largo del reactor la cual estará en función de la concentración másica del carbón (ρ_C^S), la concentración másica de la ceniza (ρ_a^S) y de la concentración másica del sólido como sustancia pura.
- La presión total dentro del gasificador permanece constante, por lo que se requiere de un compresor a la entrada de los gases con el fin de regular la presión al interior del reactor (García, 2011).

Expresando el modelo en codificación matemática de un conjunto de EDP's, EDO's y EA's, empleando balances dinámicos para la fase sólida y cuasi-estáticos para la fase gaseosa, basados en los principios de conservación de masa y de energía. Clasificados en: (i) porosidad, (ii) el balance elemental del número de partículas o fundamentos de modelo de núcleo decreciente, (iii) balances de masa por especie y globales y (iv) el balance de energía.

2.4.2. Porosidad

El volumen total del reactor heterogéneo (V) está constituido por el volumen que ocupa el gas (V_g) y por el volumen que ocupa el sólido (V_s) (ecuación 2.7a-c). Siendo la porosidad (ε) un término que relaciona ambos volúmenes al interior del reactor (ecuaciones 2.8). El consumo de fase sólida por reacción química ocasiona una disminución en el volumen de sólido, generando un aumento en volumen de gas. Con base en lo anterior, la porosidad **no debe considerarse constante**, como algunos autores lo mencionan Badillo, et al., 2019; Di Blasi, 2004; Di Blasi y Branca, 2013 y Marin, 2018.

$$V = V_g + V_s \quad (2.7a)$$

$$V_g = \varepsilon V \quad (2.7b)$$

$$V_s = (1 - \varepsilon)V \quad (2.7c)$$

Donde la porosidad queda expresada en relación a los volúmenes de gas y de sólido de la siguiente forma.

$$\varepsilon = \frac{V_g}{V_g + V_s} \quad (2.8)$$

Por otro lado, se define el termino de concentración másica de sólido (ρ_s), en términos de la concentración pura de sólido (ρ_s°), considerando a la fase sólida como una mezcla multicomponente: (i) carbón reaccionante y (ii) ceniza inerte.

$$\rho_s = \rho_C^S + \rho_a^S = \frac{m_s}{V} \left(\frac{V_s}{V_s} \right) = \frac{m_s}{V_s} \left(\frac{V_s}{V} \right) = \left(\frac{V_s}{V} \right) \rho_s^\circ = \left(\frac{V_s}{V_g + V_s} \right) \rho_s^\circ \quad (2.9)$$

Despejando V_s de la ecuación 2.8 y sustituyendo ésta en la ecuación 2.9, se genera la ecuación 2.10 que describe la relación entre la densidad de sólido (ρ_s), la densidad del carbón como sustancia pura (ρ_s°) junto con la porosidad (ε).

$$\rho_s = (1 - \varepsilon)\rho_s^\circ \quad (2.10)$$

Donde la densidad del sólido como sustancia pura (ρ_s°) está constituida por la densidad del carbón reaccionante y la ceniza como sustancia pura (ρ_c° y ρ_a°) en conjunto con las fracciones volumétricas de cada componente (V_c^s y V_a^s).

$$\rho_s^\circ = \rho_c^\circ V_c^s + \rho_a^\circ V_a^s \quad (2.11)$$

El término de fracción volumétrica de carbón se puede expresar en términos de masa, como se muestra a continuación.

$$V_c^s = \left(\frac{V_c^s}{V_c^s + V_a^s} \right) = \left(\frac{\frac{m_c^s}{m_s \rho_c^\circ}}{\frac{m_c^s}{m_s \rho_c^\circ} + \frac{m_a^s}{m_s \rho_a^\circ}} \right) \quad (2.12)$$

Sin embargo, el término de masa de sólido es variable debido al cambio de masa de carbón a lo largo del reactor. Por lo que, la masa queda definida en términos de la fracción másica de la siguiente manera:

$$m_c^s = m_s \left(\frac{\rho_c^s}{\rho_c^s + \rho_a^s} \right) = m_s X_c^s ; \quad m_a^s = m_s \left(\frac{\rho_a^s}{\rho_c^s + \rho_a^s} \right) = m_s X_a^s \quad (2.13a-b)$$

Sustituyendo las ecuaciones 2.13a y 2.13b en la ecuación 2.12, se obtiene la fracción volumétrica del carbón en términos de las concentraciones másicas de carbón y de ceniza.

$$V_c^s = \left(\frac{\frac{m_c^s}{m_s \rho_c^\circ}}{\frac{m_c^s}{m_s \rho_c^\circ} + \frac{m_a^s}{m_s \rho_a^\circ}} \right) = \left(\frac{\frac{X_c^s}{\rho_c^\circ}}{\frac{X_c^s}{\rho_c^\circ} + \frac{X_a^s}{\rho_a^\circ}} \right) = \left(\frac{\frac{\rho_c^s}{\rho_c^\circ}}{\frac{\rho_c^s}{\rho_c^\circ} + \frac{\rho_a^s}{\rho_a^\circ}} \right) \quad (2.14a)$$

De igual manera para la fracción volumétrica de la ceniza.

$$V_a^s = \left(\frac{\frac{m_a^s}{m_s \rho_a^\circ}}{\frac{m_c^s}{m_s \rho_c^\circ} + \frac{m_a^s}{m_s \rho_a^\circ}} \right) = \left(\frac{\frac{X_a^s}{\rho_a^\circ}}{\frac{X_c^s}{\rho_c^\circ} + \frac{X_a^s}{\rho_a^\circ}} \right) = \left(\frac{\frac{\rho_a^s}{\rho_a^\circ}}{\frac{\rho_c^s}{\rho_c^\circ} + \frac{\rho_a^s}{\rho_a^\circ}} \right) \quad (2.14b)$$

De modo que, la porosidad se expresa finalmente en términos de la concentración másica de sólido y de ceniza, en compañía con las concentraciones másicas de sustancias puras de carbón y de ceniza, mediante la siguiente expresión.

$$\varepsilon(\rho_c^s, \rho_a^s) = 1 - \left(\frac{\rho_c^s}{\rho_c^\circ} + \frac{\rho_a^s}{\rho_a^\circ} \right) \quad (2.15)$$

2.4.3. Balance de número de partículas

Parar determinar la concentración de partículas al interior del reactor se efectúa un balance de flujo de partículas en un elemento diferencial de volumen (figura 3). En donde el flujo de partículas sólidas se inyecta en $Z=L$, y salen por $Z=0$, como el arreglo convencional pactado en un inicio (reactor a contracorriente) y cuya expresión matemática se muestra en la ecuación 2.16.

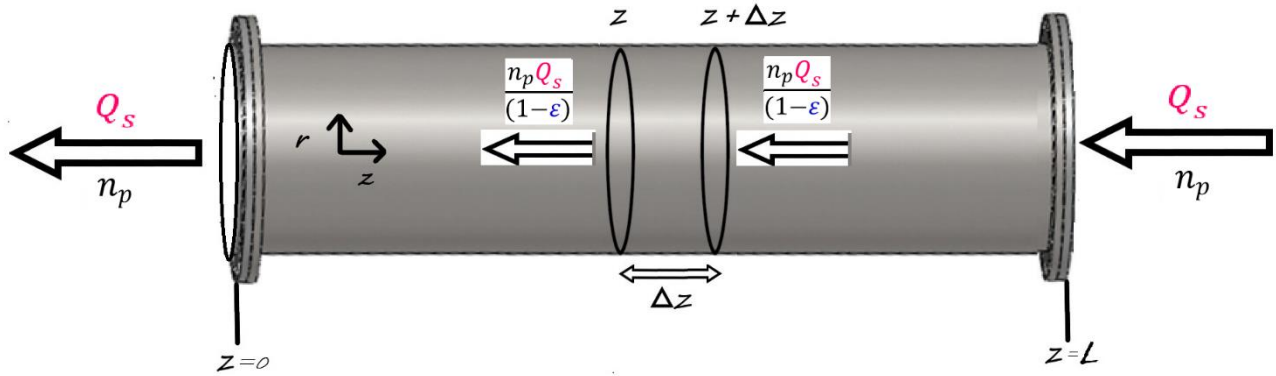


Figura 3. Diagrama descriptivo de la concentración de número de partículas en el elemento diferencial de volumen en un reactor tubular a contracorriente con flujo de sólido.

$$\frac{d}{dt_a} [(\Delta Z A_R) n_p] = \left[\frac{n_p Q_s}{(1-\varepsilon(\rho_C^S, \rho_a^S))} \right]_{Z+\Delta Z} - \left[\frac{n_p Q_s}{(1-\varepsilon(\rho_C^S, \rho_a^S))} \right]_Z \quad (2.16)$$

Dividiendo la ecuación 2.16 entre $\Delta Z A_R$ y aplicando el límite cuando $\Delta Z \rightarrow 0$, se genera una ecuación diferencial parcial que describe el comportamiento de la concentración volumétrica de partículas al interior del reactor (ecuación 2.17).

$$\frac{\partial}{\partial t_a} [n_p] = \frac{\partial}{\partial Z} \left(\frac{n_p Q_s}{(1-\varepsilon(\rho_C^S, \rho_a^S)) A_R} \right) \quad (2.17)$$

Posteriormente se emplea la hipótesis de que el flujo de partículas es **constante** a lo largo del reactor, y la hipótesis de monodispersidad debido a que se supone que no existe aglomeración ni fragmentación de partículas sólidas al interior del reactor y por lo tanto, el único fenómeno que ocurre es la reducción de tamaño de la partícula basado en **el estudio de modelo de núcleo decreciente** (ecuación 2.18a) y su condición a la frontera en $Z=L$ (ecuación 2.18b).

$$\frac{\partial}{\partial t_a} [n_p] = \frac{\partial}{\partial Z} \left(\frac{n_p Q_s}{(1-\varepsilon(\rho_C^S, \rho_a^S)) A_R} \right) = 0 \quad (2.18a)$$

$$\text{En } Z = L: \quad \frac{n_p Q_s}{(1-\varepsilon(\rho_C^S, \rho_a^S)) A_R} = \frac{n_{pe} Q_{se}}{(1-\varepsilon_e(\rho_{Ce}^S, \rho_{ae}^S)) A_R} \quad (2.18b)$$

Evaluando la condición a la frontera de $Z=L$ (2.18b) en la ecuación diferencial parcial (2.18a). Por lo que, una consecuencia de haber implementado la hipótesis anterior es que la concentración del número de partículas (n_p) es constante, tomando el valor de n_{pe} (ecuación 2.19) a lo largo de todo el reactor.

$$\frac{n_p Q_s}{(1-\varepsilon(\rho_C^S, \rho_a^S)) A_R} = cte = \frac{n_{pe} Q_{se}}{(1-\varepsilon_e(\rho_{Ce}^S, \rho_{ae}^S)) A_R} \quad (2.19)$$

La ecuación 2.19 se reescribe al considerar la concentración de número de partículas y el área del elemento diferencial (A_R), como constantes.

$$\frac{Q_s}{(1-\varepsilon(\rho_C^S, \rho_a^S))} = \frac{Q_{se}}{(1-\varepsilon_e(\rho_{Ce}^S, \rho_{ae}^S))} \quad (2.20)$$

Evaluando en la ecuación 2.20 el término de porosidad (ecuación 2.15) se genera una ecuación en términos de las variables de interés, las cuales son ρ_C^S y ρ_a^S .

$$\frac{Q_s}{Q_{se}} = \frac{(1-\epsilon)}{(1-\epsilon_e)} = \frac{V_s/V}{V_{se}/V} = \frac{\rho_s/\rho_s^\circ}{\rho_{se}/\rho_s^\circ} = \frac{\rho_s}{\rho_{se}} = \frac{\left(\frac{\rho_C^S + \rho_a^S}{\rho_C^\circ + \rho_a^\circ}\right)}{\left(\frac{\rho_{Ce}^S + \rho_{ae}^S}{\rho_C^\circ + \rho_a^\circ}\right)} = \frac{\rho_C^S + \rho_a^S}{\rho_{Ce}^S + \rho_{ae}^S} \quad (2.21)$$

Finalmente se tiene una ecuación algebraica que representa una relación entre el flujo volumétrico de sólido (Q_s) y las concentraciones máxicas de carbón (ρ_C^S) y de ceniza (ρ_a^S) en el sólido, con sus respectivas variables a la entrada del reactor ($Q_{se}, \rho_{Ce}^S, \rho_{ae}^S$) los cuales son datos del sistema.

$$\rho_C^S + \rho_a^S = (\rho_{Ce}^S + \rho_{ae}^S) \frac{Q_s}{Q_{se}} \quad (2.22)$$

2.4.4. Ecuación de gas ideal

Para determinar la concentración molar del gas, primero se considera que es una mezcla ideal gaseosa (gas ideal) donde se puede representar en términos de las concentraciones molares de los componentes gaseosos (ecuaciones 2.23a-f).

$$C_g(T) = \frac{P}{R_G T} = \sum_{j=1}^{ng} C_j^g \quad (2.23a-f)$$

Donde: $j = O_2, H_2, CO, CO_2, H_2O, CH_4$

Por lo que, para poder determinar la concentración máxica de gas, se recurre al peso molecular promedio de la mezcla, el cual es una contribución entre las fracciones molares y peso molecular de cada componente presente en la mezcla gaseosa (ecuaciones 2.24a-f).

$$\overline{PM}_g = \sum_{j=1}^{ng} \chi_j^g PM_j = \sum_{j=1}^{ng} \frac{C_j^g}{C_g(T)} PM_j \quad (2.24a-f)$$

Donde: $j = O_2, H_2, CO, CO_2, H_2O, CH_4$

Sustituyendo el peso molecular promedio (\overline{PM}_g) (ecuación 2.24a-f) en la ecuación de gas ideal (ecuación 2.23a-f). Se obtiene el término de concentración máxica en la ecuación de gas ideal (ecuación 2.25a-f).

$$\rho_g(T) = \frac{P \overline{PM}_g}{R_G T} = \sum_{j=1}^{ng} \rho_j^g \quad (2.25a-f)$$

Donde: $j = O_2, H_2, CO, CO_2, H_2O, CH_4$

Finalmente, la expresión que relaciona a la temperatura con las concentraciones máxicas del gas, es una ecuación algebraica obtenida a partir de la ecuación de estado de gas ideal, como se muestra a continuación:

$$\frac{P}{R_G} = \frac{\rho_g(T)}{\overline{PM}_g} T = \left[\frac{\rho_{O_2}^g}{PM_{O_2}} + \frac{\rho_{H_2}^g}{PM_{H_2}} + \frac{\rho_{CO}^g}{PM_{CO}} + \frac{\rho_{CO_2}^g}{PM_{CO_2}} + \frac{\rho_{CH_4}^g}{PM_{CH_4}} + \frac{\rho_{H_2O}^g}{PM_{H_2O}} \right] T \quad (2.26)$$

2.4.5. Balances dinámicos y cuasi-estáticos de masa

Se realiza un balance de masa en el reactor tubular a contracorriente (figura 4), basándose en los principios de conservación de la materia, transporte conductivo y la resistencia interfacial al transporte de masa del gas a la partícula. El balance de masa se realiza por cada componente presente en cada fase, en un elemento diferencial de volumen (figura 5), donde se alimenta un flujo de gas por $Z=0$ y sale por $Z=L$, y

a contracorriente se alimenta un flujo de partículas sólidas (en $Z=L$) que salen por la entrada del flujo de gas (en $Z=0$).

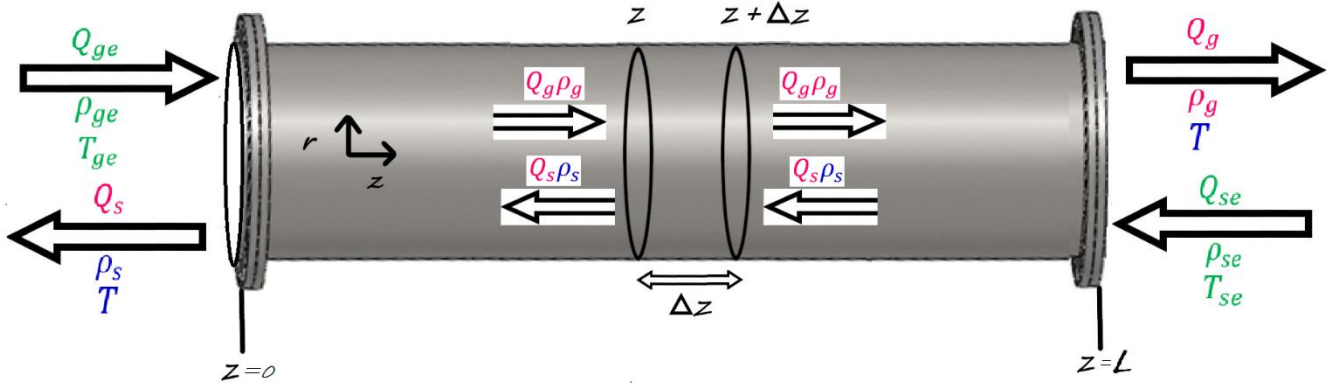


Figura 4. Diagrama descriptivo del elemento diferencial de volumen en un reactor tubular a contracorriente con flujo de gas y flujo de sólido.

Se comienza realizando el balance de masa por cada componente presente en la fase sólida en un elemento diferencial de volumen, lo que resulta en dos balances de masa, uno para el carbón y otro para las cenizas

$$\text{Carbón} \quad \frac{d}{dt_a} [(\Delta Z A_R) \rho_C^s] = \left[\frac{(Q_s \rho_C^s)}{(1-\varepsilon(\rho_C^s, \rho_a^s))} \right]_{Z+\Delta Z} - \left[\frac{(Q_s \rho_C^s)}{(1-\varepsilon(\rho_C^s, \rho_a^s))} \right]_Z - (\Delta Z A_R) \mathfrak{R}_C(\rho_{O_2}^g, \rho_{CO_2}^g, \rho_{H_2O}^g, \rho_{H_2}^g, \rho_C^s, \rho_a^s, T) \quad (2.27a)$$

$$\text{Ceniza} \quad \frac{d}{dt_a} [(\Delta Z A_R) \rho_a^s] = \left[\frac{(Q_s \rho_a^s)}{(1-\varepsilon(\rho_C^s, \rho_a^s))} \right]_{Z+\Delta Z} - \left[\frac{(Q_s \rho_a^s)}{(1-\varepsilon(\rho_C^s, \rho_a^s))} \right]_Z \quad (2.27b)$$

Dividiendo las ecuaciones 2.26a y 2.27b entre $\Delta Z A_R$ y aplicando el límite cuando $\Delta Z \rightarrow 0$. Se obtienen dos ecuaciones diferenciales parciales que describen el balance de masa para el carbón y para la ceniza, cuyas condiciones a la frontera se muestra al final (ecuaciones 3.32b-c) una para tiempo y otra para posición. Y los términos de reacción se encuentran en la tabla del apéndice G1.

$$\text{Carbón} \quad \frac{\partial}{\partial t_a} [\rho_C^s] = \frac{\partial}{\partial Z} \left[\frac{(Q_s \rho_C^s)}{(1-\varepsilon(\rho_C^s, \rho_a^s))_{AR}} \right] - \mathfrak{R}_C(\rho_{O_2}^g, \rho_{CO_2}^g, \rho_{H_2O}^g, \rho_{H_2}^g, \rho_C^s, \rho_a^s, T) \quad (2.28a)$$

$$\text{Ceniza} \quad \frac{\partial}{\partial t_a} [\rho_a^s] = \frac{\partial}{\partial Z} \left[\frac{(Q_s \rho_a^s)}{(1-\varepsilon(\rho_C^s, \rho_a^s))_{AR}} \right] \quad (2.28b)$$

Al sumar las ecuaciones 2.28a y 2.28b se genera un balance global para la fase sólida

$$\text{Fase sólida} \quad \frac{\partial}{\partial t_a} [\rho_s] = \frac{\partial}{\partial t_a} [\rho_C^s + \rho_a^s] = \frac{\partial}{\partial Z} \left[\frac{Q_s (\rho_C^s + \rho_a^s)}{(1-\varepsilon(\rho_C^s, \rho_a^s))_{AR}} \right] - \mathfrak{R}_C(\rho_{O_2}^g, \rho_{CO_2}^g, \rho_{H_2O}^g, \rho_{H_2}^g, \rho_C^s, \rho_a^s, T) \quad (2.29)$$

De igual manera para los componentes gaseosos se realiza un balance de masa en un elemento diferencial de volumen, posteriormente se divide entre $\Delta Z A_R$ y aplicando el límite cuando $\Delta Z \rightarrow 0$. Se obtienen seis ecuaciones diferenciales ordinarias que describen el balance de masa para O_2, H_2, CO, CO_2, H_2O y CH_4 . Considerando la hipótesis de estado cuasi-estacionario para la fase gas (ecuaciones 2.30a-f) y cuya condición a la frontera se muestra al final (ecuación 2.32a) para posición. Y los términos de reacción se encuentran en la tabla del apéndice G1.

Oxígeno

$$\frac{\partial}{\partial t_a} [\varepsilon \rho_{O_2}^g] \approx 0 \approx -\frac{\partial}{\partial Z} \left[\frac{(Q_g \rho_{O_2}^g)}{A_R} \right] - \mathfrak{R}_{O_2}(\rho_{O_2}^g, \rho_{H_2}^g, \rho_{CO}^g, \rho_{CO_2}^g, \rho_{H_2O}^g, \rho_{CH_4}^g, \rho_C^s, \rho_a^s, T) \quad (2.30a)$$

Hidrógeno

$$\frac{\partial}{\partial t_a} [\varepsilon \rho_{H_2}^g] \approx 0 \approx -\frac{\partial}{\partial Z} \left[\frac{(Q_g \rho_{H_2}^g)}{A_R} \right] + \mathfrak{R}_{H_2}(\rho_{O_2}^g, \rho_{H_2}^g, \rho_{CO}^g, \rho_{CO_2}^g, \rho_{H_2O}^g, \rho_{CH_4}^g, \rho_C^s, \rho_a^s, T) \quad (2.30b)$$

Monóxido de carbono

$$\frac{\partial}{\partial t_a} [\varepsilon \rho_{CO}^g] \approx 0 \approx -\frac{\partial}{\partial Z} \left[\frac{(Q_g \rho_{CO}^g)}{A_R} \right] + \mathfrak{R}_{CO}(\rho_{O_2}^g, \rho_{H_2}^g, \rho_{CO}^g, \rho_{CO_2}^g, \rho_{H_2O}^g, \rho_{CH_4}^g, \rho_C^s, \rho_a^s, T) \quad (2.30c)$$

Dióxido de carbono

$$\frac{\partial}{\partial t_a} [\varepsilon \rho_{CO_2}^g] \approx 0 \approx -\frac{\partial}{\partial Z} \left[\frac{(Q_g \rho_{CO_2}^g)}{A_R} \right] + \mathfrak{R}_{CO_2}(\rho_{O_2}^g, \rho_{H_2}^g, \rho_{CO}^g, \rho_{CO_2}^g, \rho_{H_2O}^g, \rho_{CH_4}^g, \rho_C^s, \rho_a^s, T) \quad (2.30d)$$

Metano

$$\frac{\partial}{\partial t_a} [\varepsilon \rho_{CH_4}^g] \approx 0 \approx -\frac{\partial}{\partial Z} \left[\frac{(Q_g \rho_{CH_4}^g)}{A_R} \right] + \mathfrak{R}_{CH_4}(\rho_{O_2}^g, \rho_{H_2}^g, \rho_{H_2O}^g, \rho_{CH_4}^g, \rho_C^s, \rho_a^s, T) \quad (2.30e)$$

Agua

$$\frac{\partial}{\partial t_a} [\varepsilon \rho_{H_2O}^g] \approx 0 \approx -\frac{\partial}{\partial Z} \left[\frac{(Q_g \rho_{H_2O}^g)}{A_R} \right] + \mathfrak{R}_{H_2O}(\rho_{O_2}^g, \rho_{H_2}^g, \rho_{CO}^g, \rho_{CO_2}^g, \rho_{H_2O}^g, \rho_{CH_4}^g, \rho_C^s, \rho_a^s, T) \quad (2.30f)$$

Para el balance global de la fase gaseosa (ecuación 2.31), donde se suman los balances individuales por componente gaseoso (ecuaciones 2.30a-f).

Fase gaseosa

$$\frac{\partial}{\partial t_a} \left[\left[1 - \left(\frac{\rho_C^s}{\rho_C} + \frac{\rho_a^s}{\rho_a} \right) \right] \rho_g(\rho_{O_2}^g, \rho_{H_2}^g, \rho_{CO}^g, \rho_{CO_2}^g, \rho_{CH_4}^g, \rho_{H_2O}^g, T) \right] \approx 0 \approx -\frac{\partial}{\partial Z} \left[\frac{Q_g \rho_g(\rho_{O_2}^g, \rho_{H_2}^g, \rho_{CO}^g, \rho_{CO_2}^g, \rho_{CH_4}^g, \rho_{H_2O}^g, T)}{A_R} \right] + \mathfrak{R}_g(\rho_{O_2}^g, \rho_{H_2}^g, \rho_{CO}^g, \rho_{CO_2}^g, \rho_{H_2O}^g, \rho_{CH_4}^g, \rho_C^s, \rho_a^s, T) \quad (2.31)$$

Condiciones de frontera para los balances de masa del sólido y del gas

A la entrada del reactor (Z=0)

$$\left\{ \begin{array}{l} Q_g \rho_g(\rho_{O_2}^g, \rho_{H_2}^g, \rho_{CO}^g, \rho_{CO_2}^g, \rho_{CH_4}^g, \rho_{H_2O}^g, T)(Z = 0; t_a > 0) \\ = Q_{ge} \rho_{ge}(Z = 0; t_a > 0) \end{array} \right. \quad (2.32a)$$

A la salida del reactor (Z=L)

$$\left\{ \begin{array}{l} Q_s \rho_s(\rho_C^s, \rho_a^s)(Z = L; t_a > 0) = Q_{se} \rho_{se}(Z = L; t_a > 0) \end{array} \right. \quad (2.32b)$$

2.4.6. Balance dinámico de energía

El balance de energía se realiza en un elemento diferencial de volumen, donde al igual que en los balances de masa, el balance se divide entre $\Delta Z A_R$ y aplicando el límite cuando $\Delta Z \rightarrow 0$, se obtiene una ecuación diferencial parcial que describe el balance de energía para el reactor de gasificación de carbón que involucra el término de acumulación, término convectivo, el término conductivo radiativo (apéndice D1), la pérdida de calor a través de la pared del reactor y el calor generado por reacción química. A partir de las suposiciones de equilibrio térmico (apéndice C1) y las suposiciones en un

principio planteadas, las entalpias de reacción se muestran en la tabla del apéndice F1. Al final se muestran sus condiciones a la frontera.

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t_a} \left[\left(\varepsilon \sum_{j=1}^{ng} \rho_j^g C p_j^g(T) + \sum_{i=1}^{ns} \rho_i^s C p_i^s \right) T \right] \\ = - \frac{\partial}{\partial Z} \left[\left(\frac{Q_g \sum_{j=1}^{ng} \rho_j^g C p_j^g(T)}{A_R} - \frac{Q_s \sum_{i=1}^{ns} \rho_i^s C p_i^s}{(1-\varepsilon)A_R} \right) T \right] + \frac{\partial}{\partial Z} \left[K_T(T) \frac{\partial T}{\partial Z} \right] - a_p h_{Tp} (T - T_p) \\ + Q_r^T \end{aligned}$$

donde: $i = C, a$; $j = O_2, H_2, CO, CO_2, CH_4, H_2O$ (2.33)

$$Q_r^T = \Delta H_{CC} R_{CC} - \Delta H_{GCO_2} R_{GCO_2} + \Delta H_{GH_2} R_{GH_2} - \Delta H_{GH_2O} R_{GH_2O}$$

$$K_T(T) = (K_s(T) + K_g(T)) = ck_F + ck_B T^3; \quad h_{Tp} = h_{sp} + h_{gp}$$

Condiciones de frontera

A la entrada del reactor $(Z=0)$ {
$$\left[\frac{Q_{ge} \rho_{ge} (T_{ge}) C p_{ge}^g}{A_R} \right] T_{ge} = -K_T(T) \frac{\partial T}{\partial Z} + \left[\frac{Q_g \rho_g (\rho_{O_2}^g, \rho_{H_2}^g, \rho_{CO}^g, \rho_{CO_2}^g, \rho_{CH_4}^g, \rho_{H_2O}^g, T) C p_g}{A_R} \right] T + a_r h_r(T) (T - T_{re})$$
 (2.34a)

A la salida del reactor $(Z=L)$ {
$$- \left[\frac{Q_{se} \rho_{se} C p_{se}^s}{A_R} \right] T_{se} = -K_T(T) \frac{\partial T}{\partial Z} + \left[\frac{Q_s \rho_s C p_s}{A_R} \right] T + a_{gr} h_{gr}(T) (T - T_{gs})$$
 (2.34b)

Condición inicial {
$$t_a = 0: (\rho_s, T)(Z, L) = (\rho_{s0}, T_{s0})(Z)$$
 (2.34c)

2.4.7. Cinética de las reacciones del proceso de gasificación de carbón

Las velocidades de reacción son continuas y suaves, considerando diversos factores (concentración, presión, tamaño de partícula, temperatura, etc.). Los modelos cinéticos empleados en el estudio de gasificadores de carbón, resultan ser una versión simplificada de los modelos cinéticos de biomasa (Pérez, 2009; Souza-Santos, 2010), ya que gran parte de las cinéticas empleadas en procesos de gasificación de biomasa son heredadas de estudios cinéticos a nivel partícula de carbón (Pérez, 2009).

De modo que, empleando la cinética reportada por Di Blasi, 2000 y Di Blasi y Blanca, 2013, (utilizada por Badillo, et al., 2019 y Marin, 2018) para un Rgb, se concluye que la reacción de combustión posee una ambigüedad en la solución arrojando datos de concentraciones negativas. Dicho error resulta imperceptible para Rgb y únicamente pudo generarse al realizar la especialización hacia el reactor de gasificación de carbón. Con base en lo anterior se propone una modificación en el modelo cinético que consiste en modelar la reducción del tamaño de partícula (apéndice E2) y la implementación del modelo de núcleo decreciente (apéndice E1).

Las reacciones de combustión y gasificación tienen lugar en un amplio rango de temperatura, la velocidad aparente puede controlarse mediante la velocidad de reacción intrínseca y por las velocidades de difusión

de masa a través de la película gaseosa. Se asume que las tasas de reacción intrínseca siguen las leyes de acción en masa, y sus coeficientes siguen la ley de Arrhenius (Yoon, et al., 1978), para generar el término de velocidad de reacción para las reacciones de combustión de carbón (CC) y para el resto de reacciones heterogéneas generadas en la etapa de gasificación (GCO_2 , GH_2O y GH_2) (ecuación 2.35a-d).

$$R_i(\rho_C^s, \rho_a^s, T, \rho_j^g) = k_e(T) \rho_j^g \left(\frac{\rho_C^{s2/3}}{\rho_C^{o2/3} \left(1 + \frac{\rho_a^s \rho_C^o}{\rho_a \rho_C^s} \right)^{1/3}} \right) \quad (2.35a-d)$$

Donde: $i = CC, GCO_2, GH_2O, GH_2$; $j = O_2, CO_2, H_2O, H_2$

2.5. Conclusiones del capítulo 2 y preguntas de investigación

Los dos modelos presentados anteriormente para el reactor de gasificación de carbón: (i) modelo simplificado de Caram y Fuentes, 1982 para un RGc y (ii) modelo riguroso y formal (RCGc), donde ambos presentan una serie de similitudes que van desde el tipo de reactor heterogéneo (fase sólida y fase gaseosa), hasta considerar que existe una zona de combustión y de gasificación al interior del reactor.

Además existen una serie de diferencias entre ambos que resultan interesantes, como son: (i) los modelo cinéticos, cinética discontinua para el RGc de Caram y Fuentes, 1982 (una velocidad de reacción para la zona de gasificación y otra para la zona de combustión.) y para el modelo del reactor combustión-gasificación de carbón (RCGc) se propone una cinética continua y suave, (ii) 7 reacciones y 7 componentes (6 en fase gas y 1 en la fase sólida) en RCGc a diferencia de Caram y Fuentes, 1982 donde únicamente considera 3 reacciones y 6 componentes (5 en fase gas y 1 en fase sólida) para el RGc, (iii) la implementación del efecto de conducción convección y radiación en el balance de energía y el efecto convectivo y dispersivo de masa, para el modelo del RCGc, mientras que para RGc se emplea un modelo térmico con efecto conductivo y un balance de masa total de consumo de carbón relacionado con el carbón que se quema y con el que se gasifica, (iv) la consideración de equilibrio térmico entre ambas fases para el RCGc, mientras que el RGc considera que existe una diferencia entre las temperaturas del gas y del sólido, (v) en el modelo del RCGc se considera que la partículas sólidas reducen su tamaño a lo largo del reactor, existe difusión de la fase gaseosa a la superficie del carbón a través de la capa limite y que la ceniza es un componente inerte que se elimina del reactor, mientras que el RGc presenta limitaciones de transporte de masa (interfacial) por difusión en la capa limite alrededor de la partícula sólida, (vi) un modelo dinámico para RCGc en un conjunto de 12 ecuaciones (3 EDP's, 6EDO's y 3EA's) con 12 incógnitas (8 cuasi-estáticas ($\rho_{O_2}^g, \rho_{H_2}^g, \rho_{CO}^g, \rho_{CO_2}^g, \rho_{CH_4}^g, \rho_{H_2O}^g, q_g, q_s$) y 4 dinámicas ($\varepsilon, \rho_C^s, \rho_a^s, T$)) y para el modelo del RGc presenta un modelo estático con 11 EA's y con 11 incógnitas (8 constantes de integración ($A_1, B_1, A_2, B_2, A_3, B_3, A_4, B_4$) y 3 posiciones ($\varepsilon_0, \varepsilon_I, \varepsilon^*$)) y (vii) el término de porosidad el cual resulta ser una incógnita más para el RCGc, ya que muchos autores lo consideran una constante para los reactores de gasificación ya sea de biomasa o de carbón (Amundson y Arri, 1978; Badillo, et al., 2019; Caram y Fuentes, 1982; Di Blasi y Branca, 2013; Marin, 2018; Pérez, 2009) y (viii) se incluyó una ecuación que relaciona la concentración másica del solido con el flujo volumétrico de sólido a la entrada (ecuación basada en el modelo de núcleo decreciente) para RCGc .

Para el modelo cinético del RCGc se tomó como punto de partida el modelo cinético de biomasa (realizado por Di Blasi, 2000 e implementado por Badillo, et al., 2019) al presentar una serie de

similitudes con el modelo cinético empleado para reactores de combustión de carbón (Amundson y Arri, 1978; Yoon, et al., 1978). Se detectaron por primera vez inconsistencias en el modelo cinético de las reacciones heterogéneas del carbón que se manifestaron como concentraciones másicas negativas para sólido y gases, por lo que se procedió a generar un modelo cinético con fundamento en modelo de núcleo decreciente de partícula sólida, logrando obtener un modelo que describe de mejor manera el proceso de reducción de partícula por reacción química en comparación con el modelo cinético constante y lineal de Caram y Fuentes, 1982.

Con base en la información antes recabada, se generan una serie de cuestionamientos acerca de los modelos empleados para un reactor de gasificación de carbón, con el fin de determinar cuál de estos dos modelos, el RGc o el RCGc, que describe de manera adecuada la multiplicidad de EE's en este reactor.

Debido a que Caram y Fuentes, 1982 logró encontrar la mayor cantidad de EE's (4 EE's de los cinco que se cree que tiene el reactor) empleando un modelo simplificado y un método de solución semi-analítico sin determinar la estabilidad, se propone analizar cuál es la cantidad de EE's que tiene el RGc según el modelo de Caram y Fuentes, 1982 empleando un método diferente de solución (diferencias finitas) y el método de modelado eficiente propuesto por Badillo, et al., 2019 y determinar también la estabilidad de cada EE's y corroborar si la suposición de un 5to EE que conjetura Caram y Fuentes, 1982 es correcta.

Dadas las limitaciones que presenta el modelo de Caram y Fuentes, 1982 no es posible analizar la dinámica debido al mal condicionamiento del conjunto de ecuaciones y que además presenta una cinética poco realista y muy simplificada. Por esta razón, se propone modelar un gasificador de carbón empleando un modelo que incorpore fenómeno de transporte radiativo, cinética continua e igualdad de temperaturas al interior del reactor ($T_g = T_s = T$), con porosidad variable y no constante como manejan la mayoría de los artículos que analizan reactores de gasificación (Amundson y Arri, 1978; Badillo, et al., 2019; Caram y Fuentes, 1982; Di Blasi y Branca, 2013) y demás consideraciones de modelado que sea lo más realista posible como el que presenta Badillo, et al., 2019 para un RGb.

Capítulo 3

Modelo eficiente

En este capítulo se presenta la metodología de Badillo, et al., 2019 para determinar la multiplicidad de un reactor tubular de gasificación de carbón, a partir de la discretización espacial de las ecuaciones diferenciales parciales (EDP's) del modelo del reactor, empleando modelado eficiente.

3. Modelo eficiente

Como se mencionó anteriormente (en la introducción), el análisis de la multiplicidad y estabilidad del RGc mediante la aplicación de teoría de sistemas dinámicos no lineales (teoría de bifurcación, continuación numérica, Van Heerden, gráficas de histéresis) a la discretización del modelo en EDP's puede generar una gran carga computacional (Amundson y Arri, 1978; Caram y Fuentes; 1982) y EE's espurios (Badillo, et al., 2019). Por lo que, se requiere de un modelo eficiente que describa cuantitativamente el comportamiento no lineal del modelo en EDP's del reactor, con el menor número de ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO's) y/o ecuaciones algebraicas (EA) (bien condicionadas) y carga computacional (Badillo, et al., 2019).

3.1. Discretización de las EDO's del modelo del RGc de Caram y Fuentes, 1982

Se aplica un método de discretización espacial convergente (Carey y Finlayson, 1975; Hundsdorfer y Verwer, 2003; Lapidus y Pinder, 1982) al modelo adimensional de EDO's que presenta Caram y Fuentes, 1982 para un reactor de gasificación de carbón (ecuaciones 2.3a-b), generando un modelo discreto de orden N.

Se aplica el siguiente desarrollo para los cuatro casos de estudio que presenta Caram y Fuentes, 1982, comenzando por la zona de precalentamiento de gas en $0 \leq \xi \leq \varepsilon_0$, a la entrada del reactor en (k=0). Cuyas condiciones de frontera son las siguientes: en $\xi = 0$; $u_1 = u_{g0}$ y $\xi = \varepsilon_0$; $u_2 = u_1$; $v_1 = v_2$ (ecuaciones 2.4a-c)

$$\frac{du_1}{d\xi} - Y(v_1 - u_1) = 0 \quad (3.4a)$$

$$\frac{dv_1}{d\xi} - Y(1 - F)(v_1 - u_1) + Da_j = 0 \quad (3.4b)$$

Discretizando la derivada de las ecuaciones 3.4a-b, se obtiene lo siguiente:

$$\left(\frac{u_{1,k} - u_{1,k-1}}{\xi_k - \xi_{k+1}} \right) - Y(v_{2,k} - u_{2,k}) = 0 \quad (3.5a)$$

$$\left(\frac{v_{1,k+1} - v_{1,k}}{\xi_{k+1} - \xi_k} \right) - Y(1 - F)(v_{2,k} - u_{2,k}) + Da_j = 0 \quad (3.5b)$$

Para la zona de combustión $\varepsilon_0 \leq \xi \leq \varepsilon_1$, cuyas condiciones de frontera son las siguientes: en $\xi = \varepsilon_0$; $u_2 = u_1$; $v_2 = v_1$ y $\xi = \varepsilon_1$; $u_3 = u_2$; $v_3 = v_2$ (ecuaciones 2.4b-e). Resultando las nuevas incógnitas (u_2, v_2)

$$\frac{du_2}{d\xi} - Y(v_2 - u_2) = 0 \quad (3.4a)$$

$$\frac{dv_2}{d\xi} - Y(1 - F)(v_2 - u_2) + Da_j = 0 \quad (3.4b)$$

Discretizando la derivada de las ecuaciones 3.4a-b, se obtiene lo siguiente:

$$\left(\frac{u_{2,k}-u_{2,k-1}}{\xi_k-\xi_{k+1}}\right) - Y(v_{2,k} - u_{2,k}) = 0 \quad (3.5a)$$

$$\left(\frac{v_{2,k+1}-v_{2,k}}{\xi_{k+1}-\xi_k}\right) - Y(1-F)(v_{2,k} - u_{2,k}) + Da_j = 0 \quad (3.5b)$$

Para la zona de gasificación $\varepsilon_1 \leq \xi \leq \varepsilon^*$, cuyas condiciones de frontera son las siguientes: en $\xi = \varepsilon_1$; $u_3 = u_2$; $v_3 = v_2$ y $\xi = \varepsilon^*$; $u_4 = u_3$; $v_4 = v_3 = v^*$ (ecuaciones 2.4d-g). Resultando las nuevas incógnitas (u_3, v_3)

$$\frac{du_3}{d\xi} - Y(v_3 - u_3) = 0 \quad (3.6a)$$

$$\frac{dv_3}{d\xi} - Y(1-F)(v_3 - u_3) + Da_j = 0 \quad (3.6b)$$

Discretizando la derivada de las ecuaciones 3.2a-b, se obtiene lo siguiente:

$$\left(\frac{u_{3,k}-u_{3,k-1}}{\xi_k-\xi_{k+1}}\right) - Y(v_{3,k} - u_{3,k}) = 0 \quad (3.7a)$$

$$\left(\frac{v_{3,k+1}-v_{3,k}}{\xi_{k+1}-\xi_k}\right) - Y(1-F)(v_{3,k} - u_{3,k}) + Da_j = 0 \quad (3.7b)$$

Para la zona de precalentamiento de sólido $\varepsilon^* \leq \xi \leq 1$, cuyas condiciones de frontera son las siguientes: en $\xi = \varepsilon^*$; $u_4 = u_3$; $v_4 = v_3 = v^*$ y $\xi = 1$; $v_4 = v_{si}$ (ecuaciones 2.4b-e)

$$\frac{du_4}{d\xi} - Y(v_4 - u_4) = 0 \quad (3.6a)$$

$$\frac{dv_4}{d\xi} - Y(1-F)(v_4 - u_4) + Da_j = 0 \quad (3.6b)$$

Discretizando la derivada de las ecuaciones 3.2a-b, se obtiene lo siguiente:

$$\left(\frac{u_{4,k}-u_{4,k-1}}{\xi_k-\xi_{k+1}}\right) - Y(v_{4,k} - u_{4,k}) = 0 \quad (3.7a)$$

$$\left(\frac{v_{4,k+1}-v_{4,k}}{\xi_{k+1}-\xi_k}\right) - Y(1-F)(v_{4,k} - u_{4,k}) + Da_j = 0 \quad (3.7b)$$

3.2. Discretización de las EDP's del modelo del RCGc a contracorriente

Siguiendo la metodología anterior, se aplica un método de discretización espacial convergente al modelo riguroso del reactor de gasificación de carbón adimensional expresado en EDP's (apéndice G1), generando un modelo discreto de orden N (apéndice A1):

A la entrada del reactor (k=0) se tiene un mezclador, al interior una serie de n-tanques interconectados en serie con reflujo de calor y al final del reactor se tiene un separador (k=N+1) (apéndice A2).

Para k=0 se discretiza la condición de frontera z=0, tanto para el balance de masa como el de energía (apéndice A4):

$$q_g \varrho_g (q_{O_2}^g, q_{H_2}^g, q_{CO}^g, q_{CO_2}^g, q_{CH_4}^g, q_{H_2O}^g, \tau)(z = 0; t > 0) = q_{ge} \varrho_{ge} (z = 0; t > 0) \quad (3.10a)$$

$$\begin{aligned}
& K_{MH} \left[\frac{q_{ge} q_{ge} \zeta_{pe}^g}{a_R} \right] \tau_{ge} \\
= & - \left[\frac{1}{Pe_T} \right] K(\tau) \frac{d\tau}{dz} + \left[\frac{K_{MH} q_g q_g (\zeta_{O_2}^g, \zeta_{H_2}^g, \zeta_{CO}^g, \zeta_{CO_2}^g, \zeta_{CH_4}^g, \zeta_{H_2O}^g, \tau) \zeta_{pg}}{a_R} \right] \tau + St_p L a_{re} \eta_{re}(\tau) (\tau - \tau_{re}) \quad (3.10b)
\end{aligned}$$

Para los nodos internos cercanos a las condiciones de frontera (k=1 hasta k=N), se discretizan los balances de masa global y por componente y el balance de energía:

Balance de masa por fases

Fase sólida

$$\frac{d}{dt} [q_s] = \left[\frac{q_s}{\Delta z_{k+1} a_R (z_{k+1}) (1-\varepsilon)} \right] q_{s,k+1} - \left[\frac{q_s}{\Delta z_{k+1} a_R (z_{k+1}) (1-\varepsilon)} \right] q_{s,k} - \left[\frac{LA_0}{\rho_C Q_{S0}} \right] \mathfrak{R}_{C,k} \quad (3.11a)$$

Fase gaseosa

$$\varepsilon \frac{d}{dt} [\varepsilon q_{g,k}(\tau_{g,k})] \approx 0 \approx \left[\frac{q_g(\tau_{g,k-1})}{\Delta z_{k-1} a_R (z_{k-1})} \right] q_{g,k-1} - \left[\frac{q_g(\tau_{g,k})}{\Delta z_k a_R (z_k)} \right] q_{g,k} - \left[\frac{LA_0}{\rho_{g0} Q_{g0}} \right] \mathfrak{R}_{g,k} \quad (3.11b)$$

Balances de masa para los componentes en fase sólida

$$\text{Carbón} \quad \frac{d}{dt} [q_{C,k}^s] = \left[\frac{q_{s,k+1}}{\Delta z_{k+1} a_R (z_{k+1}) (1-\varepsilon)} \right] q_{C,k+1}^s - \left[\frac{q_{s,k}}{\Delta z_k a_R (z_k) (1-\varepsilon)} \right] q_{C,k}^s - \left[\frac{LA_0}{\rho_C Q_{S0}} \right] \mathfrak{R}_{C,k} \quad (3.12a)$$

$$\text{Cenizas} \quad \frac{d}{dt} [q_{a,k}^s] = \left[\frac{q_{s,k+1}}{\Delta z_{k+1} a_R (z_{k+1}) (1-\varepsilon)} \right] q_{a,k+1}^s - \left[\frac{q_{s,k}}{\Delta z_k a_R (z_k) (1-\varepsilon)} \right] q_{a,k}^s \quad (3.12b)$$

Balances de masa para los componentes en fase gaseosa

$$\text{Componentes gaseosos} \quad \varepsilon \frac{d}{dt} [\varepsilon q_{j,k}^g] \approx 0 \approx \left[\frac{q_{g,k-1}}{\Delta z_k a_R (z_{k-1})} \right] q_{j,k-1}^g - \left[\frac{q_{g,k}}{\Delta z_k a_R (z_k)} \right] q_{j,k}^g - \left[\frac{LA_0}{\rho_{g0} Q_{g0}} \right] \mathfrak{R}_{j,k}^g \quad (3.13a-g)$$

Donde: $j = O_2, H_2, CO, CO_2, CH_4, H_2O$

Balance de energía

La discretización del balance de energía se muestra en la ecuación 3.14, con flujos calóricos de entrada y salida del nodo k (apéndice A3)

$$\frac{\partial T_k}{\partial t_a} \varphi_{T,N} =$$

$$\vartheta_k^{Tg,in} \tau_{k-1} - \vartheta_k^{Tg,out} \tau_k + \vartheta_k^{Ts,in} \tau_{k+1} - \vartheta_k^{Ts,out} \tau_k - St_p \eta_p(\tau) L a_p (\tau_k - \tau_p) + \left[\frac{LA_0}{\rho_C Q_{S0}} \right] \sum_{R=1}^{nR} \Delta_R(\tau_k) R_{R,k}$$

$$\text{Donde: } i = C, a; j = O_2, H_2, CO, CO_2, CH_4, H_2O \quad , \quad (3.14)$$

$$\vartheta_k^{Tg,in} = \left[\frac{K_{MH} q_{g,k-1} \sum_{j=1}^{ng} c_{j,k-1}^g \zeta_{pj}^g}{\Delta z_k a_R (z_k)} \right] + \left[\frac{1}{Pe_T} \right] \left[\frac{\kappa_{k-1} (\tau_{k-1})}{\Delta z_k \Delta z_k} \right]$$

$$\vartheta_k^{Tg,out} = \left[\frac{K_{MH} q_{g,k-1} \sum_{j=1}^{ng} c_{j,k-1}^g \varsigma_{p_j}^g}{\Delta z_k a_R(z_k)} \right] + \left[\frac{1}{Pe_T} \right] \left[\frac{\kappa_k(\tau_k)}{\Delta z_k \Delta z_{k+1}} \right]$$

$$\vartheta_k^{Ts,in} = \left[\frac{q_{s,k+1} \sum_{i=1}^{ns} c_{i,k+1}^s \varsigma_{p_i}^s}{\Delta z_{k+1} a_R(z_{k+1})} \right] + \left[\frac{1}{Pe_T} \right] \left[\frac{\kappa_k(\tau_k)}{\Delta z_k \Delta z_{k+1}} \right]$$

$$\vartheta_k^{Ts,out} = \left[\frac{q_{s,k+1} \sum_{i=1}^{ns} c_{i,k+1}^s \varsigma_{p_i}^s}{\Delta z_{k+1} a_R(z_{k+1})} \right] + \left[\frac{1}{Pe_T} \right] \left[\frac{\kappa_{k-1}(\tau_{k-1})}{\Delta z_k \Delta z_k} \right]$$

$$\varphi_{T,N} = (1 - \varepsilon) \sum_{i=1}^{ns} c_{i,k}^s \varsigma_{p_i}^s$$

Para $k=N+1$ se discretiza la condición de frontera $Z=L$, tanto para el balance de masa como el de energía (apéndice A4):

$$\frac{q_s}{a_R} \varrho_s(z=1) = \frac{q_{se}}{a_R} \varrho_{se}(z=1) \quad (3.15a)$$

$$- \left[\frac{q_{se} \varrho_{se} \varsigma_{p_e}^s}{a_R} \right] \tau_{se} = - \left[\frac{1}{Pe_T} \right] \left[\kappa(\tau) \frac{\partial \tau}{\partial z} \right] - \left[\frac{q_s \varrho_s \varsigma_{p_s}^s}{a_R} \right] \tau + St_{gr} \eta_{gr} L a_{gr} (\tau - \tau_{gs}) \quad (3.15b)$$

$$\text{Y la condición inicial} \quad t=0: (\varrho_s, \tau_s)(z,0) = (\varrho_{s0}, \tau_{s0})(z) \quad (3.15c)$$

El objetivo de emplear modelo eficiente es el obtener un valor de N que sea lo suficientemente grande para evitar multiplicidad espuria o falsos estados estacionarios (Lafon y Lee, 1996; Liuy Jacobsen, 2004) y tan pequeño como sea posible para evitar sobre modelado con excesiva carga computacional.

El esquema de la determinación del orden del modelo presentado por Badillo, et al., 2019 describe y define los términos de N expresados en la ecuación 3.16, donde se garantizan las siguientes propiedades: (i) confiabilidad y (ii) efectividad.

$$N^-(\text{confiabilidad}) \leq N = N_q(\text{eficiencia}) < N_{pde} < N_c \quad (3.16)$$

Donde:

N_{pde} : orden del modelo para resolver EDP's

N_c : orden suficientemente bajo del orden de computación crítica

Donde Badillo, et al., 2019, define las siguientes propiedades para modelado eficiente, como:

- (i) Confiabilidad: consiste en preservar cualitativamente (equivalencia topológica o estabilidad estructural con respecto a N) la dinámica no lineal del modelo de EDP's.
- (ii) Eficiencia: consiste en describir cuantitativamente (con la misma precisión) la dinámica no lineal del modelo EDP's tomando en cuenta los errores debido a los parámetros (cinéticos y de transporte) y de redondeo (computacional) Un modelo eficiente es un modelo discreto de orden N que describe el comportamiento no lineal del reactor tubular con la misma precisión que la ecuación diferencial parcial considerando que los parámetros tienen errores experimentales o

teóricos (hay diferencias entre las condiciones a las que fueron calculados los parámetros y las condiciones que se están modelando).

Por lo tanto, para determinar que el modelo es eficiente se debe de determinar previamente su confiabilidad aplicando continuación numérica y teoría de bifurcación con respecto a N del modelo discreto, con el fin de determinar la zona de multiplicidad sin EE's espurios. Y para determinar la eficiencia, se elige un orden N confiable mínimo tal que su error de discretización sea similar al error de un modelo discreto de alto orden ($N = N_{pde}$) debido a errores en los parámetros (cinéticos y de transporte).

El error de discretización se define por la diferencia de los estados calculados con un modelo de alto orden N_{pde} (200 en el caso de Badillo, et al-. 2019) y un modelo discreto de menor orden $N < N_{pde}$.

3.3. Conclusiones del capítulo 3 (modelado eficiente)

Un modelo eficiente es capaz de describir de manera adecuada el comportamiento dinámico de un modelo en EDO's del RGc de Caram y Fuentes, 1982 como en EDP's del RCGc, con un modelo discreto de orden N que contenga el menor número de ecuaciones adecuadamente condicionadas evitando la aparición de multiplicidad espuria por discretización insuficiente y una carga computacional alta o prohibitiva por sobre discretización. Por lo que, un modelo puede ser considerado como eficiente siempre y cuando previamente se haya determinado su confiabilidad. En consecuencia, eficiencia implica confiabilidad y no viceversa.

Capítulo 4

Análisis de multiplicidad del modelo de Caram y Fuentes, 1982

En este capítulo se aborda el análisis de multiplicidad y número de EE's de un RGc, empleando el modelo propuesto por Caram y Fuentes, 1982 mediante los siguientes métodos de solución: (i) semi-analítico propuesto por Caram y Fuentes, 1982 y (ii) diferencias finitas y modelado eficiente propuesto por Badillo, et al., 2019.

4. Multiplicidad de estados estacionarios en el RGc

4.1. Solución numérica propuesta por Caram y Fuentes, 1982 para determinar los EE's de un RGc.

El sistema cuenta con 2 EDO's adimensionalizadas (ecuaciones 2.3a-b), por lo que las ecuaciones 4.1a-b son una versión reacomodada, tal cual la presenta Caram y Fuentes, 1982, cuya solución se encuentra en el apéndice H1 y los datos numéricos de las propiedades físicas y de diseño en el apéndice F2. Las variables de interés son la temperatura adimensional del gas (u) y la temperatura adimensional del sólido (v).

$$\frac{1}{Y} \frac{d^2 u}{d\xi^2} + F \frac{du}{d\xi} + Da_i = 0; \quad i = 3,4 \quad (4.1a)$$

$$v = \frac{1}{Y} \frac{du}{d\xi} + u + C_1 \quad (4.1b)$$

La constante (C_1) de la ecuación de balance en la zona de combustión (ecuación 4.1b) se determina al considerar que no existe acumulación en la flama y que el calor producido por la misma es igual al calor perdido por la superficie del sólido hacia el gas.

$$C_1 = -\frac{G_g w_{O_2} [-2\Delta H_c]}{32\lambda (2ha_p)T_r} \quad (4.2)$$

Para los 4 casos que considera Caram y Fuentes, 1982 que son: (i) conversión completa de carbón y la capa grande de ceniza, (ii) conversión completa de carbón y la zona de combustión cerca del fondo del reactor, (iii) conversión incompleta de carbón por gasificación, (iv) sin reacción química. Para cada caso de estudio se generan 8 constantes de integración ($A_1, B_1, A_2, B_2, A_3, B_3, A_4, B_4$) y 3 de posición: (i) inicio de la zona de combustión (ε_0), (ii) final de la zona de combustión e inicio de la zona de gasificación (ε_1) (donde el valor de $\lambda = 5d_p$ y (iii) final de la zona de gasificación (ε^*) en un sistema de 11 EA's no lineales.

4.1.1. Primer caso (conversión completa y capa profunda de ceniza) o 1er EE

Para este primer caso, se hacen a cabo las siguientes suposiciones: (i) capa de ceniza debido a la conversión completa de carbón, (ii) la temperatura del sólido a la salida del reactor es similar a la temperatura del gas de entrada ($v(0) \approx u_{g0}$), (iii) para valores de $F < 0$ la capa limite se ubicará en la parte superior de la zona de precalentamiento de gas. Se puede estimar la temperatura del gas a la salida, temperatura del sólido al final de la zona de gasificación (ecuación 4.3).

$$u_{g1} = u_{g0} + \frac{Da_4 \lambda + \pi + v_{si} - v_{s0}}{(1-F)} \quad (4.3)$$

Donde el número adimensional de calor necesario para la gasificación (π) está definido por la ecuación (4.4a) y la temperatura adimensional del sólido en el fondo del reactor por la ecuación (4.4b)

$$\pi = \frac{G_s(1-X_{as})}{12} - \frac{G_s w_{O_2} (-\Delta H_{GH_2O})}{32 G_s c_p s T_r} \quad (4.4a)$$

$$v_{s0} = A_1(1-F) \exp[v_1(\varepsilon^* - \varepsilon_1)] + B_1 \quad (4.4b)$$

La posición final de la zona de gasificación (ecuación 4.5) se calcula evaluando las ecuaciones H1g y H1h en ($\xi = \varepsilon^*$; $u_4 = u_{g1}$; $v_4 = v^*$).

$$\varepsilon^* = 1 - \frac{1}{m} \ln \left[\frac{F v^* - (F-1) u_{g1} - v_{si}}{(u_{g1} - v_{si})(1-F)} \right] \quad (4.5)$$

Por otro lado, las ecuaciones que calculan la ubicación de la zona de combustión (ε_1) y la ubicación de las cenizas en la zona de precalentamiento del gas, son las siguientes

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_1 - \lambda = \varepsilon^* - \lambda \quad (4.6)$$

Para las ecuaciones H1g y H1h (apéndice H1), evaluándolas en $\xi = 1$ y conociendo la temperatura de salida del sólido de la zona de gasificación, se pueden obtener los valores para las constantes (A_4 y B_4)

$$A_4 = \frac{(u_{g1} - v_{si})}{F} ; B_4 = \frac{[(F-1)u_{g1} - v_{si}]}{F} \quad (4.7a-b)$$

Se define a las constantes A_3 y B_3 mediante un cálculo iterativo de A'_3 y B'_3 iniciando con la consideración de que ($\xi = 0$; $v(0) = u_{g0}$) y realizando una aproximación de $e^{FY\varepsilon_0} \ll 1$, ya que $(-A_1 F)$ es del orden de la unidad. Si la diferencia entre ambos es grande se recalcula el valor de la temperatura del gas a la salida hasta que converja y acelerando el proceso de convergencia por el método de Newton.

$$A'_3 = A_3 \exp[v_1(\varepsilon^* - \varepsilon_1)] ; B'_3 = B_3 \exp[v_2(\varepsilon^* - \varepsilon_1)] \quad (4.8a-b)$$

Por lo que, las constantes A'_3 y B'_3 son determinadas a partir de evaluar ($\xi = \varepsilon^*$; $u_3 = u_4$; $v_3 = v_4 = v^*$) en las ecuaciones H2e y H2f, se obtiene:

$$A'_3 = \frac{(u_3(\varepsilon^*) - v^*)}{(v_2 - v_1)} (Y + v_2) ; B'_3 = -A'_3 \frac{(Y + v_1)}{(Y + v_2)} \quad (4.9a-b)$$

Para calcular el valor de π se evalúan en la condición ($\xi = \varepsilon^*$) las ecuaciones H1c, H1d y empleando las ecuaciones H2c y H2d, se obtienen las constantes A_2 y B_2

$$A_2 = -\frac{1}{FY} \left(\frac{Da_4}{F} + A_3 v_1 + B_3 v_2 \right) + \frac{C_1}{F} \quad (4.10a)$$

$$B_2 = A_3 \left(1 + \frac{v_1}{FY} \right) + B_3 \left(1 + \frac{v_2}{FY} \right) + \frac{Da_4}{F} \left(\frac{1}{FY} + \varepsilon_1 \right) + v^* - \frac{C_1}{F} \quad (4.10b)$$

De igual manera para las constantes de integración A_1 y B_1 , donde se emplean las ecuaciones H2a y H2b evaluadas en ($\xi = \varepsilon_1$)

$$A_1 = A_2 e^{m\lambda} + \frac{Da_3}{F^2 Y} - \frac{C_1}{F} ; B_1 = B_2 - \frac{Da_3}{F} \left(\varepsilon_0 + \frac{1}{FY} \right) + \frac{C_1}{F} \quad (4.11a-b)$$

4.1.2. Segundo caso de estudio (conversión completa y reactor semi-infinito) o 2do EE

En el segundo caso, la zona de combustión se encuentra cerca del fondo del reactor aproximándolo a un reactor semi-infinito. En esta condición la temperatura del gas y la del sólido son idénticas e iguales a la temperatura de extinción al final de la zona de gasificación. Se realiza el cálculo mediante aproximación semi-infinita para obtener la solución analítica. Donde, donde $B_3=0$ y evaluando ($\xi = \epsilon^*$) en la ecuación H2k. y empleando las ecuaciones H2e y H2f, se obtienen lo siguiente:

$$A_3 = \frac{\pi}{(F + \frac{v_1}{Y})} ; B_3 = 0 \quad (4.12a-b)$$

Las constantes de la zona de combustión y precalentamiento del gas, se determinan empleando las ecuaciones H2a, H2b, H2c, H2d.

$$A_2 = \frac{C_1}{F} - \frac{1}{FY} \left(\frac{Da_4}{F} + A_3 v_1 \right) \quad (4.13a)$$

$$B_2 = A_3 \left(1 + \frac{v_1}{FY} \right) + \frac{Da_4}{F} \left(\frac{1}{FY} + \epsilon_1 \right) + v^* - \frac{C_1}{F} \quad (4.13b)$$

$$A_1 = A_2 \exp^{m\lambda} + \frac{Da_4}{F^2 Y} - \frac{C_1}{F} ; B_1 = A_3 \left(1 + \frac{v_1}{FY} \right) + \frac{Da_4 \lambda}{F} + v^* \quad (4.14a-b)$$

De la conversión completa de la ecuación H2g, se obtiene el valor de ϵ_0 , por lo que el valor para ϵ_1 es:

$$\epsilon_1 = \lambda + \epsilon_0 = \lambda + \frac{1}{m} \ln \left[\frac{u_{g0} - B_1}{A_1} \right] \quad (4.15)$$

La posición final de la zona de gasificación (ϵ^*) se calcula evaluando las ecuaciones H1g y H1h en ($\xi = \epsilon^*$; $u_4 = u_{g1}$; $v_4 = v^*$), donde es válida la ecuación 4.5. La distribución de la temperatura en la zona de precalentamiento del sólido se puede obtener a partir de la condición de coincidencia asintótica.

$$\lim_{\xi \rightarrow \infty} u_3(\xi) = \lim_{(1-\xi) \rightarrow \infty} u_4(\xi) = v^* = B_4 \quad (4.16a)$$

Empleando el valor de B_4 en la ecuación H2i, se obtiene el valor de la constante de integración A_4 .

$$A_4 = \frac{(v_{sl} - v^*)}{(1-F)} \quad (4.16b)$$

Teniendo las ocho constantes de integración y 3 posiciones se procede a sustituirlas en las ecuaciones H1a-k (apéndice H1).

4.1.3. Tercer caso (conversión incompleta de carbón) o 3er EE

En el tercer caso, se considera que hay un consumo incompleto de carbón y la solución puede ser obtenida mediante la estimación de que el valor de la temperatura del gas a la salida de la zona de gasificación ($u_3 = u_4 = u^*$), además de realizar la suposición de que la zona de combustión se encuentra cerca del fondo del reactor y que la longitud es semi-infinita en la cima del reactor. La temperatura del gas a la salida de la zona de precalentamiento del sólido se obtiene de realizar un balance de energía en esa zona, obteniendo:

$$u_{g1} = u^* - \frac{v^* - v_{sl}}{(1-F)}; u^* = v^* - 1 \times 10^{-10} \quad (4.17a-b)$$

Las constantes de la zona de combustión se pueden obtener a partir de la condición de coincidencia asintótica.

$$\lim_{\xi \rightarrow \infty} u_3(\xi) = \lim_{(1-\xi) \rightarrow \infty} u_4(\xi) = v^* = B_4 \quad (4.18a)$$

Empleando el valor de B_4 en la ecuación H2i, se obtiene el valor de la constante de integración A_4 .

$$A_4 = \frac{(v_{si} - v^*)}{(1-F)} \quad (4.18b)$$

Con la ecuación 4.5 es posible obtener la longitud de la zona del gasificador ($\varepsilon^* - \varepsilon_1$) y el resto de las longitudes se calculan fácilmente asumiendo que el origen de las coordenadas en la zona de combustión $\varepsilon_0 = 0$ y $\varepsilon_1 = \lambda$. Las constantes de la zona de combustión A_2 y B_2 son similares a las ecuaciones 4.10a y 4.10b y se pueden usar para calcular la temperatura del gas al inicio de la zona de combustión. Las constantes A_3 y B_3 para la zona de gasificación estará dada por al emplear las ecuaciones H2e y H2f:

$$A_3 = \frac{u_{g0} + \left[\frac{C_1}{F} - \frac{Da_3}{F^2 Y} \right] (1 - e^{m\lambda}) - \frac{Da_3 \lambda}{F} - v^*}{1 + (1 - e^{m\lambda}) (v_1 / FY)}; \quad B_3 = 0 \quad (4.19a-b)$$

Finalmente para las constantes A_1 y B_1 que corresponden a la zona de precalentamiento de sólido se emplean las ecuaciones 4.14a-b. La conversión de carbón se obtiene del balance energético.

$$\pi = (v^* - u_0)(1 - F) + (v_{s0} - v^*) - Da_3 \lambda \quad (4.20)$$

En el caso de un reactor infinito y lejos de la zona de reacción, las dos fases se aproximan a la temperatura de entrada del gas y a la temperatura de extinción de la zona de gasificación, por lo que los flujos de gas y de sólido no son independientes de la solución en estado estable que satisfaga el balance energético global.

$$\pi = -[F(v^* - u_{g0}) + Da_3 \lambda] \quad (4.21)$$

4.1.4. Cuarto caso (sin reacción química) 4to EE

En el caso cuando no existe reacción química se modifica el modelo de EDO's al considerar que el $Da=0$, esto se reduce a modelar un intercambiador de calor, como en el caso del problema planteado por Schaefer, et al., 1973.

4.2. Resultados obtenidos por Caram y Fuentes, 1982

La multiplicidad que obtuvo Caram y Fuentes, 1982 con respecto a cada caso de estudio, fue un conjunto de cuatro soluciones (primero, segundo, tercer y cuarto caso). Donde el primer caso es de conversión completa, el segundo caso es con una zona de combustión cerca del fondo del reactor y conversión completa. Para el tercer caso, la conversión incompleta de carbón. Y finalmente en el cuarto caso no existe reacción química y por lo tanto puede funcionar como un intercambiador de calor a contracorriente.

En la figura 5 se muestran los cuatro perfiles de temperatura generados por los casos antes mencionados o los 4 EE's generados para un flujo de sólido de $0.31 \text{ kg/m}^2 \text{ s}$.

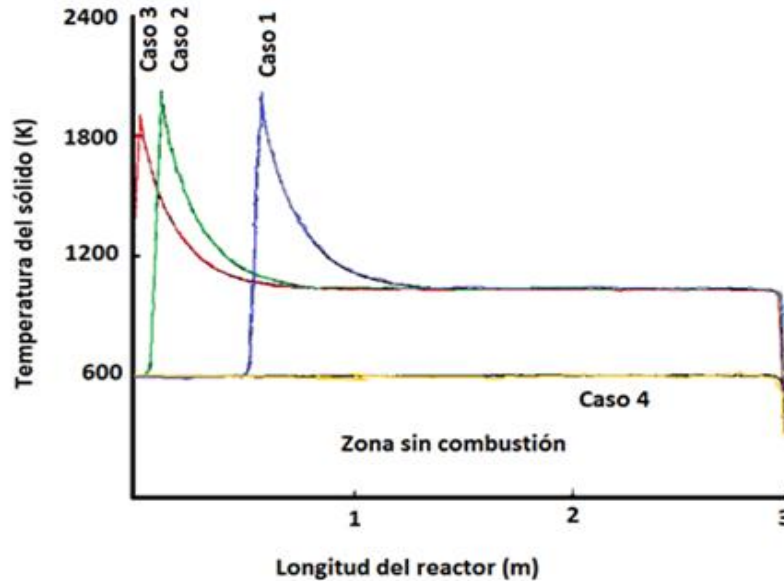


Figura 5. Perfiles de temperatura del sólido para el caso de múltiples condiciones de estados estacionarios ($G_s=0.312913 \text{ kg/m}^2\text{s}$) Tomado del artículo de Caram y Fuentes, 1982

Menciona Caram y Fuentes, 1982 que para el caso 1 (EE 1), cualquier aumento en el flujo carbón se gasificará principalmente al aumentar la longitud del gasificador, desplazando la zona de combustión hacia la parte inferior del reactor. Por lo que a medida que la zona de reacción se mueve hacia el fondo, aumenta la temperatura de la fase sólida que sale del gasificador. Esto aumentará la temperatura del gas que entra en la zona de gasificación y afectaría la cantidad de carbón que se pueda gasificar.

El desplazamiento adicional al fondo de la zona de reacción requerirá una disminución en la cantidad de carbón gasificado. Por lo que, al operar el reactor en esta zona (segundo caso), se generará un desplazamiento ascendente de la zona de combustión que corresponderá a una disminución o pérdida de energía a través del fondo y un aumento de la cantidad de carbón gasificado con un movimiento adicional hacia arriba de la zona de combustión. Por esta razón Caram y Fuentes, 1982 menciona que es probable que el segundo caso (EE 2) sea inestable.

Al comparar los perfiles de temperatura obtenidos por Caram y Fuentes, 1982 y los reportados en estudios previos de modelado (Adanez y Garcia, 1990; Amundson y Arri, 1978; Biba, et al., 1978; Hobbs, et al., 1992; Yan, et al., 1998; Yoon, et al., 1978) y experimentales (Arthur, 1951; Buyikoğlu y Sivrioğlu, 2001; Kosky y Floess, 1980; Walker, et al., 1959) se observa que: (i) la temperaturas máximas son significativamente superiores (aproximadamente entre 400 a 600 K) a las experimentales y (ii) la forma de los perfiles es moderadamente más abrupta que los reportados experimentalmente o en modelos previos.

En la figura 6 se muestra el diagrama de bifurcación con respecto a de la longitud de la zona de ceniza y el flujo sólido a la entrada, donde la región de multiplicidad se encuentra acotada en un intervalo entre (0.24 a $0.32 \text{ kg/m}^2\text{s}$), donde se ven claramente los 3 EE ya que el 4to EE (caso 4) Caram y Fuentes, 1982 lo consideran irrelevante pero no aclaran bajo qué condiciones de operación podría llegar a coexistir con

los otros 3EE's. Además, se pudo determinar que tres de los EE's corresponden a los reportados por Amundson y Arri, 1978 (EE 1, 3 y 4), empleando diferencias finitas y mediante este método no fue posible obtener el ramal del EE inestable (EE 2) que reporta Caram y Fuentes, 1982.

Nuevamente en la figura 6 es posible que el reactor presente un 5to EE inestable entre el caso 3 (EE 3) estable y el caso 4 (sin reacción) que es estable, y de esta manera formar una configuración clásica de cinco EE's, la cual es usualmente encontrada en reactores similares. Para la conjetura del 5to EE es importante resaltar que el uso de una cinética discontinua y constante para la zona de combustión imposibilita la obtención de este 5to EE, como lo menciona Caram y Fuentes, 1982.

De igual manera, Caram y Fuentes, 1982 se basa en el modelo realizado por Schaefer, et al., 1973 donde según estos autores, el problema de multiplicidad lo resuelven de forma numérica y sencilla, empleando el método de diferencias finitas. Obteniendo los dos EE's estables, ya que por este método no se pudo determinar el EE inestable, por lo que para calcular éste último se recurre a un método de iteraciones empleando el método de Runge-Kutta.

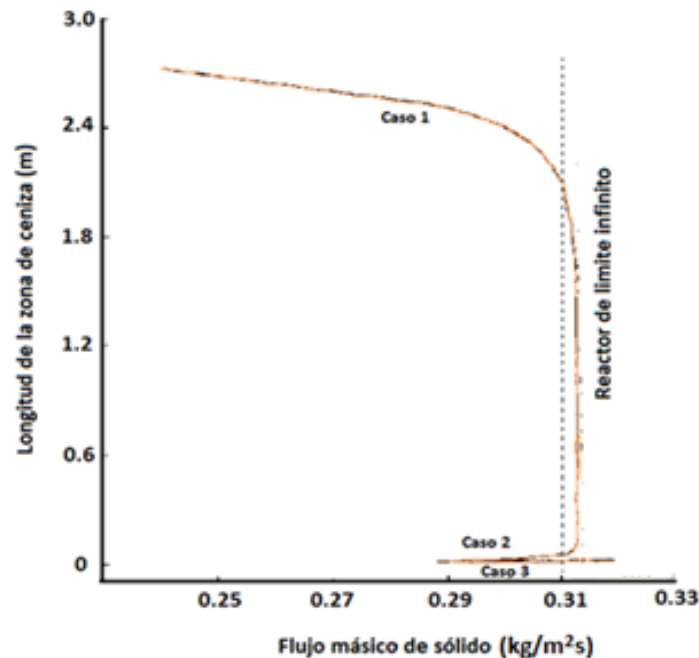


Figura 6. Diagrama de bifurcación de tamaño de zona de cenizas con respecto a flujo de entrada de sólido G_s . Tomado del artículo de Caram y Fuentes de 1982

4.3. Solución del modelo de Caram y Fuentes de 1982 (reproducción del modelo)

El modelo de Caram y Fuentes, 1982 se resuelve de manera semi-analítica, mediante las siguientes modificaciones a: (i) flujo de alimentación del sólido, (ii) coeficiente de transferencia de calor y (iii) tolerancia en la iteración aplicada al caso 1.

- (i) El flujo de sólido a la entrada fue modificado de $G_s = 0.312913 \text{ kg/m}^2\text{s}$ a $G_s = 0.20 \text{ kg/m}^2\text{s}$ (figura 7a) y $G_s = 0.24 \text{ kg/m}^2\text{s}$ (figura 7b), debido a que es la zona de multiplicidad se localiza en ese intervalo.

- (ii) El coeficiente de transferencia de calor se ajustó a $ha_p/10$ debido a que las correlaciones para determinar este coeficiente se calculan sin reacción química y para lechos empacados se calculan bajo ciertas condiciones (velocidad, calor específico del fluido, etc y temperatura) diferentes a un reactor de gasificación. Por lo que, se introduce un coeficiente de corrección que ajuste al modelo.
- (iii) El criterio de iteración realizado por Caram y Fuentes, 1982 al caso 1 (conversión completa y capa profunda de ceniza) de $e^{FY\epsilon_0} \ll 1$ al valor mayor de 1×10^{-3} obtenido de la diferencia que existe entre la temperatura del sólido a la entrada y la temperatura del gas a la salida. Al ser considerado un valor aceptable de convergencia. En consecuencia, si no se aplican estas modificaciones como datos al sistema de EDO's (41a-b) de Caram y Fuentes, 1982, no se puede obtener una solución empleando el método semi-analítico. Amundson y Arri, 1978 y Caram y Fuentes, 1982 mencionan que el 4to EE (EE 4) puede coexistir con los otros tres como se muestra en la (Figura 7) pero no se sabe en qué intervalo de flujo de sólido existe. Además, con el modelo de Caram y Fuentes, 1982 es imposible saberlo y Amundson y Arri, 1978 no lo analiza porque no lo considera relevante.

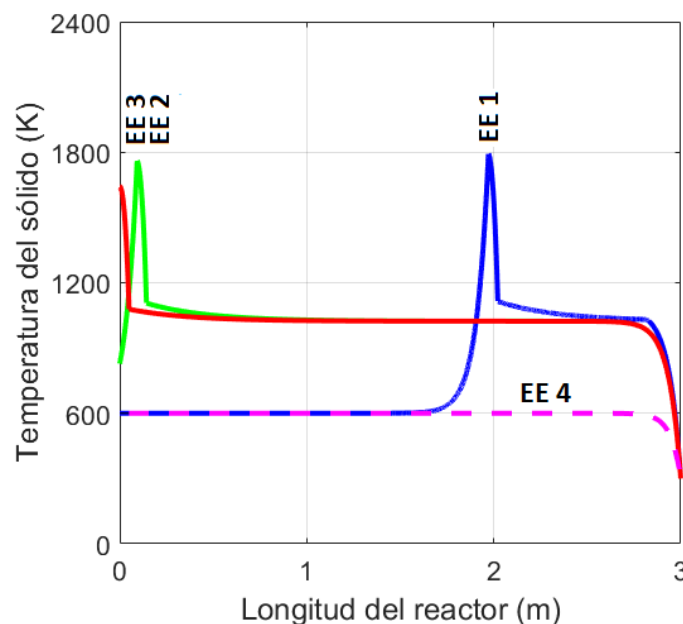


Figura 7. Perfiles de temperatura del sólido generados en una longitud de 3 metros del reactor: (1) EE de alta temperatura, (2) EE intermedio, (3) EE de baja temperatura y (4) EE de extinción. Con $G_s=0.23 \text{ kg/m}^2 \text{ s}$

En las figuras 8a y 8b se muestran los tres perfiles de temperatura a diferentes flujos de entrada de sólido, generados para cada caso propuesto por Caram y Fuentes, 1982 excluyendo el 4to perfil. Se puede ver claramente que al aumentar el flujo de sólido a la entrada, los perfiles se desplazan de derecha a izquierda (hacia una menor longitud en el reactor) y con una leve disminución en la temperatura, esto se puede ver claramente para el EE 1, para un flujo de sólido de $G_s = 0.20 \text{ kg/m}^2 \text{ s}$ (línea azul en figura 8a) el perfil se localiza aproximadamente a 2.4 m con una temperatura de sólido de 1850 K, de igual manera para un flujo de $G_s = 0.24 \text{ kg/m}^2 \text{ s}$ (línea azul en figura 8b) el perfil se localiza en 1.4 m y una temperatura de

sólido de 1750 K. Este fenómeno ocurre debido a que la zona de combustión existe una mayor cantidad de combustible disponible (partículas de carbón) generando que la zona de combustión se localice casi en el centro del RGc.

En la figura 8a se observa que para un flujo de sólido de $G_s = 0.20 \text{ kg/m}^2\text{s}$ los EE 2 y 3 se encuentran muy cercanos a la entrada del reactor y casi uno encima del otro, lo cual dificulta su visualización entre ambos perfiles, a diferencia de los perfiles que se muestran en la figura 8b donde al aumentar el flujo de sólido a $G_s = 0.24 \text{ kg/m}^2\text{s}$ el perfil del EE 2 se desplaza de izquierda a derecha logrando generar una diferencia significativa con el perfil del EE 3.

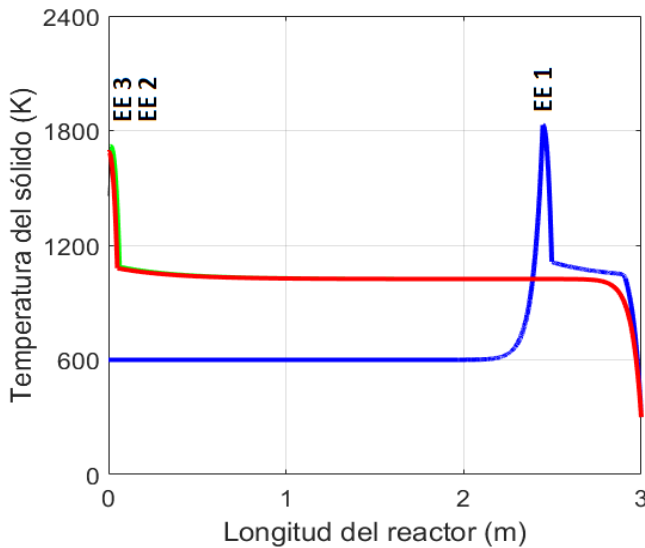


Figura 8a Perfiles de temperatura del sólido generados en una longitud de 3 metros del reactor: (1) EE de alta temperatura, (2) EE intermedio y (3) EE de baja temperatura. Con $G_s=0.20 \text{ kg/m}^2 \text{ s}$

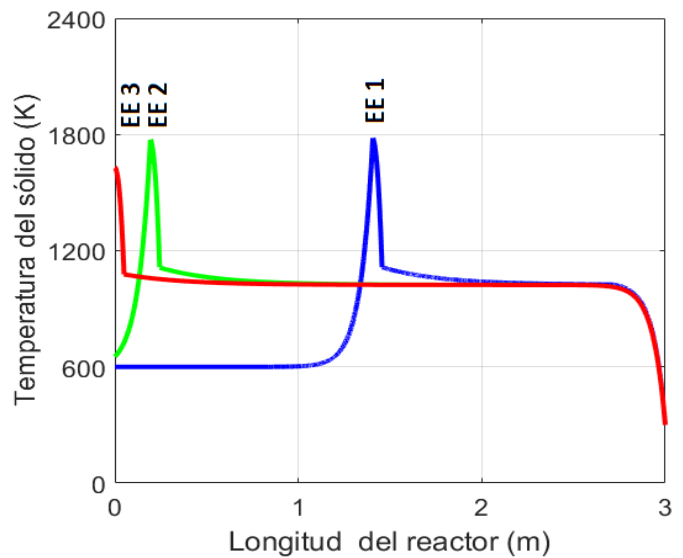


Figura 8b. Perfiles de temperatura del sólido: (1) EE de alta temperatura, (2) EE intermedio y (3) EE de baja temperatura. Con $G_s=0.24 \text{ kg/m}^2 \text{ s}$

4.4. Modelo eficiente aplicado al RGc de Caram y Fuentes, 1982

Por lo que para resolver el modelo de Caram y Fuentes, 1982 con un mejor condicionamiento, se propone aplicar el método del desgarre a una estructura por etapas del modelo discreto de baja dimensión, tomando como punto de partida el trabajo elaborado por Badillo, et al., 2019. En consecuencia, se discretiza mediante diferencias finitas el modelo en EDOs (3a)-(3b), obteniendo un conjunto de ecuaciones algebraicas no lineales con N-etapas. Además para poder caracterizar con mayor certeza la multiplicidad de EE's y determinar la estabilidad del reactor de gasificación de carbón con el mínimo número de etapas o nodos (N), se empleó la metodología de modelado eficiente de Badillo, et al., 2019 a pesar de la alta carga computacional comparado con el método de Caram y Fuentes, 1982.

a figura 9 se realiza una comparación entre el diagrama de bifurcación empleando modelado eficiente y el diagrama de bifurcación de Caram y Fuentes, 1982 en donde el primer punto de bifurcación (flujo máximo para una conversión completa de carbón) se obtiene con un flujo de sólido de $0.25 \text{ kg/m}^2\text{s}$ mientras que para Caram y Fuentes, 1982 es de $0.312 \text{ kg/m}^2\text{s}$. El segundo punto de bifurcación se

encuentra localizado en $0.19 \text{ kg/m}^2\text{s}$ y para Caram y Fuentes, 1982 en $0.288 \text{ kg/m}^2\text{s}$. Los puntos de bifurcación (PB1 y PB2) acotan el área de multiplicidad para cada diagrama de bifurcación, se puede ver claramente que la zona de multiplicidad de Caram y Fuentes, 1982 es menor (aproximadamente de 0.024) (figura 8b) en comparación con el diagrama generado con 500 etapas y modelado eficiente (aproximadamente de 0.060) (figura 8a).

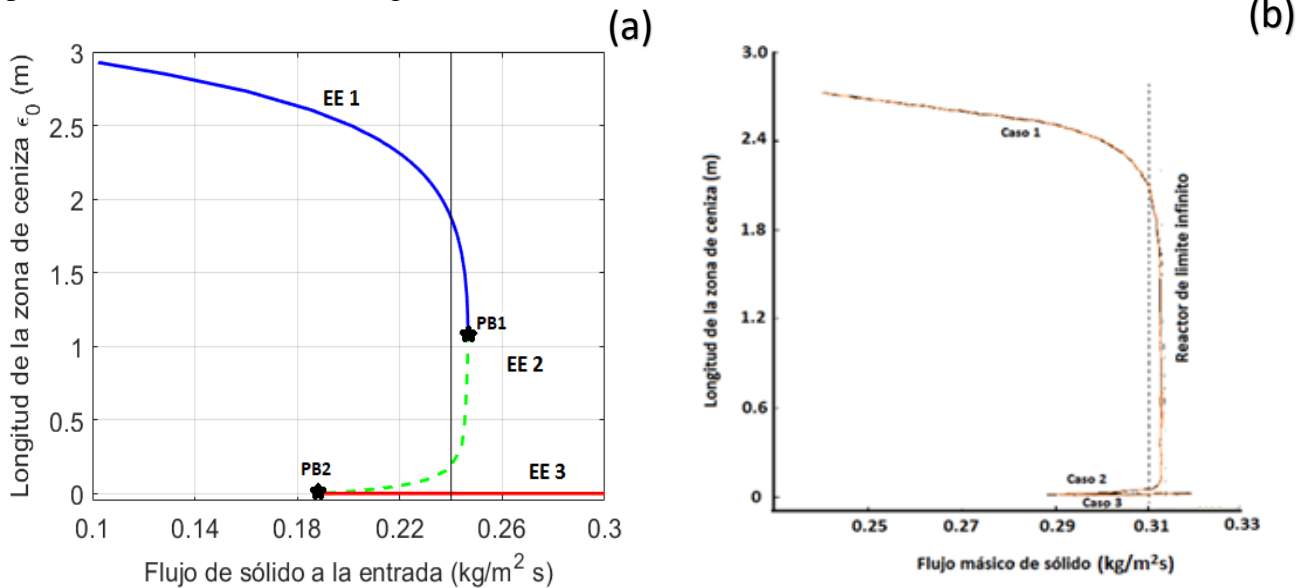


Figura 9. Comparación entre los diagrama de bifurcación de tamaño de zona de cenizas con respecto a flujo de entrada de sólido G_s . (a) Construido con $N = N_{pde} = 500$ etapas/nodos o 1000 EAs. En línea continua EE estable y en línea punteada EE inestable y los PB1 y PB2 son los puntos de bifurcación nodo-silla y (b) generado en el artículo de Caram y Fuentes, 1982 (Figura 6).

Del diagrama de bifurcación (figura 8a) se puede inferir la dinámica aunque éste se encuentre en estado estacionario (sistema estático), ya que para poder realizar una transición del EE 1 al EE 3 es necesario aumentar el flujo de sólido más allá del punto de bifurcación PB1 ($0.248 \text{ kg/m}^2\text{s}$) y en viceversa se debe disminuir el flujo más allá del punto de bifurcación PB2 ($0.190 \text{ kg/m}^2\text{s}$). Sin embargo, no está claro cómo se efectúan las operaciones transitorias de apagado (transición del EE 1 al EE 4 y del EE 3 al EE 4) y de igual manera para la operación de encendido (transición del EE 4 al EE 1 o al EE 3), debido a que en el diagrama de bifurcación comienza para un flujo de sólido de $0.1 \text{ kg/m}^2\text{s}$, y entre los flujos de entrada de sólido de 0 a $0.1 \text{ kg/m}^2\text{s}$ no es consistente con lo que se espera físicamente en el reactor y por lo tanto no es posible realizar una conexión entre el EE 4 y el resto de EE's empleando el modelo de Caram y Fuentes, 1982.

Físicamente se espera que el reactor se apague debido a uno de los siguientes casos: (i) que el flujo de sólido sea lo bastante bajo (casi cero) como para causar una ausencia en el combustible (transición de EE 1 al EE 4) y (ii) que el flujo sea lo suficientemente alto como para causar una saturación de partículas de carbón (transición del EE 3 al EE 4). De igual manera para la operación de encendido la cual se realiza bajo ciertas consideraciones análogas. Empleando el modelo de Caram y Fuentes, 1982 resulta imposible obtener el comportamiento de las operaciones transitorias de apagado y encendido debido a la implementación de una cinética discontinua y constante para la zona de combustión.

Aprovechando el estudio de estabilidad se puede llegar a interpretar que en la zona de multiplicidad (entre los PB1 y PB2) coexisten los tres EE (EE 1, EE 2 y EE 3) la zona de atracción es mayor en el EE 1 (línea continua azul) con respecto a la del EE 3 (línea continua roja), debido a que el EE 2 se encuentra muy cerca del EE 3, generando una mayor estabilidad para el EE 1 y una mayor zona de atracción hacia éste. Esto es importante saberlo porque permite diseñar una operación de encendido y apagado confiable y eficiente. En consecuencia, no se puede discutir que tan grande es la región de atracción del EE 4 en comparación con los EE 1 y EE 3, debido a la ausencia del 5to EE (inestable) que se podría llegar a localizar entre los EE 3 y EE 4.

Con los resultados obtenidos se puede confirmar la existencia de los 3 EE's reportados por Amundson y Arri, 1978 así como los 4 EE's reportados por Caram y Fuentes, 1982 empleando un método eficiente y confiable de orden reducido (figura 10a). Los resultados demuestran que: i) un modelo $N = N_{pde} = 500$ etapas o de dimensión 1000 (1000 ecuaciones algebraicas) presentando una multiplicidad prácticamente idéntica a la solución obtenida por Caram y Fuentes, 1982 para un flujo de sólido de $0.24 \text{ kg/m}^2\text{s}$ al igual que la topología del diagrama de bifurcación y ii) hay tres perfiles de temperatura de la fase sólida de los cuales el EE de alta temperatura (EE 1) (línea azul) y el de baja temperatura (EE 3) (línea roja) ambos estables (línea continua); y el EE intermedio (EE 2) (línea verde) que es inestable (línea punteada), mientras que el EE de extinción (EE 4) es estable y es considerado irrelevante (figura 10b).

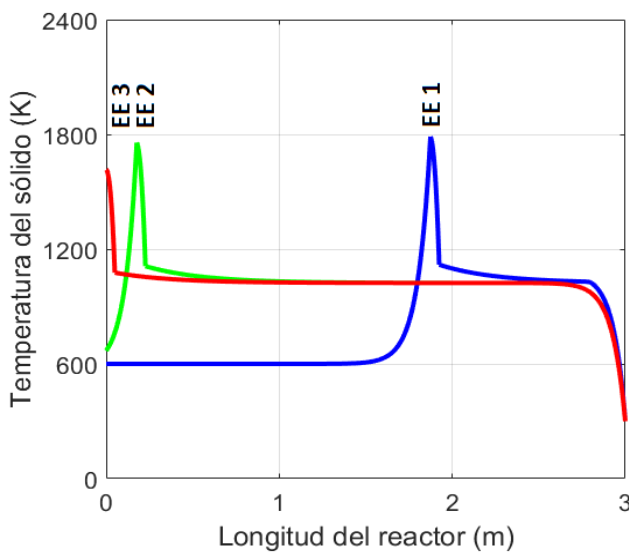


Figura 10a. Conjunto de cuatro perfiles de temperatura del sólido generados en una longitud de 3 metros del reactor: (1) EE de alta temperatura, (2) EE intermedio, (3) EE de baja temperatura y (4) EE de extinción. Con $N = N_{pde} = 500$ etapas/nodos y $G_s = 0.24 \text{ kg/m}^2 \text{ s}$

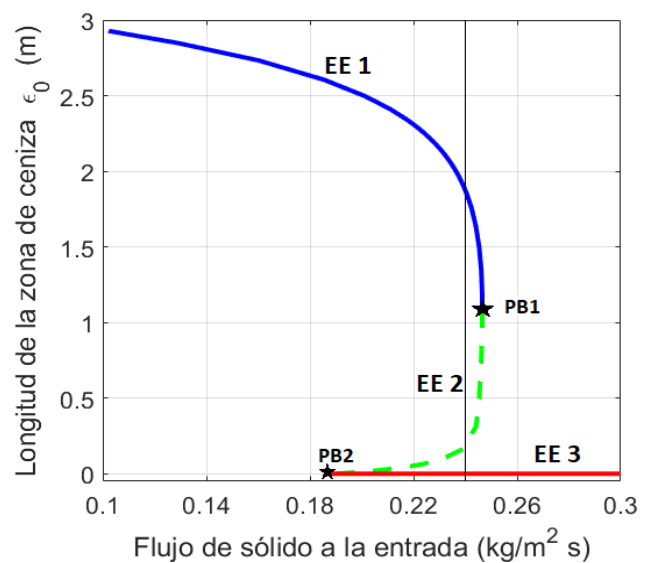


Figura 10b. Diagrama de bifurcación de tamaño de zona de cenizas con respecto a flujo de entrada de sólido G_s . Es construido con $N = N_{pde} = 500$ etapas/nodos o 1000 EAs. En línea continua EE estable y en línea punteada EE inestable y los PB1 y PB2 son los puntos de bifurcación nodo-silla

De igual manera se realiza el estudio de multiplicidad empleando un número menor de etapas $N = N_s = 95$ que describa de manera cuantitativa la solución de EDP, generando un error que va del 12 al 17% con respecto a la solución obtenida con $N = N_{pde} = 500$ etapas, donde la magnitud de error es similar al error paramétrico del modelo del reactor de gasificación de carbón e incertidumbre experimental del mismo.

En la figura 11a se observa el conjunto de tres perfiles de temperatura generados con 95 nodos los cuales son iguales en número y topología que los generados por 500 nodos, además se observa una alta sensibilidad en los perfiles debido al desplazamiento de izquierda a derecha del perfil del EE 1 con un valor de 0.55m con respecto al cálculo anterior (500 nodos). Esto se ve reflejado en el diagrama de bifurcación (figura 11b) presentando una ligera curvatura y una caída menos abrupta para el EE 1, lo cual genera una ampliación de la zona de multiplicidad que va de 0.190 a 0.262 de flujo a la entrada de sólido, teniendo un aumento de 0.014 en comparación con el diagrama de bifurcación de 500 nodos (figura 10b).

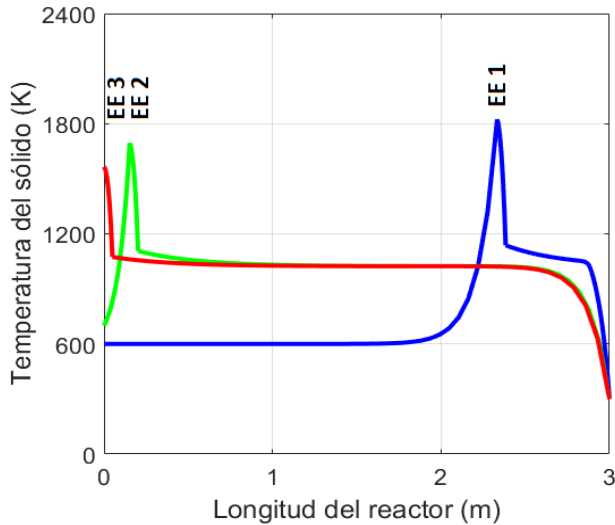


Figura 11a. Conjunto de cuatro perfiles de temperatura del sólido generados en una longitud de 3 metros del reactor: (1) EE de alta temperatura, (2) EE intermedio, (3) EE de baja temperatura y (4) EE de extinción. Con $N = N_{pde} = 95$ etapas/nodos y $G_s = 0.24 \text{ kg/m}^2 \text{ s}$.

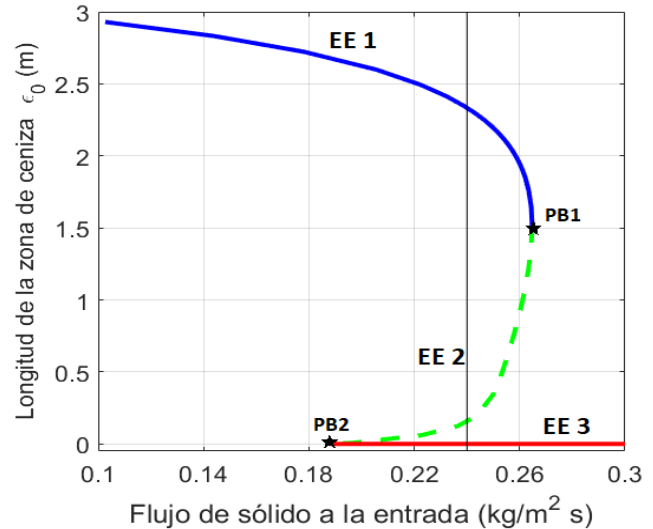


Figura 11b. Diagrama de bifurcación de tamaño de zona de cenizas con respecto a flujo de entrada de sólido G_s . Es construido con $N = N_{pde} = 95$ etapas/nodos o 190 EAs. En línea continua EE estable y en línea punteada EE inestable y los PB1 y PB2 son los puntos de bifurcación nodo-silla.

El comportamiento menos abrupto del EE 1 presente en el diagrama de bifurcación (figura 10b) lo atribuimos al conjunto de ecuaciones generadas para 95 nodos (195 EA's) ya que proporcionan una trayectoria distinta a la de 500 nodos (1000 EA's) generando un perfil menos abrupto y ampliando la zona de multiplicidad de entre un flujo de sólido de 0.19 a 0.265, mientras que la cantidad cuantitativa no varía con la modificación en el número de nodos, por lo que se descarta la creación de multiplicidad espuria.

4.5. Conclusiones del capítulo 4

El modelo de Caram y Fuentes, 1982 se resuelve de manera semi-analítica y con problemas de mal condicionamiento numérico (que redundan en alta carga computacional) para cuatro casos de estudio ((i) conversión completa de carbón y capa grande de ceniza, (ii) conversión completa de carbón y zona de combustión cerca del fondo del reactor, (iii) conversión incompleta de carbón por gasificación, (iv) sin reacción química)) confirmando la existencia de cuatro perfiles de temperatura y tres estados estacionarios: (i) EE de alta temperatura (caso 1 o trayectoria continua azul), (ii) EE intermedio (caso 2 o trayectoria punteada verde) y (iii) EE de baja temperatura (caso 3 o trayectoria lisa roja) ya que el 4to EE que propone Caram y Fuentes, 1982 lo consideran irrelevante pero no aclaran bajo qué condiciones de

operación podría llegar a coexistir con los otros 3EE's. Por otra parte, a diferencia de Caram y Fuentes, 1982 fue posible determinar la estabilidad de los 3 EE's y eliminar la suposición del 4to y 5to EE empleando la metodología adoptada de modelado eficiente. Además, con un modelo de 95 etapas se logró describir la multiplicidad del RGc, con la misma precisión que un modelo de 500 etapas y con la misma exactitud que el modelo en EDP's, sin generar multiplicidad espuria y aumentando la zona de multiplicidad en 0.014 en comparación con la zona de multiplicidad generada en el diagrama de bifurcación con 500 nodos y finalmente generando un error que va del 12 al 17% con respecto a la solución obtenida con $N = N_{pde} = 500$ etapas, donde la magnitud de error es similar al error paramétrico del modelo del reactor de gasificación de carbón e incertidumbre experimental del mismo.

El modelo propuesto por Caram y Fuentes, 1982 es formulado de forma simple y dispone de un peor condicionamiento numérico comparado con otros modelos más complejos, como los de Amundson y Arri, 1978 y Yoon, et al., 1978, al no estar tan apegado a la realidad, el modelo de Caram y Fuentes, 1982 llega a reportar perfiles de temperatura abruptos y muy por encima de los valores reportados experimentalmente para reactores de gasificación de carbón. Estos problemas puede deberse a que Caram y Fuentes, 1982 desprecia los efectos del transporte dispersivo de calor por conducción y radiación, el intercambio de calor con el exterior a través de la pared del reactor y las limitaciones de transporte de masa (interfacial) por difusión en la capa límite alrededor de la partícula. Por otra parte, Caram y Fuentes, 1982 logra resolver el problema de multiplicidad de un reactor de gasificación de carbón a un costo muy elevado ya que: (i) se puede analizar con los 3EE's obtenidos que la cuenca de atracción es mayor para el EE 1 debido a que su estructura es robusta, pero en conjunto generan una multiplicidad frágil y (ii) no se pueden efectuar las operaciones de encendido y apagado lo que resulta imposible obtener el comportamiento del régimen transitorio al simular con el modelo de Caram y Fuentes, 1982.

La aplicación del método de desgarré (Myers y Seider, 1976) al modelo por etapas de Caram y Fuentes, 1982 aligeró considerablemente la carga computacional del método de continuación, lo cual facilitó la obtención de resultados con hasta 500 etapas.

De los 4 EE's que llegaron a encontrar Caram y Fuentes, 1982 sólo 3 corresponden razonablemente a los reportados por Amundson y Arri, 1978 siendo el otro EE probablemente cualitativo y que además empleando el modelo y condiciones de operación de Caram y Fuentes, 1982 resulta imposible obtener en el diagrama de bifurcación. Por lo que, no queda clara cuál es la ventaja de los resultados de Caram y Fuentes, 1982 al realizar una serie de simplificaciones al modelo del RGc las cuales podrían resultar ser EE's espurios y además no está clara la versión dinámica del modelo de Caram y Fuentes, 1982 lo que resulta poco útil para dinámica y control.

Finalmente parece ser que el obstáculo al que se enfrenta uno al tratar de obtener la multiplicidad de estados estacionarios no recae en el método de solución empleado para resolver las ecuaciones del modelo, sino puede ser en el tipo de modelo (transporte y cinética) y además se hereda el mal condicionamiento intrínseco del mismo en el método de solución, el modelo de Caram y Fuentes, 1982 no se apega a la realidad debido a que está mal fundamentado, ya que reporta la existencia de más de 4 EE's y no es un buen ejemplo para tomar como base en el estudio de la multiplicidad de un RGc debido al uso de tantas simplificaciones.

Los resultados que presenta Caram y Fuentes, 1982 no resultan convincentes debido a que en varios estudios de multiplicidad en reactores tubulares presentan una configuración clásica de multiplicidad (1EE (Yoon, et al., 1978), 3EE (Amundson y Arri, 1978; Badillo, et al., 2019, 5EE y hasta 7EE), mientras que Caram y Fuentes, 1982 reporta 4 EE's y para coincidir con el arreglo de multiplicidad supone la existencia de un 5to EE. Por lo que, se recurre a emplear un modelo que no realice tantas simplificaciones y que involucre los fenómenos de transporte en los balances de masa y energía; y que además emplee un modelo cinético continuo, todo esto con el fin de describir de manera adecuada el fenómeno de gasificación de carbón. Por lo que, en el siguiente capítulo se consideraran estos fenómenos en el modelo del reactor de carbón para lograr una mejor descripción del proceso y reducir el mal condicionamiento del modelo simplificado de Caram y Fuentes, 1982 y determinar la multiplicidad de EE de un reactor de gasificación de carbón empleando un modelo completo.

Capítulo 5

Análisis de multiplicidad del reactor de gasificación de carbón empleando un modelo riguroso

En este capítulo se aborda el estudio de multiplicidad y estabilidad de EE's de un reactor de gasificación de carbón empleando un modelo de un reactor de gasificación de carbón que involucra el uso de una cinética continua, porosidad variable y fenómenos de transporte de masa por convección y dispersión; y transporte de calor convectivo, conductivo y radiativo, generando un sistema de ecuaciones que se resuelven empleando teoría de bifurcación, diagrama de histéresis y modelado eficiente. Los resultados de multiplicidad se compararon con los resultados obtenidos por Amundson y Arri, 1978.

5. Modelo dinámico detallado del reactor de gasificación de carbón (RCGc)

El modelo de un reactor heterogéneo de gasificación de carbón a contracorriente, es alimentado en la superficie por partículas sólidas (84% de carbón y 16% de cenizas), al mismo tiempo se inyecta por el fondo un flujo de oxígeno con vapor de agua (12.8% de O_2 y 87.2% de H_2O). Generando una versión sintetizada del modelo adimensional del reactor de gasificación de carbón tubular a contracorriente, obtenido previamente en el capítulo 2 empleando un análisis riguroso, en donde se consideran los fundamentos de masa y energía, involucrados en cada una de las ecuaciones del proceso. Llegando a un modelo que matemáticamente hablando se encuentra codificado en un conjunto de ecuaciones, las cuales tienen la característica de establecer un sistema consistente, esto quiere decir que, el número de ecuaciones coincide con el número de incógnitas: **3 EDP's** (ecuaciones 5.1, 5.2 y 5.3) con sus condiciones a la frontera (ecuaciones 5.13b, 5.13d y 5.14e), **6 EDO's** (ecuaciones 5.4-5.9) con sus condiciones a la frontera (5.13a y 5.13c) y **3 EA's** (ecuaciones 5.10, 5.11 y 5.12) y con **doce incógnitas** cuatro dinámicas ($\varepsilon, q_C^s, q_a^s, \tau$) y ocho cuasi-estáticas ($q_{O_2}^g; q_{H_2}^g; q_{CO}^g; q_{CO_2}^g; q_{CH_4}^g; q_{H_2O}^g; q_s; q_g$). Además los términos de reacción se muestran en el apéndice G1.

En primera instancia, se enuncian las primeras 3 EDO's las cuales son indispensables para determinar las variables dinámicas del RCGc (q_C^s, q_a^s, τ). Por lo que, para poder determinar la concentración másica de carbón (q_C^s), se emplea la ecuación de balance de carbón en el sólido.

$$\text{BM-Carbón} \quad \frac{\partial}{\partial t} [q_C^s] = \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{(q_s q_C^s)}{(1-\varepsilon)a_R} \right] - \left[\frac{LA_0}{Q_{so} \rho_C} \right] \mathfrak{R}_C(q_{O_2}^g, q_{CO_2}^g, q_{H_2O}^g, q_{H_2}^g, q_C^s, q_a^s, \tau) \quad (5.1)$$

De igual manera, para determinar la concentración másica de ceniza (q_a^s) se emplea la ecuación de balance de ceniza en el sólido.

$$\text{BM-Ceniza} \quad \frac{\partial}{\partial t} [q_a^s] = \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{(q_s q_a^s)}{(1-\varepsilon)a_R} \right] \quad (5.2)$$

Finalmente la última EDP es la ecuación que describe el balance de energía, la cual es indispensable para determinar el valor de la temperatura (τ), empleando la teoría de equilibrio térmico.

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial t} \left[\left(\epsilon K_{MH} \epsilon \sum_{j=1}^{ng} q_j^g \varsigma_{p_j}^g(\tau) + (q_C^s \varsigma_{p_C}^s + \phi q_a^s \varsigma_{p_a}^s) \right) \tau \right] \quad \text{BE-Fase s3lida + Fase gaseosa} \\
& = - \frac{\partial}{\partial z} \left[\left(\frac{K_{MH} q_g \sum_{j=1}^{ng} q_j^g \varsigma_{p_j}^g(\tau)}{a_R} - \frac{q_s (q_C^s \varsigma_{p_C}^s + \phi q_a^s \varsigma_{p_a}^s)}{(1-\epsilon)a_R} \right) \tau \right] + \left[\frac{1}{Pe_T} \right] \frac{\partial}{\partial z} \left[\kappa(\tau) \frac{\partial \tau}{\partial z} \right] \\
& - St_p \eta_p L a_p (\tau - \tau_p) + \left[\frac{LA_0}{\rho_C^\circ Q_{s0} T_0 C_{p0}} \right] Q_r^T
\end{aligned}$$

donde: $i = C, a$; $j = O_2, H_2, CO, CO_2, CH_4, H_2O$ (5.3)

$$Q_r^T = \Delta H_{CC} R_{CC} - \Delta H_{GCO_2} R_{GCO_2} + \Delta H_{GH_2} R_{GH_2} - \Delta H_{GH_2O} R_{GH_2O}$$

$$Pe_T = Pe_g + Pe_s; \quad St_p = St_{pg} + St_{ps}; \quad \eta_p = \eta_{pg} + \eta_{ps}$$

Para determinar el flujo de gas (q_g), se emplea la ecuaci3n de balance de masa del ox3geno.

$$\begin{aligned}
& \text{BM-Ox3geno} \\
& \epsilon \frac{\partial}{\partial t} [\epsilon q_{O_2}^g] \approx 0 \approx - \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{q_g q_{O_2}^g}{a_R} \right] - \frac{LA_0}{Q_{g0} \rho_{g0}} \mathfrak{R}_{O_2} (q_{O_2}^g, q_{H_2}^g, q_{CO}^g, q_{CO_2}^g, q_{H_2O}^g, q_{CH_4}^g, q_C^s, q_a^s, \tau)
\end{aligned} \quad (5.4)$$

Para determinar la concentraci3n m3sica del hidrogeno ($q_{H_2}^g$), se emplea el balance de masa de hidrogeno en el gas.

$$\begin{aligned}
& \text{BM-Hidr3geno} \\
& \epsilon \frac{\partial}{\partial t} [\epsilon q_{H_2}^g] \approx 0 \approx - \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{q_g q_{H_2}^g}{a_R} \right] + \frac{LA_0}{Q_{g0} \rho_{g0}} \mathfrak{R}_{H_2} (q_{O_2}^g, q_{H_2}^g, q_{CO}^g, q_{CO_2}^g, q_{H_2O}^g, q_{CH_4}^g, q_C^s, q_a^s, \tau)
\end{aligned} \quad (5.5)$$

Para determinar la concentraci3n m3sica de mon3xido de carbono (q_{CO}^g), se emplea el balance de masa del mon3xido de carbono en el gas.

$$\begin{aligned}
& \text{BM-Mon3xido de carbono} \\
& \epsilon \frac{\partial}{\partial t} [\epsilon q_{CO}^g] \approx 0 \approx - \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{q_g q_{CO}^g}{a_R} \right] + \frac{LA_0}{Q_{g0} \rho_{g0}} \mathfrak{R}_{CO} (q_{O_2}^g, q_{H_2}^g, q_{CO}^g, q_{CO_2}^g, q_{H_2O}^g, q_{CH_4}^g, q_C^s, q_a^s, \tau)
\end{aligned} \quad (5.6)$$

Para determinar la concentraci3n m3sica de di3xido de carbono ($q_{CO_2}^g$), se emplea el balance de masa del di3xido de carbono en el gas.

$$\begin{aligned}
& \text{BM-Di3xido de carbono} \\
& \epsilon \frac{\partial}{\partial t} [\epsilon q_{CO_2}^g] \approx 0 \approx - \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{q_g q_{CO_2}^g}{a_R} \right] + \frac{LA_0}{Q_{g0} \rho_{g0}} \mathfrak{R}_{CO_2} (q_{O_2}^g, q_{H_2}^g, q_{CO}^g, q_{CO_2}^g, q_{H_2O}^g, q_{CH_4}^g, q_C^s, q_a^s, \tau)
\end{aligned} \quad (5.7)$$

Para determinar la concentraci3n m3sica de metano ($q_{CH_4}^g$), se emplea el balance de masa de metano en el gas.

$$\begin{aligned}
& \text{BM-Metano} \\
& \epsilon \frac{\partial}{\partial t} [\epsilon q_{CH_4}^g] \approx 0 \approx - \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{q_g q_{CH_4}^g}{a_R} \right] + \frac{LA_0}{Q_{g0} \rho_{g0}} \mathfrak{R}_{CH_4} (q_{O_2}^g, q_{H_2}^g, q_{H_2O}^g, q_{CH_4}^g, q_C^s, q_a^s, \tau)
\end{aligned} \quad (5.8)$$

Para determinar la concentración másica de agua ($q_{H_2O}^g$), se emplea el balance de masa de agua en el gas

$$\text{BM-Agua} \quad \epsilon \frac{\partial}{\partial t} [\epsilon q_{H_2O}^g] \approx 0 \approx -\frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{q_g q_{H_2O}^g}{a_R} \right] + \frac{LA_0}{Q_{go} \rho_{go}} \mathfrak{R}_{H_2O} (q_{O_2}^g, q_{H_2}^g, q_{CO}^g, q_{CO_2}^g, q_{H_2O}^g, q_{CH_4}^g, q_C^s, q_a^s, \tau) \quad (5.9)$$

Para determinar ϵ , se emplea la ecuación de porosidad

$$\text{Porosidad} \quad \epsilon = 1 - (q_C^s + q_a^s) \quad (5.10)$$

Para determinar el flujo de sólido (q_s), se emplea la ecuación de balance de número de partículas.

$$\text{Balance de número de partículas} \quad q_s = q_{se} \frac{(q_C^s + q_a^s \phi)}{(q_{Ce}^s + q_{ae}^s \phi)} \quad (5.11)$$

Se emplea la ecuación de gas ideal para determinar el valor de la concentración másica de oxígeno ($q_{O_2}^g$)

$$\text{Ecuación de gas ideal} \quad \frac{P}{R_{GO}} = \frac{R_0 T_0 \rho_{go}}{P_0 P M_0} \left[\frac{q_{O_2}^g}{\mathcal{P} M_{O_2}} + \frac{q_{H_2}^g}{\mathcal{P} M_{H_2}} + \frac{q_{CO}^g}{\mathcal{P} M_{CO}} + \frac{q_{CO_2}^g}{\mathcal{P} M_{CO_2}} + \frac{q_{CH_4}^g}{\mathcal{P} M_{CH_4}} + \frac{q_{H_2O}^g}{\mathcal{P} M_{H_2O}} \right] \tau \quad (5.12)$$

Condiciones de frontera para los balances de masa de la fase sólida y gaseosa; y para el balance de energía

$$\text{A la entrada del reactor (z=0)} \quad \left\{ \begin{array}{l} q_g q_g (q_{O_2}^g, q_{H_2}^g, q_{CO}^g, q_{CO_2}^g, q_{CH_4}^g, q_{H_2O}^g, \tau)(z=0; t > 0) = \\ q_{ge} q_{ge} (q_{O_2e}^g, q_{H_2Oe}^g, \tau_{ge})(z=0; t > 0) \end{array} \right. \quad (5.13a)$$

$$\text{A la entrada del reactor (z=0)} \quad \left\{ \begin{array}{l} K_{MH} \left[\frac{q_{ge} q_{ge} (q_{O_2e}^g, q_{H_2Oe}^g, \tau_{ge}) \zeta_{pe}^g}{a_R} \right] \tau_{ge} \\ = - \left[\frac{1}{Pe_T} \right] \kappa(\tau) \frac{d\tau}{dz} + \left[\frac{K_{MH} q_g q_g (q_{O_2}^g, q_{H_2}^g, q_{CO}^g, q_{CO_2}^g, q_{CH_4}^g, q_{H_2O}^g, \tau) \zeta_{pg}}{a_R} \right] \tau \\ + St_{re} La_r \eta_{re}(\tau) (\tau - \tau_{re}) \end{array} \right. \quad (5.13b)$$

$$\text{A la salida del reactor (z=1)} \quad \left\{ \begin{array}{l} q_s q_s (q_C^s, q_a^s)(z=1; t > 0) = q_{se} q_{se} (q_{Ce}^s, q_{ae}^s)(z=1; t > 0) \end{array} \right. \quad (5.13c)$$

$$\text{A la salida del reactor (z=1)} \quad \left\{ \begin{array}{l} - \left[\frac{q_{se} q_{se} (q_{Ce}^s, q_{ae}^s) \zeta_{ps}^s}{a_R} \right] \tau_{se} = - \left[\frac{1}{Pe_T} \right] \kappa(\tau) \frac{d\tau}{dz} + \left[\frac{q_s q_s (q_C^s, q_a^s) \zeta_{ps}^s}{a_R} \right] \tau + St_{gr} \eta_{gr} La_{gr} (\tau - \tau_{gs}) \end{array} \right. \quad (5.13d)$$

$$\text{Condición inicial} \quad \left\{ \begin{array}{l} t = 0: (q_s, \tau)(z, 1) = (q_{s0}, \tau_{s0})(z) \end{array} \right. \quad (5.13e)$$

5.1. Modelado eficiente aplicado al reactor de carbón empleando el modelo del (RCGc)

El modelo adimensional del RCGc (5.1-5.13e) antes planteado se discretizará mediante diferencias finitas (apéndice A1), con el propósito de aplica la metodología de modelado eficiente de Badillo, et al., 2019 y

determinar de manera adecuada el comportamiento dinámico del modelo en EDO's del RCGc empleado la menor cantidad de ecuaciones adecuadamente condicionadas y eliminando una carga computacional alta o prohibitiva al aplicar la mínima cantidad de nodos necesarios.

En la figura 12 se muestran tres perfiles de temperatura de sólido generados para un flujo de sólido de $0.23 \text{ kg/m}^2\text{s}$, empleando las propiedades físicas y parámetros de operación del apéndice F1. Los perfiles de temperatura de la figura 12, se describen de la siguiente manera: (i) perfil de contenido calórico alto (línea azul continua) es definido como un EE estable de ignición que alcanza su máximo en 0.825 m poco después de la entrada de la alimentación del sólido alcanzando una temperatura de 1100 K (temperatura muy por debajo del punto de fusión de las cenizas y del material del reactor) con un ligero error de discretización en la longitud del reactor entre 0.5 y 0.8 m , (ii) perfil de contenido calórico intermedio (línea roja continua) definido como un EE estable que alcanza su máximo justo a la entrada del flujo gas a una longitud de reactor de 0.05 m y alcanza una temperatura similar al perfil anterior (1100 K) y (iii) perfil de bajo contenido calórico (línea negra continua) definido como el EE de extinción debido a que no existe reacción química, por lo que únicamente existe intercambio de calor entre las fases funcionando como un intercambiador de calor.

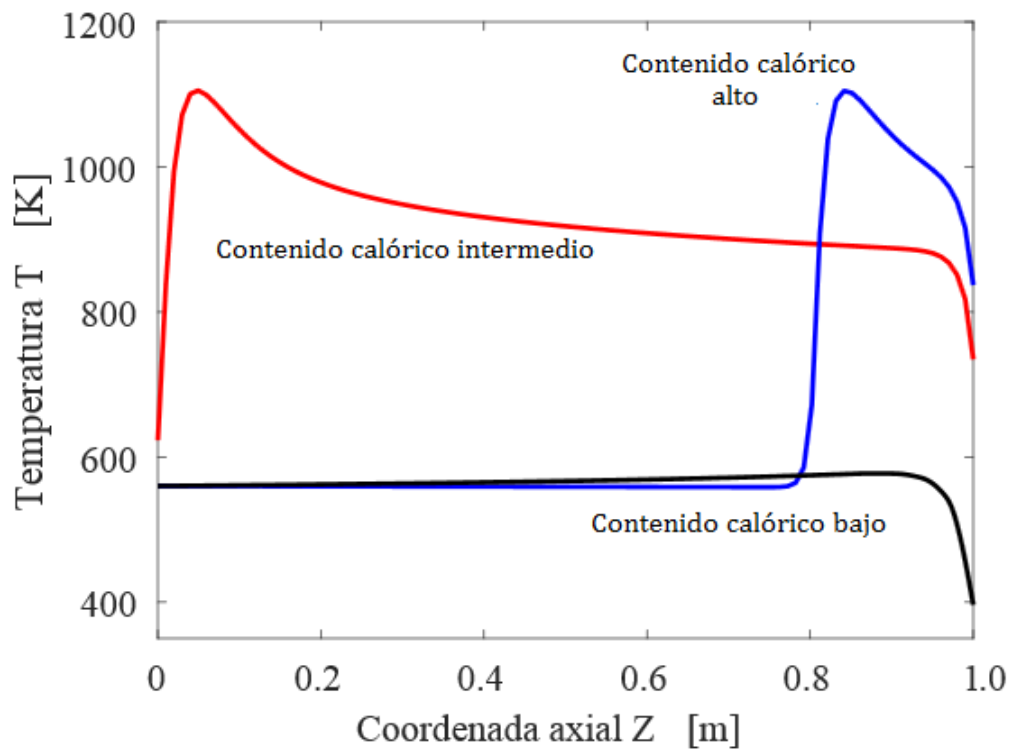


Figura 12. Perfiles de temperatura del sólido generados en una longitud de un metro del reactor: (1) EE de alto contenido calórico (línea azul continua), (2) EE intermedio (línea roja continua), (3) EE de bajo contenido calórico (línea negra continua). Con $N = N_{pde} = 100$ etapas/nodos y $Q_s/A_R = 0.23 \text{ kg/m}^2\text{s}$.

Con un modelo de 100 etapas se logró describir la multiplicidad y estabilidad de los 3 EE's del RCGc, con la misma precisión que un modelo de 500 etapas y con la misma exactitud que el modelo en EDP's, sin

generar multiplicidad espuria. Por otra parte, se puede observar que el EE que pertenece al perfil de con alto valor calórico es similar topológicamente al que reporta Amundson y Arri, 1978 y Caram y Fuentes, 1982, dicho perfil se puede clasificar como un EE robustamente estable, por lo que una conjetura es que el reactor puede modelarse en una longitud de 0.6 m (longitud donde existe reacción).

A diferencia del análisis de multiplicidad basado en continuación numérica realizado al modelo de Caram y Fuentes, 1982 sólo se construyó un diagrama de histéresis con respecto a flujo de entrada de sólido realizando simulaciones transitorias. Es por ello que sólo fue posible determinar los 3 EE's estables de la figura 13, por lo que para obtener una configuración clásica de multiplicidad faltaría determinar la existencia de los 2 EE's inestables que se encontrarían entre cada EE estables, esto se determinaría mediante continuación numérica.

El diagrama de histéresis se eligió como un primer método para caracterizar la multiplicidad del RCGc por los siguientes motivos:

- (i) evaluar la resolubilidad del problema de modelado eficiente del modelo detallado del RCGc.
- (ii) estimar de forma rápida el número de etapas (N) del modelo eficiente.
- (iii) manejar de forma tratable la carga computacional asociada a la solución del modelo detallado de RGC. Esto abre la posibilidad de aplicar el método del desgarre (Myers y Seider, 1976) para aligerar dicha carga y realizar un análisis complementario mediante continuación numérica.

5.2. Multiplicidad de Amundson y Arri, 1978 para un RGC

El modelo de un reactor de gasificación de carbón a contracorriente que presenta Amundson y Arri, 1978 el cual es alimentado por partículas sólidas de carbón (73% de carbón y 27% de cenizas) en la superficie del reactor, al mismo tiempo se inyecta por el fondo un flujo de oxígeno con vapor de agua (12% de O_2 y 88% de H_2O). Generando un modelo en EDP's que describe el fenómeno de gasificación empleando fenómenos de transporte (difusión de masa y convección de calor) sin considerar los efectos de la radiación en el análisis de multiplicidad, involucra una cinética basada en el modelo de núcleo decreciente para las reacciones de combustión y de gasificación de carbón. Dicho modelo se resuelve empleando un método numérico (diferencias finitas). Amundson y Arri, 1978 encontraron tres perfiles de temperatura con respecto a la longitud del reactor, empleando un flujo másico de alimentación de sólido por unidad de área $0.027 \text{ gcm}^{-2}\text{s}^{-1}$, como se muestra en la figura 13

Por otra parte Amundson y Arri, 1978 menciona que los perfiles encontrados se describen de la siguiente manera: (i) perfil de alta temperatura (línea roja continua) es un EE estable y de ignición, con la existencia de una capa de ceniza (conversión completa), alcanzando una temperatura de sólido de 1950 K a una longitud del reactor de 0.65 m, (ii) perfil de temperatura media (línea verde punteada) es un EE estable, sin la presencia de capa de ceniza (conversión incompleta), alcanzando una temperatura de sólido de 1700 K a una longitud de 0m (entrada del flujo de gas) y (iii) perfil de baja temperatura (línea azul punteada) es un EE estable y de extinción, sin reacción química por lo que el reactor funciona como un intercambiador de calor a contracorriente manteniendo una temperatura constante de 600 K (temperatura de la fase gaseosa a la entrada).

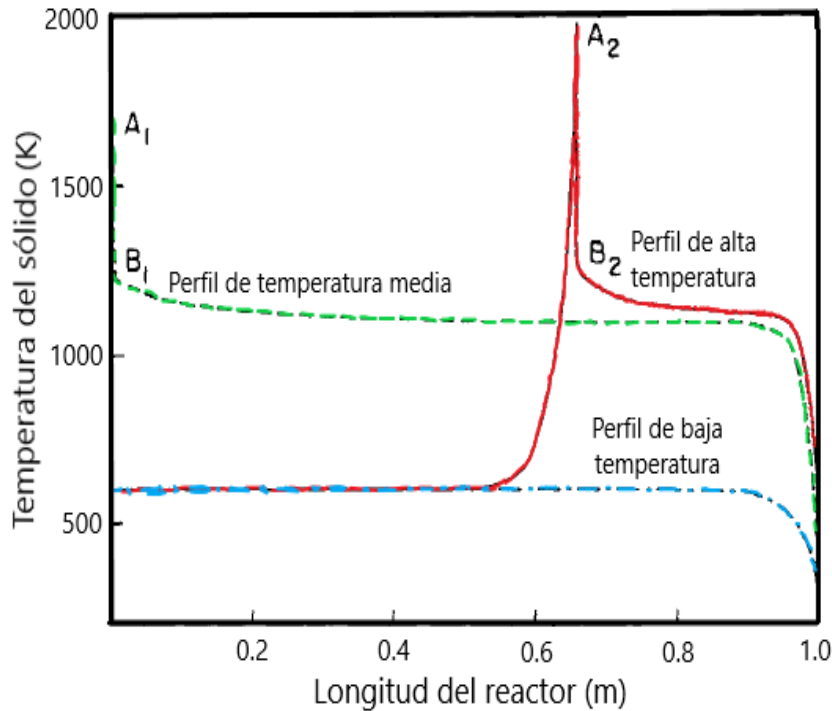


Figura 13. Perfiles de temperatura del sólido generados en una longitud de un metro del reactor: (1) EE de alta temperatura (línea roja continua), (2) EE intermedio (línea verde punteada), (3) EE de baja temperatura (línea azul punteada). Con una velocidad de difusión másica de sólido de $0.027 \text{ g/cm}^2\text{s}$. Tomado del artículo de Amundson y Arri, 1978.

En la figura 14a se muestra el diagrama de histéresis con respecto a la conversión de sólido y de la temperatura del gas a la salida del reactor, ambas en función del flujo másico de alimentación de sólido por unidad de área (F_{SF}). Visualizando únicamente dos de los tres ramales que tiene el reactor, ya que Amundson y Arri, 1978 sólo se enfoca en analizar estos dos ramales, considerando al 3^{er} ramal (EE de extinción) como irrelevante. Por lo que, se desconoce la zona en la que coexiste este 3^{er} EE con los otros dos, caso muy similar al diagrama de multiplicidad (figura 7) que presenta Caram y Fuentes, 1982.

El diagrama de histéresis lo generaron Amundson y Arri, 1978 empleando la siguiente metodología: (i) resuelven el problema empleando un flujo de $0.030 \text{ gcm}^{-2}\text{s}^{-1}$ (flujo con la que no hubo formación de ceniza) obteniendo unicidad, para una conversión de sólido de 0.87 y una temperatura de gas de 979 K, (ii) resuelven el problema empleando el siguiente arreglo $F_{SF_i} = F_{SF_{i-1}}(\text{previo}) - 0.0005$, donde $F_{SF_{i-1}}(\text{previo})$ es la velocidad calculada en el ciclo anterior, de esta manera el paso (ii) entra en un ciclo consecutivo hasta alcanzar un flujo de $0.025 \text{ gcm}^{-2}\text{s}^{-1}$ (flujo con la que se forma una capa profunda de ceniza) y (iii) se realiza el mismo procedimiento que en los pasos (i) y (ii) comenzando con un flujo de $0.025 \text{ gcm}^{-2}\text{s}^{-1}$ e ir aumentando el flujo 0.0005, hasta alcanzar el valor de $F_{SF} = 0.030 \text{ gcm}^{-2}\text{s}^{-1}$.

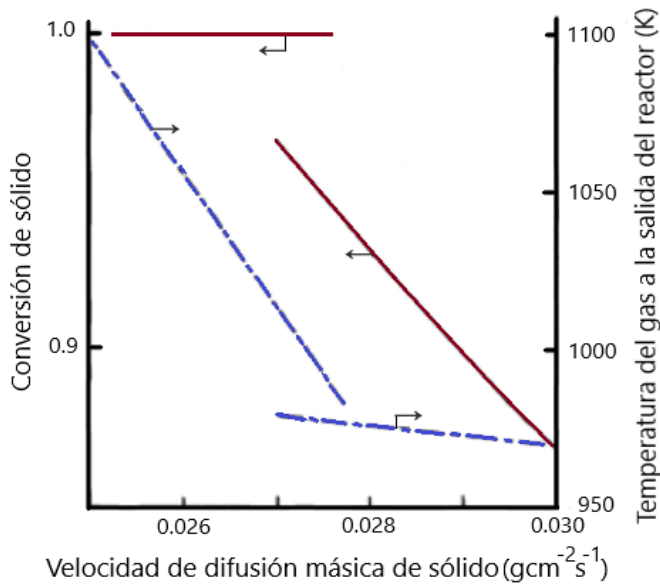


Figura 14a Diagrama de histéresis generado por la temperatura del gas a la salida (línea azul punteada) y la conversión de sólido (línea azul punteada) ambos con respecto al flujo másico de alimentación de sólido por unidad de área. Tomado del artículo de Amundson y Arri, 1978.

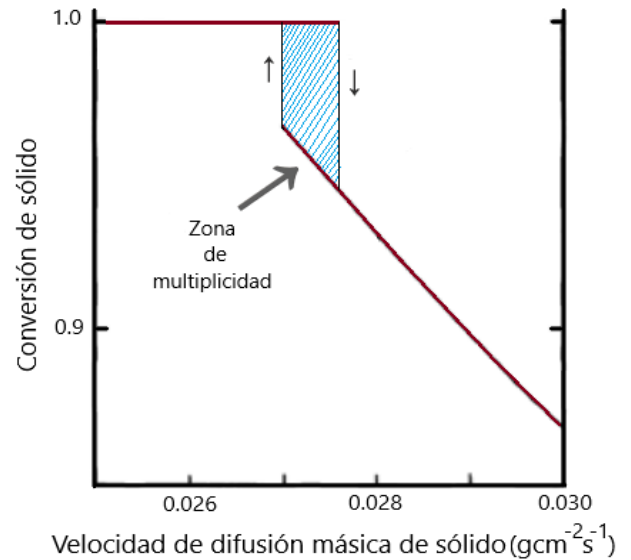


Figura 14b. Diagrama de histéresis generado por la conversión de sólido, donde se muestra la zona de multiplicidad entre ambos ramales con respecto a un flujo másicos de sólido a la entrada.

Para poder analizar la zona de multiplicidad generada por Amundson y Arri, 1978 nos enfocaremos en la figura 14b donde únicamente se muestra el diagrama de histéresis para la conversión de sólido en función del flujo másico de alimentación de sólido por unidad de área, visualizando que la solución se encuentra dividida en dos ramales, el ramal superior que corresponde al EE estable de conversión completa de sólido, ubicado en el intervalo $0.025 \leq F_{SF} \leq 0.0278$ alcanzando una conversión constante de 1.0 con una capa profunda de ceniza de 0.925 m y una temperatura de gas a la salida de 1095 K. Por otra parte, el ramal inferior es representado como una línea recta con pendiente negativa, dicho ramal corresponde al EE estable de conversión incompleta localizado en el intervalo $0.027 \leq F_{SF} \leq 0.030$ alcanzando una conversión máxima de 0.967 con una capa de ceniza de 0.65 m y una temperatura de gas a la salida de 1070 K. Ambos ramales acotan la zona de multiplicidad en un intervalo de velocidad de difusión másica de $0.027 < F_{SF} < 0.0278$. Sin embargo, Amundson y Arri, 1978 no intentan realizar la conexión entre estos dos ramales, generando la suposición de que puede existir un EE entre ambos y mediante configuración clásica de bifurcación éste resultaría ser inestable.

Finalmente Amundson y Arri, 1978 concluyen que en el diagrama de histéresis (figura 14a) se observa el rápido aumento en la temperatura de los gases que salen del gasificador cuando se disminuye el flujo másico de sólido por unidad de área, por debajo del límite inferior de la región de multiplicidad ($F_{SF} = 0.0278$). Esto se debe a que el suministro de energía al gasificador (flujo de entrada de oxígeno y el calor sensible en la corriente) es superior a la cantidad necesaria para gasificar el carbón alimentado. Por lo que, para flujos de alimentación de carbón más altas que el límite superior, las partículas de carbón reaccionaron parcialmente a una temperatura máxima. En consecuencia, Amundson y Arri, 1978 esperan que las condiciones de operación óptimas se encuentren dentro de la región de multiplicidad ($0.027 < F_{SF} <$

0.0278), la cual coincide con una región de alta sensibilidad de la zona de consumo de oxígeno. Este comportamiento sugiere fuertemente dificultades operativas en la práctica. Dado que la temperatura máxima alcanzada en la fase sólida es excesivamente alta para las condiciones de conversión completas, excediendo en gran medida el punto de fusión de las cenizas (1500-1800 K) (Valverde, et al., 2007).

5.3. Comparación entre los resultados obtenidos por Amundson y Arri, 1978 para un RGC y el modelo empleado en un RCGc

Los tres perfiles de temperatura que presenta Amundson y Arri, 1978 para un flux de $0.27 \text{ kg/m}^2\text{s}$ (figura 15b) se obtuvieron empleando diferencias finitas estándares (típicamente de 200 a 500 etapas), dichos resultados coinciden topológicamente con los tres perfiles de temperatura obtenidos para el RCGc con un flux de $0.23 \text{ kg/m}^2\text{s}$ empleando diferencias finitas y modelado eficiente con 100 nodos (figura 15a).

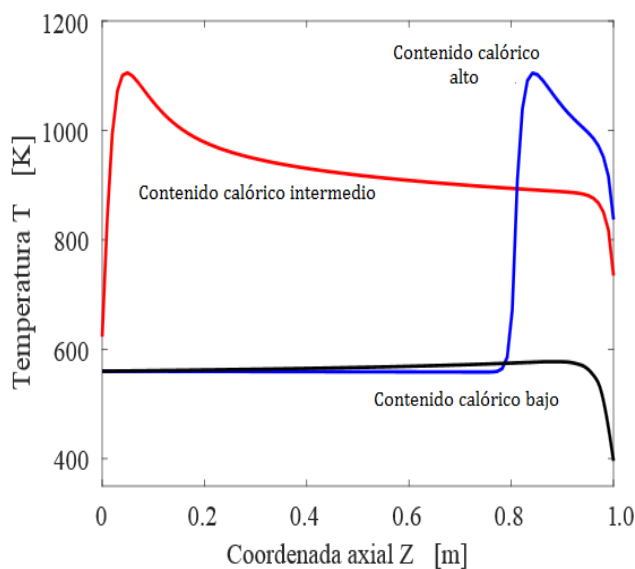


Figura 15a Perfiles de temperatura del sólido generados en una longitud de un metro del reactor: (1) EE de alto contenido calórico (línea azul continua), (2) EE intermedio (línea roja continua), (3) EE de baja contenido calórico (línea negra continua). Con $N = N_{pde} = 100$ etapas/nodos y $Q_s/A_R = 0.23 \text{ kg/m}^2\text{s}$.

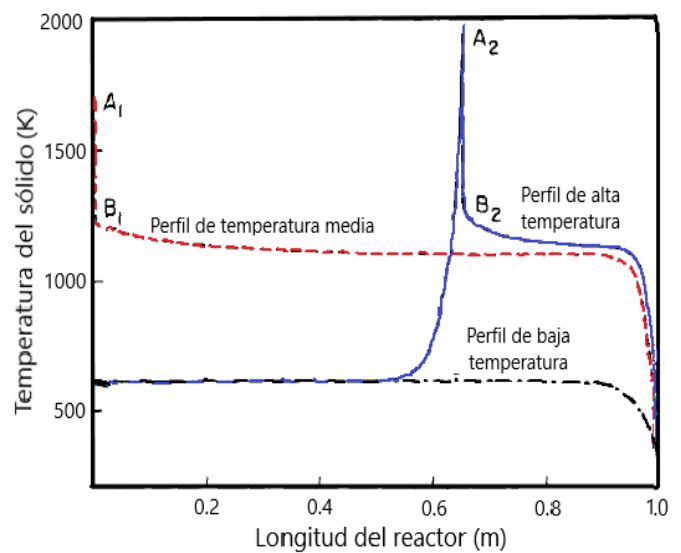


Figura 15b. Perfiles de temperatura del sólido generados en una longitud de 1 metro del reactor: (1) EE de alta temperatura (línea azul continua), (2) EE intermedio (línea roja punteada), (3) EE de baja temperatura (línea negra punteada). Con una velocidad de difusión másica de sólido de $0.27 \text{ kg/m}^2\text{s}$. Tomado del artículo de Amundson y Arri, 1978.

Empleando un modelo que considera una cinética continua a lo largo del reactor y sin el efecto del fenómeno radiación, Amundson y Arri, 1978 pudieron generar perfiles muy abruptos y con temperaturas de aproximadamente 2000 K. Por el contrario, el modelo del RCGc que considera una cinética continua (basada en modelo de núcleo decreciente), porosidad variable y fenómenos conductivo-radiativo en el balance de energía, se logró generar perfiles menos abruptos debido en gran parte al efecto del fenómeno de radiación provocando una disminución en la temperatura (por debajo de los 1200 K) lo que le da un comportamiento más realista que el reportado por Amundson y Arri, 1978 para el reactor de gasificación de carbón.

El perfil de ignición (alta temperatura (Amundson y Arri, 1978) y alto contenido calórico para RCGc) y el perfil de extinción (baja temperatura Amundson y Arri, 1978 y bajo contenido calórico para RCGc) poseen una estabilidad robusta en comparación con el perfil intermedio, siendo aplicado para ambos modelos y también aplicado al modelo de Caram y Fuentes, 1982.

5.4. Conclusiones del capítulo 5

Se logró obtener un modelo que describe de manera adecuada la dinámica no lineal de un reactor de gasificación de carbón, al considerar: (i) fenómenos de conducción y radiación en el balance de energía, (ii) cinéticas compuestas basadas en modelo de núcleo decreciente y (iii) transporte de masa por difusión. Obteniendo un sistema de ecuaciones bien condicionadas y con poca o casi nula rigidez estructural, lo que hace más fácil obtener una solución empleando modelado eficiente para emplear la mínima cantidad de recursos computacionales.

Cualitativamente los resultados del conjunto de multiplicidad coinciden con los reportados por Amundson y Arri, 1978 al ser 3 EE's estables (estabilidad determinada al emplear un método numérico), los EE's inestables no fueron determinados pero pueden ser encontrados si se aplica un método de continuación numérica.

Con un modelo eficiente de 100 etapas fue posible describir la multiplicidad de un RCGc (comparado con 30 o 35 nodos del de biomasa con mucho menos componentes y tomando en cuenta mal condicionamiento inherente a perfiles abruptos reportados como "muy difíciles"), reproduciendo cualitativamente la multiplicidad reportada por Amundson y Arri, 1978. Por otra parte se mejora la descripción de los perfiles de interés con la inclusión del transporte radiativo produciendo perfiles menos abruptos y más realistas con temperaturas muy por debajo del punto de fusión del acero galvanizado (aproximadamente 1789 K) y teniendo un mejor condicionamiento numérico.

Capítulo 6

Conclusiones generales y trabajo a futuro

El problema de multiplicidad de un reactor de gasificación de carbón se abordó empleando el uso de conceptos, nociones y herramientas de la dinámica no lineal, diagramas de bifurcación, métodos semi-analíticos (Caram y Fuentes, 1982) y métodos numéricos (diferencias finitas); y modelado eficiente (Badillo, et al., 2019), aplicados a dos casos de estudio: (i) modelo simplificado de RGc (Caram y Fuentes, 1982) y (ii) RCGc (modelo generado con cierta formalidad estructural y de concepto) modelo especializado de biomasa a carbón.

Tomando como base el modelo de Caram y Fuentes, 1982 para un RGc se realizó el estudio de multiplicidad empleando teoría de bifurcación, continuación numérica y modelado eficiente. Con un total de 95 nodos se logró determinar la existencia de 3 EE's con la misma exactitud que un modelo en EDP's, además se realizó el estudio formal de estabilidad encontrando 2 EE's estables y 1 EE inestable, topológicamente similares a los reportados por Caram y Fuentes, 1982, teniendo cierto cuidado en la elección de la discretización y propagación de error al utilizar diferencias finitas.

Debido a las limitaciones que presenta el modelo de Caram y Fuentes, 1982, se propuso un modelo para el reactor de gasificación de carbón (RCGc) con una cinética continua basada en modelo de núcleo decreciente, equilibrio térmico al interior del reactor ($T_g=T_s$), porosidad variable y ciertas consideraciones en los balances de masa y energía, que generaron un modelo más realista como el que presenta Badillo, et al., 2019 para un RGb, obteniendo multiplicidad de 3 EE's estables al emplear teoría de bifurcación y modelado eficiente con 100 nodos, dicho resultado resulta ser cualitativamente similar al obtenido por Amundson y Arri, 1978 y diferente al que presenta Caram y Fuentes, 1982 con su modelo simplificado.

La mayoría de los estudios previos (Caram y Fuentes, 1982; Yoon et al., 1978) tienen modelos "simplificados" cuya sencillez es pagada a un precio muy alto: están muy mal condicionados y son casi imposibles de resolver ya que desprecian los fenómenos disipativos que suavizan los perfiles de temperatura como lo son: radiación, conducción, cinéticas compuestas con limitación de transporte de masa por difusión, finalmente hay que cuidar el uso de simplificaciones ya que no siempre una cantidad mínima de ecuaciones pueden llegar a ser más fáciles de resolver y lleguen a reducir el tiempo de cómputo que un modelo sin tantas simplificaciones.

Los perfiles tan abruptos obtenidos por Amundson y Arri, 1978 y Caram y Fuentes, 1982 pueden deberse a que en sus modelos llegan a despreciar algunos efectos como de: (i) transporte dispersivo de calor por conducción y radiación, (ii) intercambio de calor con el exterior a través de la pared del reactor y con el ambiente y (iii) algunas limitaciones de transporte de masa (interfacial) por difusión en la capa límite alrededor de la partícula, por mencionar algunas. En la tabla 6 se muestra un resumen de las características de modelado realizadas por Amundson y Arri, 1978 y Caram y Fuentes, 1982 y las realizadas en este trabajo para el análisis de la dinámica no lineal de reactores de gasificación de carbón.

Tabla 6. Análisis comparativo entre los modelos de Caram y Fuentes, 1982; y Amundson y Arri, 1978 del reactor de gasificación de carbón frente al modelo del reactor de combustión-gasificación de carbón realizado en este trabajo

	Modelo para el RGc	Modelo para RGc	Modelo para RCGc
Autor	Caram y Fuentes, 1982	Amundson y Arri, 1978	En este trabajo
Número de reacciones y componentes	3 reacciones (GH ₂ O, CCO, CCO ₂) 5 componentes gaseosos (O ₂ , CO, CO ₂ , H ₂ , H ₂ O) 2 componentes sólidos (C, a)	4 reacciones (CC, GH ₂ O, GH ₂ , WGS) 6 componentes gaseosos (O ₂ , CO, CO ₂ , H ₂ , H ₂ O, CH ₄) 2 componentes sólidos (C, a)	4 reacciones (CC, GCO ₂ , GH ₂ , GH ₂ O) 6 componentes gaseosos (O ₂ , CO, CO ₂ , H ₂ , H ₂ O, CH ₄) 2 componentes sólidos (C, a)
Tipo de cinética	Discontinua (combustión constante e instantánea y gasificación lineal con respecto a la temperatura)	Continua en todo el reactor, empleando una cinética compleja bajo la hipótesis que el radio de partícula sólida es constante	Continua en todo el reactor, con dependencia en el tamaño de partícula sólida y empleando modelado de núcleo decreciente
Consideraciones en el modelado	Sin radiación Sin equilibrio térmico	Sin radiación Sin equilibrio térmico	Con radiación Con Equilibrio térmico
Número de ecuaciones	11 EA's	1 EDP, 8 EDO's	3 EDP's, 6 EDO's y 3 EA's
Método matemático y Método para encontrar multiplicidad	Método semi-analítico (solución iterativa de las EDO's y solución analítica). y Resolvidor algebraico con continuación respecto al flujo de sólido.	Método numérico de discretización de EDP's (diferencias finitas) y Curvas de histéresis con resolvidor algebraico con continuación con respecto al flujo de sólido.	Método numérico de discretización de EDP's (diferencias finitas), modelado eficiente y Curvas de histéresis con resolvidor algebraico con continuación con respecto al flujo de sólido.
Multiplicidad y estabilidad	4 EE's: (i) 3 EE's con las mismas características (nivel de temperatura máxima, conversión de carbón y estabilidad) de los de Amundson y Arri, 1978 (ii) 1 EE de conversión completa y alta temperatura. Suponen la existencia de un 5to EE Sin estudio formal de estabilidad (Caram y Fuentes, 1982)	3 EE's: (i) EE de alta temperatura (ii) EE intermedio (iii) EE de extinción sin reacción Sin estudio formal de estabilidad	3 EE's: (i) EE de alto contenido calórico (ii) EE de contenido calórico intermedio (iii) EE de extinción sin reacción. Con estudio formal de estabilidad (3EE's estables)

El reactor de gasificación de carbón resulto ser un caso límite para la metodología de modelado eficiente al emplear un sistema de ecuaciones mal condicionadas como en el caso del modelo de Caram y Fuentes, 1982 y para un sistemas menos robustos como lo es modelo del RCGc (realizado en este trabajo). Se puede concluir que el modelado eficiente funciona de manera adecuada para describir la dinámica no lineal de reactores tubulares de gasificación.

Hasta el momento, no se tiene una cantidad exacta de los EE's que tiene el reactor de gasificación de carbón, ni tampoco se poder hacer mención de cuál de los cuatro modelos (Amundson y Arri, 1978; Caram y Fuentes, 1982; Yoon, et al., 1982 y el modelo generado en esta tesis) logra describir de manera adecuada el proceso de gasificación de carbón, lo único que se tiene es un modelo más realista con temperaturas menores a 1200 K y perfiles menos abruptos (modelo generado en esta tesis), una propuesta para resolver dicho inconveniente seria realizar una comparación de los modelos frente a datos experimentales y finalmente sacar conclusiones.

Para trabajos a futuro de modelado se propone: (i) realizar un estudio cinético más a fondo a nivel partícula de carbón, donde se considere la resistencia a la difusión a través de la ceniza y la difusión a través de la partícula porosa al no considerar que la reacción de combustión de carbón es instantánea (modelos cinéticos empleados por Amundson y Arri, 1978 y Yoon, et al., 1978), (ii) realizar un estudio de multiplicidad considerando que no existe equilibrio térmico local entre fase (sólida y gaseosa), (iii) determinar el efecto de la diferencia de temperatura con el número de estados estacionarios del reactor de gasificación de carbón con equilibrio térmico, (iv) considerar reacciones homogéneas como: combustión de metano ($CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$), WGS, gasificación de metano ($CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$), etc, en el modelo químico del reactor de gasificación de carbón,

Para trabajos a futuro de diseño de experimentos, simulación numérica y estimación y control se propone: (i) generar datos experimentales para la comparación de los resultados de multiplicidad del RCGc, (ii) emplear continuación numérica para complementar los resultados del modelo detallado, (iii) utilizar una malla adaptable y/o otros métodos de discretización de soporte local como colocación ortogonal en elemento finito y (iv) abordar de forma tratable los problemas de estimación y control del RCGc con base en el modelo detallado obtenido en esta tesis.

Apéndices

A Diferencias finitas

Los métodos numéricos empleados para la solución de ecuaciones diferenciales se basan en el remplazo de las ecuaciones diferenciales que rigen los procesos por una serie de ecuaciones algebraicas. Dentro de los métodos numéricos más conocidos y ampliamente empleados en la modelación de procesos se encuentra el método de las diferencias finitas, el método de volumen finito y el método de los elementos finitos.

La reducción de una ecuación diferencial parcial a una aproximación adecuada en diferencias finitas se puede hacer fácilmente por medio de series de Taylor (Betancourt, 2003) y polinomios de interpolación de LaGrange (Marin, 2018). El método consiste en una aproximación de las derivadas parciales por expresiones algebraicas con los valores de la variable dependiente en un número finito de puntos seleccionados en el dominio. Como resultado de la aproximación, la ecuación diferencial parcial que describe el problema es remplazada por un número finito de ecuaciones algebraicas, en términos de los valores de la variable dependiente en los puntos seleccionados. El valor de los puntos seleccionados se convierten en incógnitas. La solución del sistema de ecuaciones algebraicas permite obtener la solución aproximada en cada punto seleccionado en la malla (Carrillo, et al., 2019).

Como por ejemplo, la función $T(z)$ es aproximada mediante una serie de Taylor en z , tomando un tamaño de paso e intervalos del dominio mediante el siguiente relación $\Delta z = \frac{L}{N}$, expresada en la serie con un paso hacia adelante y hacia atrás.

$$T_{i+1} = T_i + \Delta z \frac{dT(z)}{dz} + \frac{\Delta z^2}{2!} \frac{d^2T(z)}{dz^2} + \frac{\Delta z^3}{3!} \frac{d^3T(z)}{dz^3} + \dots \quad (A1)$$

y

$$T_{i-1} = T_i - \Delta z \frac{dT(z)}{dz} + \frac{\Delta z^2}{2!} \frac{d^2T(z)}{dz^2} - \frac{\Delta z^3}{3!} \frac{d^3T(z)}{dz^3} + \dots \quad (A2)$$

Truncando la ecuación A1 en los dos primeros términos y despejando la primera derivada de dicha ecuación, se obtiene la aproximación en diferencias finitas en forma implícita o hacia adelante:

$$\frac{dT(z)}{dz} = \frac{T_{i+1} - T_i}{\Delta z} + \text{error} \quad (A3)$$

Truncando la ecuación A2 en los dos primeros términos y despejando la primera derivada de dicha ecuación, se obtiene la aproximación en diferencias finitas en forma explícita o hacia atrás:

$$\frac{dT(z)}{dz} = \frac{T_i - T_{i-1}}{\Delta z} + \text{error} \quad (A4)$$

Truncando las ecuaciones A1 y A2 en los dos primero términos y restado A2 de A1, se despeja la primera derivada de la función, obteniendo la aproximación de la primera derivada en forma centrada o central:

$$\frac{dT(z)}{dz} = \frac{T_{i+1}-T_{i-1}}{2\Delta z} + \text{error} \quad (\text{A5})$$

Para obtener la aproximación de la segunda derivada mediante diferencias finitas, se truncan las dos ecuaciones en el tercer término (ecuaciones A1-A2) y se suman, para posteriormente despejar la segunda derivada, que es una diferencia centrada o diferencia central

$$\frac{d^2T(z)}{dz^2} = \frac{T_{i+1}-2T_i+T_{i-1}}{\Delta z^2} + \text{error} \quad (\text{A6})$$

Donde para este caso el error es muy mínimo considerado con la aproximación de la ecuación diferencial parcial.

A1 Modelo adimensionalizado del RCGc

El modelo del RCGc planteado en el capítulo 2 es adimensionalizado al igual que sus condiciones de frontera, empleando el siguiente grupo de números adimensionales (Badillo, et al., 2019):

$$t = \frac{Q_{s0}t_a}{LA_0}; \quad z = \frac{Z}{L}; \quad a_R = \frac{A_R}{A_0}; \quad \epsilon = \frac{Q_{s0}}{Q_{g0}}; \quad q_{ge} = \frac{\rho_{ge}}{\rho_{g0}}; \quad q_{se} = \frac{\rho_{se}}{\rho_c^\circ + \rho_a^\circ}$$

$$q_i^s = \frac{\rho_i^s}{\rho_i^\circ}; \quad q_j^g = \frac{\rho_j^g}{\rho_{g0}}; \quad q_s = \frac{Q_s}{Q_{s0}}; \quad q_g = \frac{Q_g}{Q_{g0}}; \quad q_{se} = \frac{Q_{se}}{Q_{s0}}; \quad q_{ge} = \frac{Q_{ge}}{Q_{g0}}$$

$$\kappa = \frac{K_T}{K_0}; \quad \eta_p = \frac{h_{Tp}}{h_0}; \quad \eta_{re} = \frac{h_{re}}{h_0}; \quad \eta_{gr} = \frac{h_{gr}}{h_0}; \quad \epsilon K_{MH} = \frac{\rho_{g0}}{\rho_c^\circ}; \quad \varsigma_{pe}^s = \frac{Cp_e^s}{Cp_0}; \quad \varsigma_{pe}^g = \frac{Cp_e^g}{Cp_0}$$

$$\varsigma_{pi}^s = \frac{Cp_i^s}{Cp_0}; \quad \varsigma_{pj}^g = \frac{Cp_j^g}{Cp_0}; \quad \tau = \frac{T}{T_0}; \quad \tau_p = \frac{T_p}{T_0}; \quad \tau_{re} = \frac{T_{re}}{T_0}; \quad \tau_{gs} = \frac{T_{gs}}{T_0}; \quad \tau_{ge} = \frac{T_{ge}}{T_0}; \quad \tau_{se} = \frac{T_{se}}{T_0}$$

donde: i = componentes sólidos (C, a); j = componentes de la fase gaseosa ($O_2, H_2, CO, CO_2, CH_4, H_2O$) (A7a-z)

$$\mathcal{P} = \frac{P}{P_0}; \quad R_0 = \frac{R_G}{R_{G0}}; \quad \mathcal{PM}_j = \frac{PM_j}{PM_0}; \quad \phi = \frac{\rho_a^\circ}{\rho_c^\circ} \quad (\text{A8a-d})$$

Reescribiendo el sistema de EDP's, EDO's y EA's en variables adimensionales, donde la porosidad queda expresada en términos de las concentraciones máxicas adimensionales del carbón y de la ceniza.

$$\text{BM-Carbón} \quad \frac{\partial}{\partial t} [q_C^s] = \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{(q_s q_C^s)}{(1-\epsilon)a_R} \right] - \left[\frac{LA_0}{Q_{s0}\rho_c^\circ} \right] \mathfrak{R}_s(q_{O_2}^g, q_{CO_2}^g, q_{H_2O}^g, q_{H_2}^g, q_C^s, q_a^s, \tau) \quad (\text{A9a})$$

$$\text{BM-Ceniza} \quad \frac{\partial}{\partial t} [q_a^s] = \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{(q_s q_a^s)}{(1-\epsilon)a_R} \right] \quad (\text{A9b})$$

$$\text{Porosidad} \quad \epsilon = 1 - (q_C^s + q_a^s) \quad (\text{A10})$$

$$\text{Balance de número de partículas} \quad q_C^s + q_a^s \phi = (q_{Ce}^s + q_{ae}^s \phi) \frac{q_s}{q_{se}} \quad (\text{A11})$$

$$\text{BM-Oxígeno} \quad \epsilon \frac{\partial}{\partial t} [\epsilon Q_{O_2}^g] \approx 0 \approx -\frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{q_g q_{O_2}^g}{a_R} \right] - \frac{LA_0}{Q_{g0} \rho_{g0}} \Re_{O_2} (q_{O_2}^g, q_{H_2}^g, q_{CO}^g, q_{CO_2}^g, q_{H_2O}^g, q_{CH_4}^g, q_C^s, q_a^s, \tau) \quad (\text{A12a})$$

$$\text{BM-Hidrógeno} \quad \epsilon \frac{\partial}{\partial t} [\epsilon Q_{H_2}^g] \approx 0 \approx -\frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{q_g q_{H_2}^g}{a_R} \right] + \frac{LA_0}{Q_{g0} \rho_{g0}} \Re_{H_2} (q_{O_2}^g, q_{H_2}^g, q_{CO}^g, q_{CO_2}^g, q_{H_2O}^g, q_{CH_4}^g, q_C^s, q_a^s, \tau) \quad (\text{A12b})$$

$$\text{BM-Monóxido de carbono} \quad \epsilon \frac{\partial}{\partial t} [\epsilon Q_{CO}^g] \approx 0 \approx -\frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{q_g q_{CO}^g}{a_R} \right] + \frac{LA_0}{Q_{g0} \rho_{g0}} \Re_{CO} (q_{O_2}^g, q_{H_2}^g, q_{CO}^g, q_{CO_2}^g, q_{H_2O}^g, q_{CH_4}^g, q_C^s, q_a^s, \tau) \quad (\text{A12c})$$

$$\text{BM-Dióxido de carbono} \quad \epsilon \frac{\partial}{\partial t} [\epsilon Q_{CO_2}^g] \approx 0 \approx -\frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{q_g q_{CO_2}^g}{a_R} \right] + \frac{LA_0}{Q_{g0} \rho_{g0}} \Re_{CO_2} (q_{O_2}^g, q_{H_2}^g, q_{CO}^g, q_{CO_2}^g, q_{H_2O}^g, q_{CH_4}^g, q_C^s, q_a^s, \tau) \quad (\text{A12d})$$

$$\text{BM-Metano} \quad \epsilon \frac{\partial}{\partial t} [\epsilon Q_{CH_4}^g] \approx 0 \approx -\frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{q_g q_{CH_4}^g}{a_R} \right] + \frac{LA_0}{Q_{g0} \rho_{g0}} \Re_{CH_4} (q_{O_2}^g, q_{H_2}^g, q_{H_2O}^g, q_{CH_4}^g, q_C^s, q_a^s, \tau) \quad (\text{A12e})$$

$$\text{BM-Agua} \quad \epsilon \frac{\partial}{\partial t} [\epsilon Q_{H_2O}^g] \approx 0 \approx -\frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{q_g q_{H_2O}^g}{a_R} \right] + \frac{LA_0}{Q_{g0} \rho_{g0}} \Re_{H_2O} (q_{O_2}^g, q_{H_2}^g, q_{CO}^g, q_{CO_2}^g, q_{H_2O}^g, q_{CH_4}^g, q_C^s, q_a^s, \tau) \quad (\text{A12f})$$

$$\text{Ecuación de gas ideal} \quad \frac{P}{R_{GO}} = \frac{R_0 T_0 \rho_{g0}}{P_0 P_{M0}} \left[\frac{q_{O_2}^g}{\mathcal{P}M_{O_2}} + \frac{q_{H_2}^g}{\mathcal{P}M_{H_2}} + \frac{q_{CO}^g}{\mathcal{P}M_{CO}} + \frac{q_{CO_2}^g}{\mathcal{P}M_{CO_2}} + \frac{q_{CH_4}^g}{\mathcal{P}M_{CH_4}} + \frac{q_{H_2O}^g}{\mathcal{P}M_{H_2O}} \right] \tau \quad (\text{A13})$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left[\left(\epsilon K_{MH} \epsilon \sum_{j=1}^{ng} q_j^g \varsigma_{p_j}^g(\tau) + (q_C^s \varsigma_{p_C}^s + \phi q_a^s \varsigma_{p_a}^s) \right) \tau \right] \quad \text{BC-Fase sólida + Fase gaseosa} \\ & = -\frac{\partial}{\partial z} \left[\left(\frac{K_{MH} q_g \sum_{j=1}^{ng} q_j^g \varsigma_{p_j}^g(\tau)}{a_R} - \frac{q_s (q_C^s \varsigma_{p_C}^s + \phi q_a^s \varsigma_{p_a}^s)}{(1-\epsilon)a_R} \right) \tau \right] + \left[\frac{1}{Pe_T} \right] \frac{\partial}{\partial z} \left[\kappa(\tau) \frac{\partial \tau}{\partial z} \right] \\ & - St_p \eta_p L a_p (\tau - \tau_p) + \left[\frac{LA_0}{\rho_C^\circ Q_{s0} T_0 C p_0} \right] \mathbb{Q}_r^T \end{aligned}$$

donde: $i = C, a; j = O_2, H_2, CO, CO_2, CH_4, H_2O$ (A14)

$$\mathbb{Q}_r^T = \Delta H_{CC} R_{CC} + \Delta H_{CCO} R_{CCO} + \Delta H_{CH_2} R_{CH_2} + \Delta H_{WGS} R_{WGS} - \Delta H_{GCO_2} R_{GCO_2} + \Delta H_{GH_2} R_{GH_2} - \Delta H_{GH_2O} R_{GH_2O}$$

$$Pe_T = Pe_g + Pe_s; \quad St_p = St_{pg} + St_{ps}; \quad \eta_p = \eta_{pg} + \eta_{ps}$$

Los números adimensionales con sentido físico que aparecen son: (i) número de Peclet (Pe) que relaciona el transporte convectivo y el transporte difusivo de calor y (ii) número de Stanton (St) el cual se emplea para caracterizar la transferencia de calor en flujos de convección forzada.

$$Pe_T = \frac{\rho_C^\circ Q_{s0} C p_0 L}{K_0 A_0}; \quad St_p = \frac{h_0 A_0}{\rho_C^\circ Q_{s0} C p_0} \quad (\text{A15a-b})$$

Condiciones de frontera

A la entrada del reactor (z=0)

$$q_g \varrho_g (\varrho_{O_2}^g, \varrho_{H_2}^g, \varrho_{CO}^g, \varrho_{CO_2}^g, \varrho_{CH_4}^g, \varrho_{H_2O}^g, \tau)(z=0; t > 0) = q_{ge} \varrho_{ge} (\varrho_{O_2e}^g, \varrho_{H_2Oe}^g, \tau_{ge})(z=0; t > 0) \quad (A16a)$$

$$K_{MH} \left[\frac{q_{ge} \varrho_{ge} (\varrho_{O_2e}^g, \varrho_{H_2Oe}^g, \tau_{ge}) \varsigma_{pe}^g}{a_R} \right] \tau_{ge} = - \left[\frac{1}{Pe_T} \right] \kappa(\tau) \frac{d\tau}{dz} + \left[\frac{K_{MH} q_g \varrho_g (\varrho_{O_2}^g, \varrho_{H_2}^g, \varrho_{CO}^g, \varrho_{CO_2}^g, \varrho_{CH_4}^g, \varrho_{H_2O}^g, \tau) \varsigma_{pg}}{a_R} \right] \tau + St_{re} La_r \eta_{re}(\tau) (\tau - \tau_{re}) \quad (A16b)$$

A la salida del reactor (z=1)

$$q_s \varrho_s (\varrho_C^s, \varrho_a^s)(z=1; t > 0) = q_{se} \varrho_{se} (\varrho_{Ce}^s, \varrho_{ae}^s)(z=1; t > 0) \quad (A16c)$$

$$- \left[\frac{q_{se} \varrho_{se} (\varrho_{Ce}^s, \varrho_{ae}^s) \varsigma_{pe}^s}{a_R} \right] \tau_{se} = - \left[\frac{1}{Pe_T} \right] \kappa(\tau) \frac{d\tau}{dz} + \left[\frac{q_s \varrho_s (\varrho_C^s, \varrho_a^s) \varsigma_{ps}^s}{a_R} \right] \tau + St_{gr} \eta_{gr} La_{gr} (\tau - \tau_{gs}) \quad (A16d)$$

Condición inicial $t = 0: (\varrho_s, \tau)(z, 1) = (\varrho_{s0}, \tau_{s0})(z) \quad (A16e)$

A2. Modelo discretizado del reactor completo de carbón (RCGc)

Una vez obtenido el modelo adimensionalizado del RCGc, se procede a discretizar las ecuaciones diferenciales parciales y ordinarias, empleando el método de diferencias finitas (apéndice A1) en donde el RT puede ser representado por una serie de tanques agitados conectados en serie.

Se toma como entrada al RT el nodo k=0, siendo un mezclador con la condición de frontera (z=0), como se muestra en la figura A1, donde se muestran los flujos de entrada y salida. Posteriormente los balances de masa y energía.

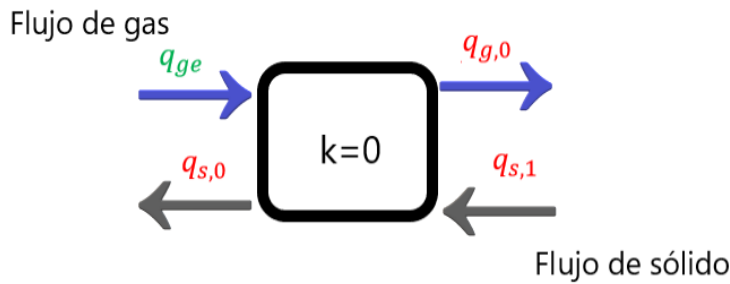


Figura A1. Esquema de discretización para el nodo k=0, con los flujos de

Balances de masa globales

Fase sólida $\frac{d}{dt} [\varrho_{s,0}] = \left[\frac{\varrho_{s,1}}{(1-\varepsilon)\Delta z_1 a_R(z_1)} \right] q_{s,1} - \left[\frac{\varrho_{s,0}}{(1-\varepsilon)\Delta z_1 a_R(z_1)} \right] q_{s,0} - \left[\frac{LA_0}{\rho_C Q_{S0}} \right] \mathfrak{R}_{s,0} \quad (A17a)$

Fase gaseosa $[q_{g,0} \varrho_{g,0}(\tau)] = [q_{ge} \varrho_{ge}] \quad (A17b)$

Balances de masa para los componentes en la fase sólida

$$\text{Carbón} \quad \frac{d}{dt} [q_{C,0}^S] = \left[\frac{q_{s,1}}{(1-\varepsilon)\Delta z_1 a_R(z_1)} \right] q_{C,1}^S - \left[\frac{q_{s,0}}{(1-\varepsilon)\Delta z_1 a_R(z_1)} \right] q_{C,0}^S + \left[\frac{LA_0}{\rho_C^{\circ} Q_{S0}} \right] \mathfrak{R}_{C,1} \quad (\text{A18a})$$

$$\text{Ceniza} \quad \frac{d}{dt} [q_{a,0}^S] = \left[\frac{q_{s,1}}{(1-\varepsilon)\Delta z_1 a_R(z_1)} \right] q_{a,1}^S - \left[\frac{q_{s,0}}{(1-\varepsilon)\Delta z_1 a_R(z_1)} \right] q_{a,0}^S \quad (\text{A18b})$$

Balance de energía

$$K_{MH} \left[\left(\frac{q_{ge} \rho_{ge} (\tau_{ge}) \zeta_{pe}^g}{a_R(z)} \right) \tau_{ge} \right] = - \left[\frac{\kappa_0(\tau_0)}{Pe_T \Delta z_1} \right] [\tau_1 - \tau_0] + \left[\frac{K_{MH} q_{ge} \rho_{ge} (\tau_{ge}) \zeta_{pe}^g}{a_R(z_0)} \right] \tau_0 + St_{re} h_{re} L a_{re} (\tau_0 - \tau_{re}) \quad (\text{A19})$$

Para el nodo $k=1$ el cual corresponde al primer RCTA que se encuentra próximo a la condición de frontera inicial, como en la figura A2 los flujos de entrada y salida del nodo. Posteriormente los balances de masa y energía.

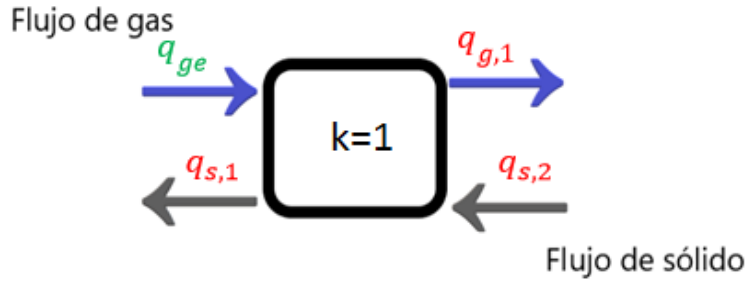


Figura A2. Esquema de discretización para el nodo $k=1$, con los flujos de sólido y gas

Balances de masa globales

$$\text{Fase sólida} \quad \frac{d}{dt} [q_{s,1}] = \left[\frac{q_{s,2}}{(1-\varepsilon)\Delta z_2 a_R(z_2)} \right] q_{s,2} - \left[\frac{q_{s,1}}{(1-\varepsilon)\Delta z_2 a_R(z_2)} \right] q_{s,1} - \left[\frac{LA_0}{\rho_C^{\circ} Q_{S0}} \right] \mathfrak{R}_{s,1} \quad (\text{A20a})$$

$$\text{Fase gaseosa} \quad \varepsilon \frac{d}{dt} [\varepsilon q_{g,1} (\tau_{g,1})] \approx 0 \approx \left[\frac{q_{ge}}{\Delta z_1 a_R(z_1)} \right] q_{ge} - \left[\frac{q_g(\tau_{g,1})}{\Delta z_1 a_R(z_1)} \right] q_{g,1} + \left[\frac{LA_0}{\rho_{g0} Q_{g0}} \right] \mathfrak{R}_{g,1} \quad (\text{A20b})$$

Balances de masa para los componentes en la fase sólida

$$\text{Carbón} \quad \frac{d}{dt} [q_{C,1}^S] = \left[\frac{q_{s,2}}{(1-\varepsilon)\Delta z_1 a_R(z_1)} \right] q_{C,2}^S - \left[\frac{q_{s,1}}{(1-\varepsilon)\Delta z_2 a_R(z_2)} \right] q_{C,1}^S - \left[\frac{LA_0}{\rho_C^{\circ} Q_{S0}} \right] \mathfrak{R}_{s,1} \quad (\text{A21a})$$

$$\text{Ceniza} \quad \frac{d}{dt} [q_{a,1}^S] = \left[\frac{q_{s,2}}{(1-\varepsilon)\Delta z_1 a_R(z_1)} \right] q_{a,2}^S - \left[\frac{q_{s,1}}{(1-\varepsilon)\Delta z_2 a_R(z_2)} \right] q_{a,1}^S \quad (\text{A21b})$$

Balances de masa para los componentes en fase gaseosos

$$\text{Oxígeno} \quad \varepsilon \frac{d}{dt} [\varepsilon q_{O_2,1}^g] \approx 0 = \left[\frac{q_{ge}}{\Delta z_1 a_R(z_1)} \right] q_{O_2e}^g - \left[\frac{q_{g,1}}{\Delta z_1 a_R(z_1)} \right] q_{O_2,1}^g - \left[\frac{LA_0}{\rho_{g0} Q_{g0}} \right] \mathfrak{R}_{O_2,1}^g \quad (\text{A22a})$$

$$\text{Hidrógeno} \quad \epsilon \frac{d}{dt} [\epsilon Q_{H_2,1}^g] \approx 0 = \left[\frac{q_{ge}}{\Delta z_1 a_R(z_1)} \right] Q_{H_2e}^g - \left[\frac{q_{g,1}}{\Delta z_1 a_R(z_1)} \right] Q_{H_2,1}^g + \left[\frac{LA_0}{\rho_{g0} Q_{g0}} \right] \mathfrak{R}_{H_2,1}^g \quad (\text{A22b})$$

$$\text{Monóxido de carbono} \quad \epsilon \frac{d}{dt} [\epsilon Q_{CO,1}^g] \approx 0 = \left[\frac{q_{ge}}{\Delta z_1 a_R(z_1)} \right] Q_{COe}^g - \left[\frac{q_{g,1}}{\Delta z_1 a_R(z_1)} \right] Q_{CO,1}^g + \left[\frac{LA_0}{\rho_{g0} Q_{g0}} \right] \mathfrak{R}_{CO,1}^g \quad (\text{A22c})$$

$$\text{Dióxido de carbono} \quad \epsilon \frac{d}{dt} [\epsilon Q_{CO_2,1}^g] \approx 0 = \left[\frac{q_{ge}}{\Delta z_1 a_R(z_1)} \right] Q_{CO_2e}^g - \left[\frac{q_{g,1}}{\Delta z_1 a_R(z_1)} \right] Q_{CO_2,1}^g + \left[\frac{LA_0}{\rho_{g0} Q_{g0}} \right] \mathfrak{R}_{CO_2,1}^g \quad (\text{A22d})$$

$$\text{Metano} \quad \epsilon \frac{d}{dt} [\epsilon Q_{CH_4,1}^g] \approx 0 = \left[\frac{q_{ge}}{\Delta z_1 a_R(z_1)} \right] Q_{CH_4e}^g - \left[\frac{q_{g,1}}{\Delta z_1 a_R(z_1)} \right] Q_{CH_4,1}^g + \left[\frac{LA_0}{\rho_{g0} Q_{g0}} \right] \mathfrak{R}_{CH_4,1}^g \quad (\text{A22e})$$

$$\text{Agua} \quad \epsilon \frac{d}{dt} [\epsilon Q_{H_2O,1}^g] \approx 0 = \left[\frac{q_{ge}}{\Delta z_1 a_R(z_1)} \right] Q_{H_2Oe}^g - \left[\frac{q_{g,1}}{\Delta z_1 a_R(z_1)} \right] Q_{H_2O,1}^g + \left[\frac{LA_0}{\rho_{g0} Q_{g0}} \right] \mathfrak{R}_{H_2O,1}^g \quad (\text{A22f})$$

Balance de energía

Empleando la discretización del balance de masa previamente calculado en el balance de energía (apéndice A3), se factorizan los términos de temperaturas de ambas fases al considerar una sola temperatura (figura A3).

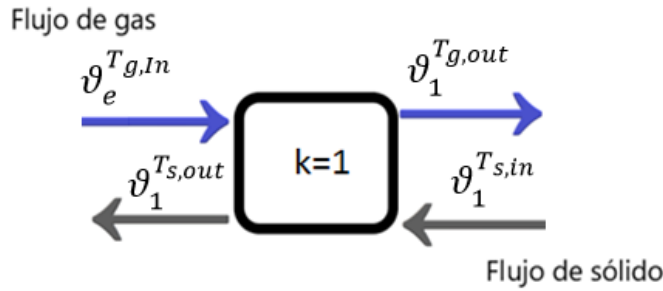


Figura A3. Esquema de discretización para el nodo $k=1$ en el balance de calor del flujo sólido y gaseoso

$$\begin{aligned} \frac{d\tau_1}{dt} = & \vartheta_e^{T_{g,In}} \tau_e - \vartheta_1^{T_{g,out}} \tau_1 + \vartheta_1^{T_{s,in}} \tau_2 - \vartheta_1^{T_{s,out}} \tau_1 \\ & + \left[\frac{1}{\varphi_{T,k}} \right] \left\{ -St_p \eta_p L a_p (\tau_1 - \tau_p) + \left[\frac{LA_0}{\rho_c^\circ Q_{s0}} \right] \sum_{R=1}^{nR} \Delta_R (\tau_1) R_{R,1} \right\} \end{aligned} \quad (\text{A23})$$

Donde:

$$\vartheta_e^{T_{g,In}} = \left(\frac{1}{\varphi_{T,k}} \right) \left[K_{MH} \left(\frac{q_{ge} Q_{ge} (\tau_e) \zeta_{p_e}^g (\tau_{ge})}{a_R(z_1) \Delta z_1} \right) \right]$$

$$\vartheta_1^{T_{g,out}} = \left(\frac{1}{\varphi_{T,k}} \right) \left\{ \left[K_{MH} \left(\frac{q_{ge} Q_{ge} (\tau_e) \zeta_{p_e}^g (\tau_{ge})}{a_R(z_1) \Delta z_1} \right) \right] + \left[\frac{1}{Pe_T} \right] \left[\frac{\kappa_1(\tau_1)}{\Delta z_1 \Delta z_2} \right] \right\}$$

$$\vartheta_1^{T_{s,in}} = \left(\frac{1}{\varphi_{T,k}} \right) \left\{ \left[\frac{q_{s,2} Q_{c,2}^s \zeta_{p_c}^s}{(1-\epsilon) a_R(z_2) \Delta z_2} \right] + \left[\frac{q_{s,2} \phi Q_{a,2}^s \zeta_{p_a}^s}{(1-\epsilon) a_R(z_2) \Delta z_2} \right] + \left[\frac{1}{Pe_T} \right] \left[\frac{\kappa_1(\tau_1)}{\Delta z_1 \Delta z_2} \right] \right\}$$

$$\vartheta_1^{T_{s,out}} = \left(\frac{1}{\varphi_{T,k}} \right) \left\{ \left[\frac{q_{s,2} Q_{c,2}^s \zeta_{p_c}^s}{(1-\epsilon) a_R(z_2) \Delta z_2} \right] + \left[\frac{q_{s,2} \phi Q_{a,2}^s \zeta_{p_a}^s}{(1-\epsilon) a_R(z_2) \Delta z_2} \right] \right\}$$

$$\varphi_{T,k} = [Q_{c,k}^s \zeta_{p_c}^s + \phi Q_{a,k}^s \zeta_{p_a}^s]$$

Para los nodos de $k=2, 3, \dots, N-1$, que corresponden a los RCTA internos del reactor (lejos de la condición de frontera). En la figura A4, se muestran los flujos de entrada y salida de cada nodo. Posteriormente se muestran los balances de masa y energía para cada nodo de forma general.

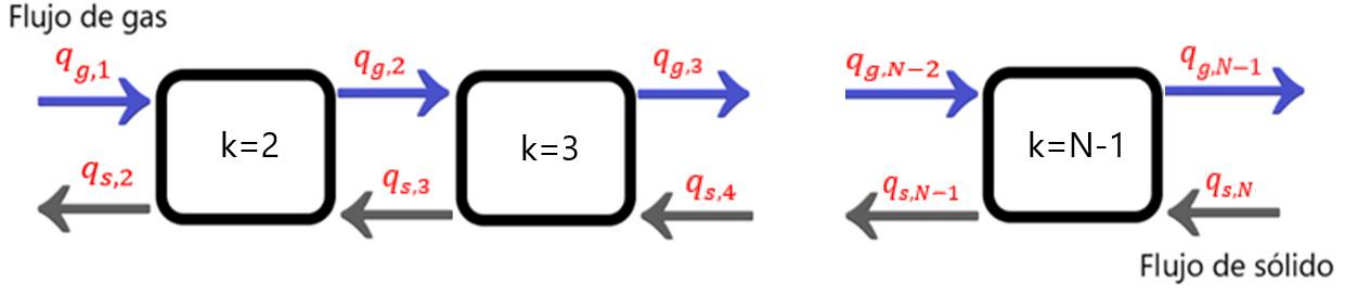


Figura A4. Esquema de discretización de los nodos $k=2,3\dots N-1$ con los flujos de sólido y gas

Balances de masa globales

$$\text{Fase sólida} \quad \frac{d}{dt} [Q_s] = \left[\frac{q_{s,k+1}}{(1-\varepsilon)\Delta z_{k+1}a_R(z_{k+1})} \right] q_{s,k+1} - \left[\frac{q_{s,k}}{(1-\varepsilon)\Delta z_{k+1}a_R(z_{k+1})} \right] q_{s,k} - \left[\frac{LA_0}{\rho_C Q_{S0}} \right] \mathfrak{R}_{s,k} \quad (\text{A24a})$$

$$\text{Fase gaseosa} \quad \varepsilon \frac{d}{dt} [\varepsilon Q_{g,k}(\tau_{g,k})] \approx 0 \approx \left[\frac{q_{g,k-1}}{\Delta z_k a_R(z_{k-1})} \right] q_{g,k-1} - \left[\frac{q_{g,k}}{\Delta z_k a_R(z_k)} \right] q_{g,k} + \left[\frac{LA_0}{\rho_{g0} Q_{g0}} \right] \mathfrak{R}_{g,k} \quad (\text{A24b})$$

Balances de masa para el carbón en fase sólida

$$\text{Carbón} \quad \frac{d}{dt} [Q_{C,k}^s] = \left[\frac{q_{s,k+1}}{(1-\varepsilon)\Delta z_{k+1}a_R(z_{k+1})} \right] Q_{C,k+1}^s - \left[\frac{q_{s,k}}{(1-\varepsilon)\Delta z_k a_R(z_k)} \right] Q_{C,k}^s - \left[\frac{LA_0}{\rho_C Q_{S0}} \right] \mathfrak{R}_{s,k} \quad (\text{A25a})$$

$$\text{Ceniza} \quad \frac{d}{dt} [Q_{a,k}^s] = \left[\frac{q_{s,k+1}}{(1-\varepsilon)\Delta z_{k+1}a_R(z_{k+1})} \right] Q_{a,k+1}^s - \left[\frac{q_{s,k}}{(1-\varepsilon)\Delta z_k a_R(z_k)} \right] Q_{a,k}^s \quad (\text{A25b})$$

Balances de masa para los componentes en fase gaseosa

$$\text{Oxígeno} \quad \varepsilon \frac{d}{dt} [\varepsilon Q_{O_2,k}^g] \approx 0 \approx \left[\frac{q_{g,k-1}}{\Delta z_k a_R(z_{k-1})} \right] Q_{O_2,k-1}^g - \left[\frac{q_{g,k}}{\Delta z_k a_R(z_k)} \right] Q_{O_2,k}^g - \left[\frac{LA_0}{\rho_{g0} Q_{g0}} \right] \mathfrak{R}_{O_2,k}^g \quad (\text{A26a})$$

$$\text{Hidrógeno} \quad \varepsilon \frac{d}{dt} [\varepsilon Q_{H_2,k}^g] \approx 0 \approx \left[\frac{q_{g,k-1}}{\Delta z_k a_R(z_{k-1})} \right] Q_{H_2,k-1}^g - \left[\frac{q_{g,k}}{\Delta z_k a_R(z_k)} \right] Q_{H_2,k}^g + \left[\frac{LA_0}{\rho_{g0} Q_{g0}} \right] \mathfrak{R}_{H_2,k}^g \quad (\text{A26b})$$

$$\text{Monóxido de carbono} \quad \varepsilon \frac{d}{dt} [\varepsilon Q_{CO,k}^g] \approx 0 \approx \left[\frac{q_{g,k-1}}{\Delta z_k a_R(z_{k-1})} \right] Q_{CO,k-1}^g - \left[\frac{q_{g,k}}{\Delta z_k a_R(z_k)} \right] Q_{CO,k}^g + \left[\frac{LA_0}{\rho_{g0} Q_{g0}} \right] \mathfrak{R}_{CO,k}^g \quad (\text{A26c})$$

$$\text{Dióxido de carbono} \quad \varepsilon \frac{d}{dt} [\varepsilon Q_{CO_2,k}^g] \approx 0 \approx \left[\frac{q_{g,k-1}}{\Delta z_k a_R(z_{k-1})} \right] Q_{CO_2,k-1}^g - \left[\frac{q_{g,k}}{\Delta z_k a_R(z_k)} \right] Q_{CO_2,k}^g + \left[\frac{LA_0}{\rho_{g0} Q_{g0}} \right] \mathfrak{R}_{CO_2,k}^g \quad (\text{A26d})$$

$$\text{Metano} \quad \varepsilon \frac{d}{dt} [\varepsilon Q_{CH_4,k}^g] \approx 0 \approx \left[\frac{q_{g,k-1}}{\Delta z_k a_R(z_{k-1})} \right] Q_{CH_4,k-1}^g - \left[\frac{q_{g,k}}{\Delta z_k a_R(z_k)} \right] Q_{CH_4,k}^g + \left[\frac{LA_0}{\rho_{g0} Q_{g0}} \right] \mathfrak{R}_{CH_4,k}^g \quad (\text{A26e})$$

$$\text{Agua} \quad \varepsilon \frac{d}{dt} [\varepsilon Q_{H_2O,k}^g] \approx 0 \approx \left[\frac{q_{g,k-1}}{\Delta z_k a_R(z_{k-1})} \right] Q_{H_2O,k-1}^g - \left[\frac{q_{g,k}}{\Delta z_k a_R(z_k)} \right] Q_{H_2O,k}^g + \left[\frac{LA_0}{\rho_{g0} Q_{g0}} \right] \mathfrak{R}_{H_2O,k}^g \quad (\text{A26f})$$

Balace de energía

Empleando la discretización del balance de masa (apéndice A3), se factorizan los términos de temperaturas. Para los nodos internos ($k=2, 3, \dots, N-1$)

$$\begin{aligned} \frac{d\tau_k}{dt} = & \vartheta_k^{Tg,in} \tau_{k-1} - \vartheta_k^{Tg,out} \tau_k + \vartheta_k^{Ts,in} \tau_{k+1} - \vartheta_k^{Ts,out} \tau_k \\ & + \left[\frac{1}{\varphi_{T,k}} \right] \left\{ -St_p h_{p,k}(\tau_k) L a_{p,k}(\tau_k - \tau_p) + \left[\frac{LA_0}{\rho_C Q_{s0}} \right] \sum_{R=1}^{nR} \Delta_R(\tau_k) R_{R,k} \right\} \end{aligned} \quad (A27)$$

Donde:

$$\begin{aligned} \vartheta_k^{Tg,in}: &= \left(\frac{1}{\varphi_{T,k}} \right) \left\{ \left[\frac{K_{MH} q_{g,k-1} \sum_{j=1}^{ng} \varrho_{j,k-1}^g \varsigma_{p_j}^g}{a_R(z_k) \Delta z_k} \right] + \left[\frac{1}{Pe_T} \right] \left[\frac{\kappa_{k-1}(\tau_{k-1})}{\Delta z_k \Delta z_k} \right] \right\} \\ \vartheta_k^{Tg,out}: &= \left(\frac{1}{\varphi_{T,k}} \right) \left\{ \left[\frac{K_{MH} q_{g,k} \sum_{j=1}^{ng} \varrho_{j,k}^g \varsigma_{p_j}^g(\tau)}{a_R(z_k) \Delta z_k} \right] + \left[\frac{1}{Pe_T} \right] \left[\frac{\kappa_k(\tau_k)}{\Delta z_k \Delta z_{k+1}} \right] \right\} \\ \vartheta_k^{Ts,in}: &= \left(\frac{1}{\varphi_{T,k}} \right) \left\{ \left[\frac{q_{s,k+1} \varrho_{C,k+1}^s \varsigma_{p_C}^s}{(1-\varepsilon) a_R(z_k) \Delta z_{k+1}} \right] + \left[\frac{q_{s,k+1} \phi \varrho_{a,k+1}^s \varsigma_{p_a}^s}{(1-\varepsilon) a_R(z_{k+1}) \Delta z_{k+1}} \right] + \left[\frac{1}{Pe_T} \right] \left[\frac{\kappa_k(\tau_k)}{\Delta z_k \Delta z_{k+1}} \right] \right\} \\ \vartheta_k^{Ts,out}: &= \left(\frac{1}{\varphi_{T,k}} \right) \left\{ \left[\frac{q_{s,k+1} \varrho_{C,k+1}^s \varsigma_{p_C}^s}{(1-\varepsilon) a_R(z_{k+1}) \Delta z_{k+1}} \right] + \left[\frac{q_{s,k} \phi \varrho_{a,k}^s \varsigma_{p_a}^s}{(1-\varepsilon) a_R(z_{k+1}) \Delta z_{k+1}} \right] + \left[\frac{1}{Pe_T} \right] \left[\frac{\kappa_{k-1}(\tau_{k-1})}{\Delta z_k \Delta z_k} \right] \right\} \end{aligned}$$

$$\varphi_{T,k} := [\varrho_{C,k}^s \varsigma_{p_C}^s + \phi \varrho_{a,k}^s \varsigma_{p_a}^s]$$

Para el nodo $k=N$ que corresponde al último RCTA cercano a la frontera final ($z=1$), En la figura A5 se muestran los flujos del sólido y del gas a la entrada y salida del nodo.

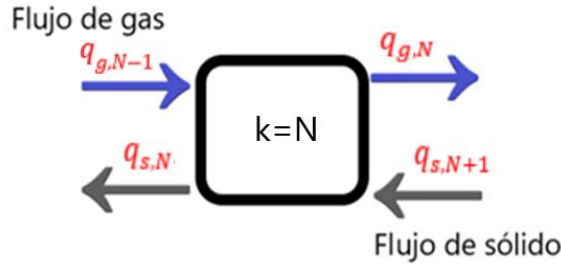


Figura A5. Esquema de discretización para el nodo $k=N$, con los flujos de sólido y gas.

Balances de masa globales

$$\text{Fase sólida} \quad \frac{d}{dt} [Q_{s0}] = \left[\frac{q_{s,N+1}}{(1-\varepsilon) \Delta z_N a_R(z_N)} \right] q_{s,N+1} - \left[\frac{q_{s,N}}{(1-\varepsilon) \Delta z_N a_R(z_N)} \right] q_{s,N} - \left[\frac{LA_0}{\rho_C Q_{s0}} \right] \mathfrak{R}_{s,N} \quad (A28a)$$

$$\text{Fase gaseosa} \quad \varepsilon \frac{d}{dt} [\varepsilon Q_{g,N}(\tau_{g,N})] \approx 0 \approx \left[\frac{q_{g,N-1}}{\Delta z_N a_R(z_N)} \right] q_{g,N-1} - \left[\frac{q_{g,N}}{\Delta z_1 a_R(z_1)} \right] q_{g,N} + \left[\frac{LA_0}{\rho_{g0} Q_{g0}} \right] \mathfrak{R}_{g,N} \quad (A28b)$$

Balances de masa para los componentes en la fase sólida

$$\text{Carbón} \quad \frac{d}{dt} [Q_{C,N}^s] = \left[\frac{q_{s,N-1}}{(1-\varepsilon) \Delta z_N a_R(z_N)} \right] \varrho_{C,N+1}^s - \left[\frac{q_{s,N}}{(1-\varepsilon) \Delta z_2 a_R(z_2)} \right] \varrho_{C,N}^s - \left[\frac{LA_0}{\rho_C Q_{s0}} \right] \mathfrak{R}_{s,N} \quad (A29a)$$

$$\text{Ceniza} \quad \frac{d}{dt} [Q_{a,N}^S] = \left[\frac{q_{s,N-1}}{(1-\varepsilon)\Delta z_N a_R(z_N)} \right] Q_{a,N+1}^S - \left[\frac{q_{s,N}}{(1-\varepsilon)\Delta z_2 a_R(z_2)} \right] Q_{a,N}^S \quad (\text{A29b})$$

Balances de masa para los componentes en fase gaseosa

$$\text{Oxígeno} \quad \varepsilon \frac{d}{dt} [\varepsilon Q_{O_2,N}^g] \approx 0 \approx \left[\frac{q_{g,N-1}}{\Delta z_{N-1} a_R(z_{N-1})} \right] Q_{O_2,N-1}^g - \left[\frac{q_{g,N}}{\Delta z_N a_R(z_N)} \right] Q_{O_2,N}^g - \left[\frac{LA_0}{\rho_{g0} Q_{g0}} \right] \mathfrak{R}_{O_2,N}^g \quad (\text{A30a})$$

$$\text{Hidrógeno} \quad \varepsilon \frac{d}{dt} [\varepsilon Q_{H_2,N}^g] \approx 0 \approx \left[\frac{q_{g,N-1}}{\Delta z_{N-1} a_R(z_{N-1})} \right] Q_{H_2,N-1}^g - \left[\frac{q_{g,N}}{\Delta z_N a_R(z_N)} \right] Q_{H_2,N}^g + \left[\frac{LA_0}{\rho_{g0} Q_{g0}} \right] \mathfrak{R}_{H_2,N}^g \quad (\text{A30b})$$

$$\text{Monóxido de carbono} \quad \varepsilon \frac{d}{dt} [\varepsilon Q_{CO,N}^g] \approx 0 \approx \left[\frac{q_{g,N-1}}{\Delta z_{N-1} a_R(z_{N-1})} \right] Q_{CO,N-1}^g - \left[\frac{q_{g,N}}{\Delta z_N a_R(z_N)} \right] Q_{CO,N}^g + \left[\frac{LA_0}{\rho_{g0} Q_{g0}} \right] \mathfrak{R}_{CO,N}^g \quad (\text{A30c})$$

$$\text{Dióxido de carbono} \quad \varepsilon \frac{d}{dt} [\varepsilon Q_{CO_2,N}^g] \approx 0 \approx \left[\frac{q_{g,N-1}}{\Delta z_{N-1} a_R(z_{N-1})} \right] Q_{CO_2,N-1}^g - \left[\frac{q_{g,N}}{\Delta z_N a_R(z_N)} \right] Q_{CO_2,N}^g + \left[\frac{LA_0}{\rho_{g0} Q_{g0}} \right] \mathfrak{R}_{CO_2,N}^g \quad (\text{A30d})$$

$$\text{Metano} \quad \varepsilon \frac{d}{dt} [\varepsilon Q_{CH_4,N}^g] \approx 0 \approx \left[\frac{q_{g,N-1}}{\Delta z_{N-1} a_R(z_{N-1})} \right] Q_{CH_4,N-1}^g - \left[\frac{q_{g,N}}{\Delta z_N a_R(z_N)} \right] Q_{CH_4,N}^g + \left[\frac{LA_0}{\rho_{g0} Q_{g0}} \right] \mathfrak{R}_{CH_4,N}^g \quad (\text{A30e})$$

$$\text{Agua} \quad \varepsilon \frac{d}{dt} [\varepsilon Q_{H_2O,N}^g] \approx 0 \approx \left[\frac{q_{g,N-1}}{\Delta z_{N-1} a_R(z_{N-1})} \right] Q_{H_2O,N-1}^g - \left[\frac{q_{g,N}}{\Delta z_N a_R(z_N)} \right] Q_{H_2O,N}^g + \left[\frac{LA_0}{\rho_{g0} Q_{g0}} \right] \mathfrak{R}_{H_2O,N}^g \quad (\text{A30f})$$

Balance de energía

Empleando la discretización del balance de masa (apéndice A3), se factorizan los términos de temperaturas.

$$\begin{aligned} \frac{d\tau_N}{dt} = & \vartheta_N^{Tg,in} \tau_{N-1} - \vartheta_N^{Tg,out} \tau_N + \vartheta_N^{Ts,in2} \tau_{N+1} + \vartheta_N^{Ts,in1} \tau_{se} - \vartheta_N^{Ts,out} \tau_N \\ & + \left[\frac{1}{\varphi_{T,N}} \right] \left\{ St_{rg} \eta_{rg}(\tau_{N+1}) L a_{rg}(\tau_{N+1} - \tau_{gs}) - St_p \eta_p(\tau_{N+1}) L a_p(\tau_N - \tau_p) \right. \\ & \left. + \left[\frac{LA_0}{\rho_c Q_{s0}} \right] \sum_{R=1}^{nR} \Delta_R(\tau_N) R_{R,N} \right\} \end{aligned} \quad (\text{A31})$$

Donde:

$$\vartheta_e^{Tg,in} = \left(\frac{1}{\varphi_{T,N}} \right) \left\{ \left[\frac{K_{MH} q_{g,N-1} \sum_{j=1}^{ng} Q_{j,N-1}^g \zeta_{pj}^g}{\Delta z_N a_R(z_N)} \right] + \left[\frac{1}{Pe_T} \right] \left[\frac{\kappa_{N-1}(\tau_{N-1})}{\Delta z_N \Delta z_N} \right] \right\}$$

$$\vartheta_1^{Tg,out} = \left(\frac{1}{\varphi_{T,N}} \right) \left\{ \left[\frac{K_{MH} q_{g,N} \sum_{j=1}^{ng} Q_{j,N}^g \zeta_{pj}^g(\tau)}{a_R(z_N) \Delta z_N} \right] + \left[\frac{1}{Pe_T} \right] \left[\frac{\kappa_N(\tau_N)}{\Delta z_N \Delta z_{N+1}} - \frac{\kappa_{N+1}(\tau_{N+1})}{\Delta z_{N+1} \Delta z_{N+1}} \right] \right\}$$

$$\vartheta_1^{Ts,in1} = \left[\frac{1}{\varphi_{T,N}} \right] \left\{ \left[\frac{q_{se} Q_{se} \zeta_{pse}^S}{(1-\varepsilon) a_R(z_{N+1}) \Delta z_{N+1}} \right] + \left[\frac{q_{se} \phi Q_{ae} \zeta_{pae}^S}{(1-\varepsilon) a_R(z_{N+1}) \Delta z_{N+1}} \right] \right\}$$

$$\vartheta_1^{Ts,in2} = \left(\frac{1}{\varphi_{T,k} Pe_T} \right) \left[\frac{\kappa_N(\tau_N)}{\Delta z_N \Delta z_{N+1}} - \frac{\kappa_{N+1}(\tau_{N+1})}{\Delta z_{N+1} \Delta z_{N+1}} \right]$$

$$\vartheta_1^{Ts,out} = \left[\frac{1}{\varphi_{T,N}} \right] \left\{ \left[\frac{q_{se} Q_{se} \zeta_{pse}^S}{(1-\varepsilon) a_R(z_{N+1}) \Delta z_{N+1}} \right] + \left[\frac{q_{s,k} \phi Q_{a,k}^S \zeta_{pa}^S}{(1-\varepsilon) a_R(z_{k+1}) \Delta z_{k+1}} \right] + \left[\frac{1}{Pe_T} \right] \left[\frac{\kappa_{N-1}(\tau_{N-1})}{\Delta z_N \Delta z_N} \right] \right\}$$

$$\varphi_{T,N} = [q_{C,N}^S \zeta_{p_C}^S + \phi q_{a,N}^S \zeta_{p_a}^S]$$

Se toma como salida del RT al nodo $k=N+1$, siendo un separador en la condición de frontera ($z=1$), como se muestra en la figura A6 y los balances de masa y energía para la fase sólida y gaseosa

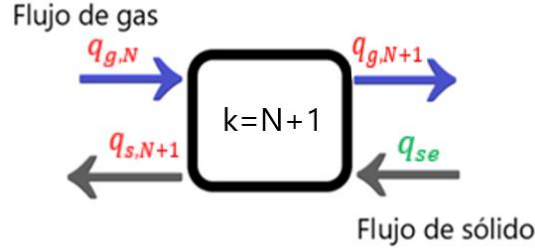


Figura A6. Esquema de discretización para el nodo $k=N+1$, con los flujos de sólido y gas

Balances de masa globales

$$\text{Fase sólida} \quad [q_{s,N+1} q_{s,N+1}] = [q_{se} q_{se}] \quad (\text{A32a})$$

Fase gaseosa

$$\epsilon \frac{d}{dt} [\epsilon q_{g,N+1} (\tau_{g,N+1})] \approx 0 \approx \left[\frac{q_{g,N}}{\Delta z_N a_R(z_N)} \right] q_{g,N} - \left[\frac{q_{g,N+1}}{\Delta z_{N+1} a_R(z_{N+1})} \right] q_{g,N+1} + \left[\frac{LA_0}{\rho_{g0} Q_{S0}} \right] \mathfrak{R}_{g,N+1} \quad (\text{A32b})$$

Balances de masa para los componentes en fase gaseosa

Oxígeno

$$\epsilon \frac{d}{dt} [\epsilon q_{O_2,N+1}^g] \approx 0 \approx \left[\frac{q_{g,N}}{\Delta z_N a_R(z_N)} \right] q_{O_2,N}^g - \left[\frac{q_{g,N+1}}{\Delta z_{N+1} a_R(z_{N+1})} \right] q_{O_2,N+1}^g - \left[\frac{LA_0}{\rho_{g0} Q_{g0}} \right] \mathfrak{R}_{O_2,N+1}^g \quad (\text{A33a})$$

Hidrógeno

$$\epsilon \frac{d}{dt} [\epsilon q_{H_2,N+1}^g] \approx 0 \approx \left[\frac{q_{g,N}}{\Delta z_N a_R(z_N)} \right] q_{H_2,N}^g - \left[\frac{q_{g,N+1}}{\Delta z_{N+1} a_R(z_{N+1})} \right] q_{H_2,N+1}^g + \left[\frac{LA_0}{\rho_{g0} Q_{g0}} \right] \mathfrak{R}_{H_2,N+1}^g \quad (\text{A33b})$$

Monóxido de carbono

$$\epsilon \frac{d}{dt} [\epsilon q_{CO,N+1}^g] \approx 0 \approx \left[\frac{q_{g,N}}{\Delta z_N a_R(z_N)} \right] q_{CO,N}^g - \left[\frac{q_{g,N+1}}{\Delta z_{N+1} a_R(z_{N+1})} \right] q_{CO,N+1}^g + \left[\frac{LA_0}{\rho_{g0} Q_{g0}} \right] \mathfrak{R}_{CO,N+1}^g \quad (\text{A33c})$$

Dióxido de carbono

$$\epsilon \frac{d}{dt} [\epsilon q_{CO_2,N+1}^g] \approx 0 \approx \left[\frac{q_{g,N}}{\Delta z_N a_R(z_N)} \right] q_{CO_2,N}^g - \left[\frac{q_{g,N+1}}{\Delta z_{N+1} a_R(z_{N+1})} \right] q_{CO_2,N+1}^g + \left[\frac{LA_0}{\rho_{g0} Q_{g0}} \right] \mathfrak{R}_{CO_2,N+1}^g \quad (\text{A33d})$$

Metano

$$\epsilon \frac{d}{dt} [\epsilon q_{CH_4,N+1}^g] \approx 0 \approx \left[\frac{q_{g,N}}{\Delta z_N a_R(z_N)} \right] q_{CH_4,N}^g - \left[\frac{q_{g,N+1}}{\Delta z_{N+1} a_R(z_{N+1})} \right] q_{CH_4,N+1}^g + \left[\frac{LA_0}{\rho_{g0} Q_{g0}} \right] \mathfrak{R}_{CH_4,N+1}^g \quad (\text{A33e})$$

$$\epsilon \frac{d}{dt} [\epsilon q_{H_2O,N+1}^g] \approx 0 \approx \left[\frac{q_{g,N}}{\Delta z_N a_R(z_N)} \right] q_{H_2O,N}^g - \left[\frac{q_{g,N+1}}{\Delta z_{N+1} a_R(z_{N+1})} \right] q_{H_2O,N+1}^g + \left[\frac{LA_0}{\rho_{g0} Q_{g0}} \right] \mathfrak{R}_{H_2O,N+1}^g \quad (\text{A33f})$$

Balance de energía

$$\begin{aligned} & - \left[\left(\frac{q_{se} q_{se} \zeta_{p_{se}}^S}{a_R(z)} \right) \tau_{se} \right] \\ & = - \left[\frac{\kappa_{N+1} (\tau_{N+1})}{Pe_T \Delta z_{N+1}} \right] [\tau_{N+1} - \tau_N] - \left[\left(\frac{q_{s,N+1} q_{s,N+1} \zeta_{p_{s,N+1}}^S}{a_R(z_0) (1 - \epsilon)} \right) \tau_{N+1} \right] - St_{rg} h_{rg} L a_{rg} (\tau_{N+1} - \tau_{gs}) \end{aligned} \quad (\text{A34})$$

A3 Discretización del balance de energía para los RCTA internos y cercanos a las fronteras del RCGc

Se discretiza el balance de energía previamente adimensionalizado (ecuación A14)

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left[\left(\epsilon K_{MH} \epsilon \sum_{j=1}^{ng} q_j^g \varsigma_{p_j}^g(\tau) + (q_C^s \varsigma_{p_C}^s + \phi q_a^s \varsigma_{p_a}^s) \right) \tau \right] \\ &= - \frac{\partial}{\partial z} \left[\left(\frac{K_{MH} q_g \sum_{j=1}^{ng} q_j^g \varsigma_{p_j}^g(\tau)}{a_R} - \frac{q_s (q_C^s \varsigma_{p_C}^s + \phi q_a^s \varsigma_{p_a}^s)}{(1-\epsilon)a_R} \right) \tau \right] + \left[\frac{1}{Pe_T} \right] \frac{\partial}{\partial z} \left[\kappa(\tau) \frac{\partial \tau}{\partial z} \right] \\ & - St_p \eta_p L a_p (\tau - \tau_p) + \left[\frac{LA_0}{\rho_C^{\circ} Q_{s0} T_0 C p_0} \right] \mathbb{Q}_r^T \end{aligned} \quad (A35)$$

Donde: $j = O_2, H_2, CO, CO_2, CH_4, H_2O$

$$\mathbb{Q}_r^T = \Delta H_C^{\circ} R_C - \Delta H_{GCO_2}^{\circ} R_{GCO_2} + \Delta H_{GH_2}^{\circ} R_{GH_2} - \Delta H_{GH_2O}^{\circ} R_{GH_2O}$$

$$Pe_T = Pe_g + Pe_s; \quad St_p = St_{pg} + St_{ps}; \quad \eta_p = \eta_{pg} + \eta_{ps}$$

Se comienza con la discretización de los términos convectivos y dispersivo de transporte, como se muestra en la figura A7 y se elimina el término de acumulación de la fase gaseosa debido a que está en estado cuasi-estacionario y se separa el balance convectivo de sólido en sus respectivos componentes (C y a).

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left[\left(\epsilon K_{MH} \epsilon \sum_{j=1}^{ng} q_{j,k}^g \varsigma_{p_j}^g(\tau) + (q_C^s \varsigma_{p_C}^s + \phi q_a^s \varsigma_{p_a}^s) \right) \tau_k \right] \\ &= \left[\left(\frac{K_{MH} q_{g,k-1} \sum_{j=1}^{ng} q_{j,k-1}^g \varsigma_{p_j}^g(\tau)}{a_R(z_k) \Delta z_k} \right) \tau_{k-1} \right] - \left[\left(\frac{K_{MH} q_{g,k} \sum_{j=1}^{ng} q_{j,k}^g \varsigma_{p_j}^g(\tau)}{a_R(z_k) \Delta z_k} \right) \tau_k \right] \\ &+ \left[\left(\frac{q_{s,k+1} q_C^s \varsigma_{p_C}^s}{(1-\epsilon)a_R(z_{k+1}) \Delta z_{k+1}} \right) \tau_{k+1} \right] - \left[\left(\frac{q_{s,k} q_C^s \varsigma_{p_C}^s}{(1-\epsilon)a_R(z_k) \Delta z_k} \right) \tau_k \right] \\ &+ \left[\left(\frac{q_{s,k+1} \phi q_a^s \varsigma_{p_a}^s}{(1-\epsilon)a_R(z_{k+1}) \Delta z_{k+1}} \right) \tau_{k+1} \right] - \left[\left(\frac{q_{s,k} \phi q_a^s \varsigma_{p_a}^s}{(1-\epsilon)a_R(z_k) \Delta z_k} \right) \tau_k \right] + \left[\frac{1}{Pe_T} \right] \left[\frac{\kappa_k(\tau_k) \tau_{k+1} - \tau_k}{\Delta z_k} \right] \\ &- \left[\frac{1}{Pe_T} \right] \left[\frac{\kappa_{k-1}(\tau_{k-1}) \tau_k - \tau_{k-1}}{\Delta z_k} \right] - St_p \eta_p(\tau) L a_p (\tau_k - \tau_p) + \left[\frac{LA_0}{\rho_C^{\circ} Q_{s0} T_0 C p_0} \right] \mathbb{Q}_{r,k}^T \end{aligned} \quad (A37)$$

Donde el término difusivo se realiza una discretización central (un paso hacia adelante y uno hacia atrás)

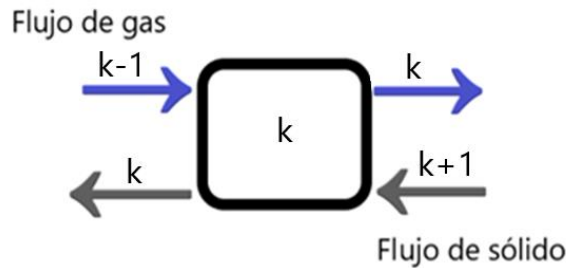


Figura A7. Esquema de discretización para el balance de calor en el nodo k, con los flujos de sólido y gas

Desarrollando la derivada temporal de la ecuación A37 empleando la regla del producto transformando la derivada parcial temporal a derivada total.

$$\begin{aligned}
& \frac{d\tau_k}{dt} [\rho_{C,k}^s \varsigma_{p_c}^s + \phi \rho_{a,k}^s \varsigma_{p_a}^s] + \left[\left(\varsigma_{p_c}^s \frac{d\rho_C^s}{dt} + \phi \varsigma_{p_a}^s \frac{d\rho_a^s}{dt} \right) \tau_k \right] \\
&= [\rho_{C,k}^s \varsigma_{p_c}^s + \phi \rho_{a,k}^s \varsigma_{p_a}^s] \frac{d\tau_k}{dt} + \left[\frac{d\rho_C^s}{dt} \varsigma_{p_c}^s \tau_k \right] + \left[\frac{d\rho_a^s}{dt} \phi \varsigma_{p_a}^s \tau_k \right] \\
&= \left[\left(\frac{K_{MH} q_{g,k-1} \sum_{j=1}^{n_g} \rho_{j,k-1}^g \varsigma_{p_j}^g(\tau)}{a_R(z_k) \Delta z_k} \right) \tau_{k-1} \right] - \left[\left(\frac{K_{MH} q_{g,k} \sum_{j=1}^{n_g} \rho_{j,k}^g \varsigma_{p_j}^g(\tau)}{a_R(z_k) \Delta z_k} \right) \tau_k \right] \\
&+ \left[\left(\frac{q_{s,k+1} \rho_{C,k+1}^s \varsigma_{p_c}^s}{(1-\varepsilon) a_R(z_{k+1}) \Delta z_{k+1}} \right) \tau_{k+1} \right] - \left[\left(\frac{q_{s,k} \rho_{C,k}^s \varsigma_{p_c}^s}{(1-\varepsilon) a_R(z_k) \Delta z_k} \right) \tau_k \right] \\
&+ \left[\left(\frac{q_{s,k+1} \phi \rho_{a,k+1}^s \varsigma_{p_a}^s}{(1-\varepsilon) a_R(z_{k+1}) \Delta z_{k+1}} \right) \tau_{k+1} \right] - \left[\left(\frac{q_{s,k} \phi \rho_{a,k}^s \varsigma_{p_a}^s}{(1-\varepsilon) a_R(z_k) \Delta z_k} \right) \tau_k \right] + \left[\frac{1}{Pe_T} \right] \left[\frac{\kappa_k(\tau_k) \tau_{k+1} - \tau_k}{\Delta z_k} \right] \\
&- \left[\frac{1}{Pe_T} \right] \left[\frac{\kappa_{k-1}(\tau_{k-1}) \tau_k - \tau_{k-1}}{\Delta z_k} \right] - St_p \eta_p(\tau) L a_p(\tau_k - \tau_p) + \left[\frac{LA_0}{\rho_C^s Q_{s0} T_0 C p_0} \right] \mathbb{Q}_{r,k}^T
\end{aligned} \tag{A38}$$

Sustituyendo el balance de masa adimensional del carbón (ecuación A25a) y de ceniza (ecuación A25b), ambos presentes en la fase sólida, en la derivada total temporal evaluada en τ_k .

$$\begin{aligned}
& [\rho_{C,k}^s \varsigma_{p_c}^s + \phi \rho_{a,k}^s \varsigma_{p_a}^s] \frac{d\tau_k}{dt} \\
&= - \left[\left(\frac{q_{s,k+1} \rho_{C,k+1}^s \varsigma_{p_c}^s}{(1-\varepsilon) \Delta z_{k+1} a_R(z_{k+1})} \right) \tau_k \right] + \left[\left(\frac{q_{s,k} \rho_{C,k}^s \varsigma_{p_c}^s}{(1-\varepsilon) \Delta z_k a_R(z_k)} \right) \tau_k \right] + \left[\frac{LA_0}{\rho_C^s Q_{s0}} \right] \mathfrak{R}_{C,k} \varsigma_{p_c}^s \tau_k \\
&- \left[\left(\frac{q_{s,k+1} \phi \rho_{a,k+1}^s \varsigma_{p_a}^s}{(1-\varepsilon) \Delta z_{k+1} a_R(z_{k+1})} \right) \tau_k \right] + \left[\left(\frac{q_{s,k} \phi \rho_{a,k}^s \varsigma_{p_a}^s}{(1-\varepsilon) \Delta z_k a_R(z_k)} \right) \tau_k \right] \\
&+ \left[\left(\frac{K_{MH} q_{g,k-1} \sum_{j=1}^{n_g} \rho_{j,k-1}^g \varsigma_{p_j}^g(\tau)}{a_R(z_k) \Delta z_k} \right) \tau_{k-1} \right] - \left[\left(\frac{K_{MH} q_{g,k} \sum_{j=1}^{n_g} \rho_{j,k}^g \varsigma_{p_j}^g(\tau)}{a_R(z_k) \Delta z_k} \right) \tau_k \right] \\
&+ \left[\left(\frac{q_{s,k+1} \rho_{C,k+1}^s \varsigma_{p_c}^s}{(1-\varepsilon) a_R(z_{k+1}) \Delta z_{k+1}} \right) \tau_{k+1} \right] - \left[\left(\frac{q_{s,k} \rho_{C,k}^s \varsigma_{p_c}^s}{(1-\varepsilon) a_R(z_k) \Delta z_k} \right) \tau_k \right] + \left[\left(\frac{q_{s,k+1} \phi \rho_{a,k+1}^s \varsigma_{p_a}^s}{(1-\varepsilon) a_R(z_{k+1}) \Delta z_{k+1}} \right) \tau_{k+1} \right] \\
&- \left[\left(\frac{q_{s,k} \phi \rho_{a,k}^s \varsigma_{p_a}^s}{(1-\varepsilon) a_R(z_k) \Delta z_k} \right) \tau_k \right] + \left[\frac{1}{Pe_T} \right] \left[\frac{\kappa_k(\tau_k) \tau_{k+1} - \tau_k}{\Delta z_k} \right] - \left[\frac{1}{Pe_T} \right] \left[\frac{\kappa_{k-1}(\tau_{k-1}) \tau_k - \tau_{k-1}}{\Delta z_k} \right] \\
&- St_p \eta_p(\tau) L a_p(\tau_k - \tau_p) + \left[\frac{LA_0}{\rho_C^s Q_{s0} T_0 C p_0} \right] \mathbb{Q}_{r,k}^T
\end{aligned} \tag{A39}$$

Eliminando términos y adjuntando términos la ecuación A39 se expresa de la siguiente forma

$$\begin{aligned}
& \left[\varrho_{C,k}^s \varsigma_{p_C}^s + \phi \varrho_{a,k}^s \varsigma_{p_a}^s \right] \frac{d\tau_k}{dt} \\
&= \left[\left(\frac{K_{MH} q_{g,k-1} \sum_{j=1}^{ng} \varrho_{j,k-1}^g \varsigma_{p_j}^g(\tau)}{a_R(z_k) \Delta z_k} \right) \tau_{k-1} \right] - \left[\left(\frac{K_{MH} q_{g,k} \sum_{j=1}^{ng} \varrho_{j,k}^g \varsigma_{p_j}^g(\tau)}{a_R(z_k) \Delta z_k} \right) \tau_k \right] \\
&+ \left[\left(\frac{q_{s,k+1} \varrho_{C,k+1}^s \varsigma_{p_C}^s}{(1-\varepsilon) a_R(z_{k+1}) \Delta z_{k+1}} \right) (\tau_{k+1} - \tau_k) \right] + \left[\left(\frac{q_{s,k+1} \phi \varrho_{a,k+1}^s \varsigma_{p_a}^s}{(1-\varepsilon) a_R(z_{k+1}) \Delta z_{k+1}} \right) (\tau_{k+1} - \tau_k) \right] \\
&+ \left[\frac{1}{Pe_T} \right] \left[\frac{\kappa_k(\tau_k)}{\Delta z_k} \frac{\tau_{k+1} - \tau_k}{\Delta z_{k+1}} \right] - \left[\frac{1}{Pe_T} \right] \left[\frac{\kappa_{k-1}(\tau_{k-1})}{\Delta z_k} \frac{\tau_k - \tau_{k-1}}{\Delta z_k} \right] - St_p \eta_p(\tau) L a_p(\tau_k - \tau_p) \\
&+ \left[\frac{LA_0}{\rho_C^\circ Q_{s0} T_0 C p_0} \right] \mathbb{Q}_{r,k}^T + \left[\frac{LA_0}{\rho_C^\circ Q_{s0}} \right] \mathfrak{R}_{C,k} \varsigma_{p_C}^s \tau_k
\end{aligned} \tag{A40}$$

Desarrollando los términos de reacción de la ecuación A30

$$\begin{aligned}
& \left[\frac{LA_0}{\rho_C^\circ Q_{s0} T_0 C p_0} \right] \mathbb{Q}_{r,k}^T + \left[\frac{LA_0}{\rho_C^\circ Q_{s0}} \right] \mathfrak{R}_{C,k} \varsigma_{p_C}^s \tau_k = \left[\frac{LA_0}{\rho_C^\circ Q_{s0} T_0 C p_0} \right] \sum_{R=1}^{nR} \Delta H_R R_{R,k} + \left[\frac{LA_0}{\rho_C^\circ Q_{s0}} \right] \mathfrak{R}_{C,k} \varsigma_{p_C}^s \tau_k \\
&= \left[\frac{LA_0}{\rho_C^\circ Q_{s0}} \right] \sum_{R=1}^{nR} \Delta_R(\tau_k) R_{R,k}
\end{aligned}$$

$$\text{Donde: } \Delta_R(\tau_k) = \frac{\Delta H_R(\tau_k)}{T_0 C p_0} + \mathfrak{R}_{C,k} \varsigma_{p_C}^s \tau_k \tag{A41}$$

Por lo que, el balance de energía queda expresado de la siguiente forma:

$$\frac{d\tau_k}{dt} \varphi_{T,N} = \vartheta_k^{Tg,in} \tau_{k-1} - \vartheta_k^{Tg,out} \tau_k + \vartheta_k^{Ts,in} \tau_{k+1} - \vartheta_k^{Ts,out} \tau_k - St_p \eta_p(\tau) L a_p(\tau_k - \tau_p) + \left[\frac{LA_0}{\rho_{s0} Q_{s0}} \right] \sum_{R=1}^{nR} \Delta_R(\tau_k) R_{R,k} \tag{A42}$$

Donde: $i = C, a; j = O_2, H_2, CO, CO_2, CH_4, H_2O$

$$\begin{aligned}
\vartheta_k^{Tg,in} &= \left[\frac{K_{MH} q_{g,k-1} \sum_{j=1}^{ng} \varrho_{j,k-1}^g \varsigma_{p_j}^g}{\Delta z_k a_R(z_k)} \right] + \left[\frac{1}{Pe_T} \right] \left[\frac{\kappa_{k-1}(\tau_{k-1})}{\Delta z_k \Delta z_k} \right] \\
\vartheta_k^{Tg,out} &= \left[\frac{K_{MH} q_{g,k} \sum_{j=1}^{ng} \varrho_{j,k}^g \varsigma_{p_j}^g(\tau)}{a_R(z_k) \Delta z_k} \right] + \left[\frac{1}{Pe_T} \right] \left[\frac{\kappa_k(\tau_k)}{\Delta z_k \Delta z_{k+1}} \right] \\
\vartheta_k^{Ts,in} &= \left[\frac{q_{s,k+1} \varrho_{C,k+1}^s \varsigma_{p_C}^s}{(1-\varepsilon) a_R(z_{k+1}) \Delta z_{k+1}} \right] + \left[\frac{q_{s,k+1} \phi \varrho_{a,k+1}^s \varsigma_{p_a}^s}{(1-\varepsilon) a_R(z_{k+1}) \Delta z_{k+1}} \right] + \left[\frac{1}{Pe_T} \right] \left[\frac{\kappa_k(\tau_k)}{\Delta z_k \Delta z_{k+1}} \right] \\
\vartheta_k^{Ts,out} &= \left[\frac{q_{s,k+1} \varrho_{C,k+1}^s \varsigma_{p_C}^s}{(1-\varepsilon) a_R(z_{k+1}) \Delta z_{k+1}} \right] + \left[\frac{q_{s,k} \phi \varrho_{a,k}^s \varsigma_{p_a}^s}{(1-\varepsilon) a_R(z_{k+1}) \Delta z_{k+1}} \right] + \left[\frac{1}{Pe_T} \right] \left[\frac{\kappa_{k-1}(\tau_{k-1})}{\Delta z_k \Delta z_k} \right] \\
\varphi_{T,N} &= \left[\varrho_{C,k}^s \varsigma_{p_C}^s + \phi \varrho_{a,k}^s \varsigma_{p_a}^s \right]
\end{aligned}$$

A4 Discretización de las condiciones de frontera

Se reescriben las ecuaciones que representan las condiciones a la frontera ya adimensionalizadas.

Condiciones de frontera

A la entrada del reactor (z=0) $\left\{ \begin{array}{l} q_g q_g (\varrho_{O_2}^g, \varrho_{H_2}^g, \varrho_{CO}^g, \varrho_{CO_2}^g, \varrho_{CH_4}^g, \varrho_{H_2O}^g, \tau)(z = 0; t > 0) = \\ q_{ge} q_{ge} (\varrho_{O_2e}^g, \varrho_{H_2Oe}^g, \tau_{ge})(z = 0; t > 0) \\ K_{MH} \left[\frac{q_{ge} q_{ge} (\varrho_{O_2e}^g, \varrho_{H_2Oe}^g, \tau_{ge}) \varsigma_{pe}^g}{a_R} \right] \tau_{ge} \\ = - \left[\frac{1}{Pe_T} \right] \kappa(\tau) \frac{d\tau}{dz} + \left[\frac{K_{MH} q_g q_g (\varrho_{O_2}^g, \varrho_{H_2}^g, \varrho_{CO}^g, \varrho_{CO_2}^g, \varrho_{CH_4}^g, \varrho_{H_2O}^g, \tau) \varsigma_{pg}}{a_R} \right] \tau \\ + St_{re} La_{re} \eta_{re}(\tau)(\tau - \tau_{re}) \end{array} \right. \quad (A33a)$

(A33b)

A la salida del reactor (z=1) $\left\{ \begin{array}{l} q_s q_s (\varrho_c^s, \varrho_a^s)(z = 1; t > 0) = q_{se} q_{se} (\varrho_{ce}^s, \varrho_{ae}^s)(z = 1; t > 0) \\ \left[\frac{q_{se} q_{se} (\varrho_{ce}^s, \varrho_{ae}^s) \varsigma_{pe}^s}{a_R} \right] \tau_{se} = - \left[\frac{1}{Pe_T} \right] \kappa(\tau) \frac{d\tau}{dz} + \left[\frac{q_s q_s (\varrho_c^s, \varrho_a^s) \varsigma_{ps}^s}{a_R} \right] \tau + St_{gr} \eta_{gr} La_{gr} (\tau - \tau_{gs}) \end{array} \right. \quad (A33c)$

(A33d)

Condición inicial $\left\{ \begin{array}{l} t = 0: (\varrho_s, \tau_s)(z, 0) = (\varrho_{s0}, \tau_{s0})(z) \end{array} \right. \quad (A33e)$

Se procede a discretizar mediante diferencias finitas hacia adelante la condición de frontera en z=0, aplicada para el balance de energía (ecuación A33b).

$$K_{MH} \left[\frac{q_{ge} q_{ge}(\tau_e) \varsigma_{pge}^g}{a_R(z_0)} \right] \tau_{ge} = - \left[\frac{\kappa_0(\tau_0)}{Pe_T \Delta z_1} \right] (\tau_1 - \tau_0) + K_{MH} \left[\frac{q_{ge} q_{ge}(\tau_e) \varsigma_{pge}^g (c_{ge})}{a_R(z_0)} \right] \tau_0 - St_{re} \eta_{re} L a_{re} (\tau_0 - \tau_{re}) \quad (A34)$$

Remplazando las condiciones de frontera discretizadas en z=0 en el balance de energía total del 1er RCTA (ecuación A32 evaluada en k=1)

$$\begin{aligned} \frac{d\tau_1}{dt} \left[\epsilon K_{MH} \epsilon \sum_{j=1}^{ng} \varrho_{j,1}^g \varsigma_{pj}^g + (\varrho_c^s \varsigma_{pc}^s + \phi \varrho_a^s \varsigma_{pa}^s) \right] \\ = \left[\frac{K_{MH} q_{ge} q_{ge}(\tau_e) \varsigma_{pge}^g}{\Delta z_1 a_R(z_1)} \right] (\tau_{ge} - \tau_1) + \left[\frac{q_{s,2} (\varrho_c^s \varsigma_{pc}^s + \phi \varrho_a^s \varsigma_{pa}^s)}{(1 - \epsilon) \Delta z_2 a_R(z_2)} \right] (\tau_2 - \tau_1) \\ + \left[\frac{1}{Pe_T} \right] \left[\frac{\kappa_1(\tau_1)}{\Delta z_1 \Delta z_2} \right] (\tau_2 - \tau_1) - St_p \eta_p(\tau_1) L a_p (\tau_1 - \tau_p) \\ + \left[\frac{LA_0}{\rho_{s0} Q_{s0}} \right] \sum_{R=1}^{nR} \Delta_R(\tau_1) R_{R,1} - St_{re} \eta_{re} L a_{re} (\tau_0 - \tau_{re}) \end{aligned} \quad (A35)$$

Se procede a discretizar mediante diferencias finitas hacia atrás la condición de frontera en $z=1$, aplicada al balance de energía (ecuación A33d)

$$-\left[\frac{q_{se}Q_{se}\zeta_{p_{se}}^s}{a_R(z)}\right]\tau_{se} = -\left[\frac{\kappa_{N+1}(\tau_{N+1})}{Pe_T\Delta z_{N+1}}\right](\tau_{N+1} - \tau_N) - \left[\frac{q_{s,N+1}Q_{s,N+1}\zeta_{p_s}^s}{a_R(z)}\right]\tau_{N+1} - St_{gr}\eta_{gr}La_{gr}(\tau_{N+1} - \tau_{gs}) \quad (A36)$$

Remplazando las condiciones de frontera discretizadas en $z=1$ en el balance de energía total en el último RCTA (ecuación A33 evaluada en $k=N$)

$$\begin{aligned} \frac{d\tau_N}{dt} & \left[\epsilon K_{MH} \epsilon \sum_{j=1}^{ng} q_{j,N}^g \zeta_{p_j}^g(\tau) + (Q_C^s \zeta_{p_C}^s + \phi Q_A^s \zeta_{p_A}^s) \right] \\ & = \left[\frac{K_{MH} q_{g,N-1} \sum_{j=1}^{ng} q_{j,N-1}^g \zeta_{p_j}^g}{\Delta z_N a_R(z_N)} \right] (\tau_{N-1} - \tau_N) + \left[\frac{q_{se} Q_{se} \zeta_{p_{se}}^s}{(1-\epsilon) a_R(z) \Delta z_{N+1}} \right] (\tau_{se} - \tau_N) \\ & + \left[\frac{1}{Pe_T} \right] \left[\frac{\kappa_N(\tau_N)}{\Delta z_N \Delta z_{N+1}} - \frac{\kappa_{N-1}(\tau_{N-1})}{\Delta z_{N+1} \Delta z_{N+1}} \right] (\tau_{N+1} - \tau_N) - \left[\frac{1}{Pe_T} \right] \left[\frac{\kappa_{N-1}(\tau_{N-1})}{\Delta z_N \Delta z_N} \right] (\tau_N - \tau_{N-1}) \\ & - St_p \eta_p(\tau) L a_p(\tau_N - \tau_p) + \left[\frac{LA_0}{\rho_C Q_{s0}} \right] \sum_{R=1}^{nR} \Delta_R(\tau_N) R_{R,N} - St_{gr} \eta_{gr} L a_{gr}(\tau_{N+1} - \tau_{gs}) \end{aligned} \quad (A37)$$

B1 Determinación de la velocidad de la fase sólida y encogimiento de las partículas

La velocidad a la cual se mueve la fase sólida en cada elemento de volumen se puede determinar a partir de la velocidad de pérdida de masa que se presenta en el volumen de control. Una representación de la manera en la que se simula el movimiento de la cama debido al encogimiento de las partículas se muestra en la figura B1. Inicialmente el volumen de la fase sólida ocupa todo el volumen de control (Figura B1a). Debido a las reacciones químicas presentes, se produce una pérdida de masa de la fase sólida haciendo que una parte del volumen de control quede libre (Figura B1b). El volumen libre se llena con fase sólida que se desplaza desde el volumen de control superior; el volumen libre se queda en la parte superior del reactor es llenado con nueva biomasa (Figura B1c). La fase sólida en cada elemento de volumen se asume como idealmente mezclada, calculándose las propiedades correspondientes a la fase sólida como la ponderación entre las propiedades de la biomasa existente en el volumen de control y la que se desplaza desde el volumen de control superior (Figura B1d) (García, 2011)

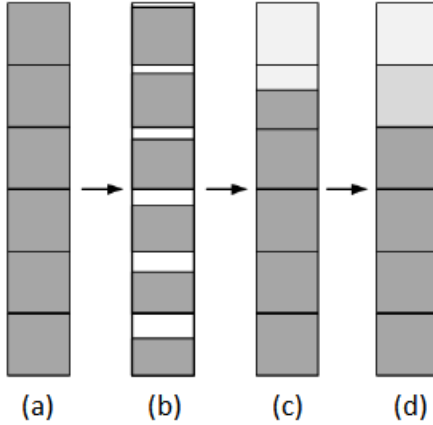


Figura B1. Modelamiento del movimiento de la fase sólida en la dirección axial (García, 2011).

La velocidad a la que se mueve la fase sólida en cada volumen de control está dada por el flujo de masa que debe desplazarse hacia el volumen de control inferior para llenar el volumen libre creado por el encogimiento de las partículas.

C1 Equilibrio de temperaturas entre la fase sólida y la fase gaseosa

El proceso de gasificación de carbón puede considerar una diferencia de temperaturas para cada fase al interior del reactor como lo mencionan algunos autores (Amundson y Arri, 1978; Arri y Amundson, 1978; Di Blasi, 200; Caram y Fuentes, 1982). En las ecuaciones C1a-b se muestran los balances de energía de la fase sólida y gaseosa en donde se consideran los efectos del término transitorio, convectivo, difusivo (conductor y radiativo), transporte de calor entre fases y con la pared del reactor así como el término de calor por reacción química.

Balance de energía para la fase gaseosa

$$0 \approx \frac{\partial}{\partial t_a} \left(\varepsilon \sum_{j=1}^{n_g} \rho_j^g C p_j^g (T_g) T_g \right) \\ = - \frac{\partial}{\partial Z} \left(\frac{Q_g \sum_{j=1}^{n_g} \rho_j^g C p_j^g (T_g) T_g}{A_R} \right) + \frac{\partial}{\partial Z} \left[K_g (T_g) \frac{\partial T_g}{\partial Z} \right] - a_{sg} h_{sg} (T_s - T_g) - a_p h_{gp} (T_g - T_p)$$

Donde: $j = O_2, H_2, CO, CO_2, CH_4, H_2O$ (C1a)

Balance de energía de la fase sólida

$$\frac{\partial}{\partial t_a} \left(\sum_{i=1}^{n_s} \rho_i^s C p_i^s T_s \right) = \frac{\partial}{\partial Z} \left(\frac{\sum_{i=1}^{n_s} \rho_i^s C p_i^s T_s}{(1 - \varepsilon) A_R} \right) + \frac{\partial}{\partial Z} \left[K_s (T_s) \frac{\partial T_s}{\partial Z} \right] - a_{sg} h_{sg} (T_s - T_g) - a_p h_{sp} (T_s - T_p) + Q_r^s$$

Donde: $i = C, a$ (C1b)

$$Q_r^s = \Delta H_{CC} R_{CC} - \Delta H_{GCO_2} R_{GCO_2} - \Delta H_{GH_2O} R_{GH_2O} + \Delta H_{GH_2} R_{GH_2}$$

Por el contrario, otros autores reportan que dicha diferencia de temperaturas es muy mínima y puede tomarse como una sola (Badillo, et al., 2019; Marin, 2019; Yoon, et al., 1978) adjudican esta suposición a que existe un elevado transporte de calor entre fases. Por lo que las ecuaciones C1a y C1b se reducen a una sola ecuación, sin el término del transporte de calor entre fases y prevaleciendo los términos convectivos, dispersivos y transporte con la pared del reactor.

$$\frac{\partial}{\partial t_a} \left[\left(\varepsilon \sum_{j=1}^{ng} \rho_j^g C p_j^g(T) + \sum_{i=1}^{ns} \rho_i^s C p_i^s \right) T \right] = - \frac{\partial}{\partial Z} \left[\left(\frac{Q_g \sum_{j=1}^{ng} \rho_j^g C p_j^g(T)}{A_R} - \frac{Q_s \sum_{i=1}^{ns} \rho_i^s C p_i^s}{(1-\varepsilon)A_R} \right) T \right] + \frac{\partial}{\partial Z} \left[K_T(T) \frac{\partial T}{\partial Z} \right] - a_p h_{Tp} (T - T_p) + Q_r^T$$

Donde: $i = C$; $j = O_2, H_2, CO, CO_2, CH_4, H_2O, A1$ (C1c)

$$Q_r^T = \Delta H_C R_C - \Delta H_{GCO_2} R_{GCO_2} + \Delta H_{GH_2} R_{GH_2} - \Delta H_{GH_2O} R_{GH_2O}$$

$$K_T(T) = (K_s(T) + K_g(T)) = ck_F + ck_B T^3$$

$$h_{Tp} = h_{sp} + h_{gp}$$

D1 Conjetura realizada a la conductividad térmica efectiva

La suposición que realiza Badillo, 2014 de que la velocidad de transferencia de calor entre las fases es infinita con un valor muy grande del coeficiente de transferencia de calor, se puede considerar que las temperaturas son iguales, además la transferencia entre fases (local) es más alta que la transferencia no local, esto lo hace considerando que el intercambio de calor por conducción, convección y radiación entre las fases es menor en la mayor parte del reactor exceptuando la zona cercana a la entrada. De igual manera Marin, 2018 analiza los tiempos de transferencia de calor entre las fases y determina que poseen valores muy pequeños y no dominan el proceso al compararlos con los tiempos de dispersión y transferencia de calor entre la pared del reactor y las dos fases sólida y gaseosa.

Por lo tanto, las ecuaciones de balance de energía (D1a-b) son modificadas de la siguiente manera, por lo que es eliminado el término de conducción entre fases:

Balance de energía

$$\frac{\partial}{\partial t_a} \left(\sum_{i=1}^{ns} \rho_i^s C p_i^s T \right) = \frac{\partial}{\partial Z} \left(\sum_{i=1}^{ns} \frac{v_s \rho_i^s C p_i^s}{(1-\varepsilon)} T \right) + \frac{\partial}{\partial Z} \left(\lambda_s^{eff} \frac{\partial T}{\partial Z} \right) - a_{sp} h_{sp} (T - T_p) + Q_r^s$$

Fase sólida
Fase gaseosa

(D1a)

Donde: $i = C, a$

$$\frac{\partial}{\partial t_a} \left(\varepsilon \sum_{j=1}^{ng} \rho_j^g C p_j^g(T) T \right) = - \frac{\partial}{\partial Z} \left(\sum_{j=1}^{ng} v_g \rho_j^g C p_j^g(T) T \right) + \frac{\partial}{\partial Z} \left(\lambda_g^{eff} \frac{\partial T}{\partial Z} \right) - a_{gp} h_{gp} (T - T_p) + Q_r^g$$

Donde: $j = O_2, H_2, CO, CO_2, CH_4, H_2O$ (D1b)

Como se mencionó anteriormente es posible adjuntar los efectos de las conductividades térmicas, coeficientes de transferencia de energía y términos de reacción en las dos fases (sólida y gaseosa).

$$\text{Donde: } \lambda_s^{eff} + \lambda_g^{eff} = \lambda_T^{eff} \quad ; \quad a_{sp} h_{sp} + a_{gp} h_{gp} = a_p h_{Tp} \quad \text{y} \quad Q_r^s + Q_r^g = Q_r^T \quad \text{(D2a-c)}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t_a} \left[\left(\varepsilon \sum_{j=1}^{ng} \rho_j^g C p_j^g(T) + \sum_{i=1}^{ns} \rho_i^s C p_i^s \right) T \right] & \quad \text{Fase gaseosa + Fase s\u00f3lida} \\ & = -\frac{\partial}{\partial Z} \left(v_g \sum_{j=1}^{ng} \rho_j^g C p_j^g(T) T - v_s \sum_{i=1}^{ns} \frac{\rho_i^s C p_i^s}{(1-\varepsilon)} T \right) + \frac{\partial}{\partial Z} \left(\lambda_T^{eff} \frac{\partial T}{\partial Z} \right) - a_p h_{Tp} (T - T_p) + \mathbb{Q}_r^T \end{aligned} \quad (D3)$$

Donde: $i = C, a$; $j = O_2, H_2, CO, CO_2, CH_4, H_2O$

Se aplica la conjetura para modelar la conductividad t\u00e9rmica de las ecuaciones de calor mediante el mecanismo de transporte conductivo-radiativo que menciona Villegas, 1990 las cuales corrobora Marin, 2018 por medio de una adaptaci\u00f3n de circuito equivalente, donde ambas contribuciones est\u00e1n en serie: una dada por la conductividad de tipo Fourier (ck_F) y el coeficiente de radiaci\u00f3n de tipo Stefan-Boltzmann (ck_B). Como se muestran en la ecuaci\u00f3n D5.

$$\text{Donde: } \lambda_T^{eff} = ck_F + ck_B T^3; ck_F = 2.15 \times 10^{-2} \frac{J}{s m K} \text{ y } ck_B = 3.19 \times 10^{-10} \frac{J}{s m K^4} \quad (D4a-c)$$

$$\frac{\partial}{\partial Z} \left(ck_F \frac{\partial T}{\partial Z} + ck_B T^3 \frac{\partial T}{\partial Z} \right) = ck_F \frac{\partial^2 T}{\partial Z^2} + \frac{\partial}{\partial Z} \left(ck_B T^3 \frac{\partial T}{\partial Z} \right) = ck_F \frac{\partial^2 T}{\partial Z^2} + ck_B \frac{\partial}{\partial Z} \left(\frac{1}{4} \frac{\partial T^4}{\partial Z} \right) \quad (D5)$$

Aplicando la conjetura anterior (ecuaci\u00f3n D5) al t\u00e9rmino de conducci\u00f3n axial efectiva del balance de energ\u00eda de la ecuaci\u00f3n D4, la ecuaci\u00f3n queda expresada de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t_a} \left[\left(\varepsilon \sum_{j=1}^{ng} \rho_j^g C p_j^g(T) + \sum_{i=1}^{ns} \rho_i^s C p_i^s \right) T \right] & \quad \text{Fase gaseosa + Fase s\u00f3lida} \\ & = -\frac{\partial}{\partial Z} \left(v_g \sum_{j=1}^{ng} \rho_j^g C p_j^g(T) T - v_s \sum_{i=1}^{ns} \frac{\rho_i^s C p_i^s}{(1-\varepsilon)} T \right) + \frac{\partial}{\partial Z} \left[K_T(T) \frac{\partial T}{\partial Z} \right] - a_T h_{Tp} (T - T_p) + \mathbb{Q}_r^T \end{aligned} \quad (D6)$$

Donde: $i = Bio, Car$; $j = O_2, H_2, CO, CO_2, CH_4, H_2O$

$$\mathbb{Q}_r^T = \Delta H_{CC}^{\circ} R_{CC} - \Delta H_{GCO_2}^{\circ} R_{GCO_2} + \Delta H_{GH_2}^{\circ} R_{GH_2} - \Delta H_{GH_2O}^{\circ} R_{GH_2O}$$

$$K_T(T) = \left(K_s(T) + K_g(T) \right) = ck_F + ck_B T^3$$

E1 Modelo de n\u00facleo decreciente o modelo de n\u00facleo sin reaccionar

Para el caso de la combusti\u00f3n de carb\u00f3n se demuestra que el modelo de n\u00facleo sin reaccionar se ajusta mejor al comportamiento real, ya que la reacci\u00f3n tiene lugar en la superficie exterior de la part\u00edcula s\u00f3lida; despu\u00e9s la zona de reacci\u00f3n se desplaza hacia el interior del s\u00f3lido, dejando atr\u00e1s el material completamente convertido y s\u00f3lido inerte (al que se denomina cenizas). De este modo, durante la reacci\u00f3n existir\u00e1 un n\u00facleo de material sin reaccionar, cuyo tama\u00f1o ir\u00e1 disminuyendo a medida que transcurre la reacci\u00f3n, como se muestra en la figura E1 (Levenspiel, 2004).

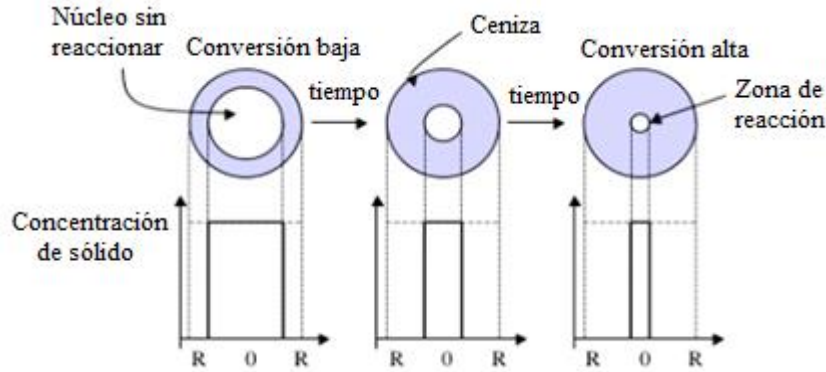


Figura E1. Esquema del modelo del núcleo sin reaccionar (Levenspiel, 2004)

En donde se consideran tres etapas: I) difusión del gas hacia el sólido; II) reacción en la superficie esférica del sólido; III) difusión del sólido al gas. Donde se considera no hay generación de ceniza y por lo tanto se elimina la resistencia a la transferencia de masa debido a la capa gruesa de ceniza (Denbigh y Turner, 1984).

E2 Velocidad de reacción para la partícula sólida

Para determinar la velocidad de consumo de carbón en un proceso de gasificación de carbón, se comienza por abordar el problema de forma inductiva al considerar la reacción más rápida, como la combustión de carbón ($C + O_2 \rightarrow CO_2$) la cual es la reacción más rápida en comparación con el resto de reacciones que se generan en el proceso de gasificación de carbón.

Además, se considera que existen dos fases que conviven en un volumen arbitrario: (i) fase gaseosa, y (ii) fase sólida de pellets esféricos homogéneos que contienen carbón reaccionante y ceniza. Por lo que, las reacciones de gasificación y la de combustión de carbón generan una reducción en el tamaño de partícula sólida a lo largo del reactor. Por lo que también se considera como una reacción no catalítica de partícula sólida con el fluido que la rodea o reacción de núcleo decreciente.

Las reacciones heterogéneas se lleva a cabo sobre la superficie de la partícula al ser consideradas como reacciones rápidas en comparación con las reacciones homogéneas, por lo que no existe transporte interno hacia el interior de los poros, siendo la única etapa controlante la resistencia de difusión externa a la partícula (película gaseosa), como se muestra en la figura E2.

La difusión de masa por unidad de área está regida por la ley de Fick de difusión másica al considerar que el gas fluye alrededor de la partícula sólida, (ecuación E1) (Carberry, 1976; Pérez, 2009):

$$J_{O_2} A_s P M_{O_2} = A_s \mathcal{D}_{O_2-C}^{eff} \frac{d\rho_{O_2}^g}{dz} = A_s K_m(T) (\rho_{O_2}^g - \rho_{O_2}^*) \quad (E1)$$



Figura E2 Representación de la difusión de oxígeno desde el seno del gas hacia la superficie de la partícula sólida de carbón, así como los perfiles de concentración másica alrededor de la capa límite cuando la resistencia de masa externa es la fase controlante.

Para el término de reacción másica extensiva intrínseca que se lleva a cabo en la superficie de la partícula que está dada por una constante cinética de combustión tipo Arrhenius, el área disponible para reacción dada por el carbón y la concentración másica de oxígeno en la superficie de la partícula. Este término de reacción se basa en el estudio de los poros catalíticos o sitios activos de una partícula catalítica (Astarita, 1967; Carberry, 1976; Pérez, 2009).

$$R_{CC}^{ext} = k_s(T)A_s\rho_{O_2}^* \quad (E2)$$

De tal manera que el proceso se lleva a cabo de forma simultánea entre la difusión y la reacción química, como se muestra en la ecuación E3 y considerando que no existe otra reacción más rápida que las reacciones heterogéneas. Se tiene la siguiente expresión (Carberry, 1976; Pérez, 2009)

$$A_s K_m(T)(\rho_{O_2}^g - \rho_{O_2}^*) = A_s k_s(T)\rho_{O_2}^* \quad (E3)$$

Como se desconoce la concentración másica de oxígeno en la superficie de la partícula sólida ($\rho_{O_2}^*$), se despeja de la ecuación E3 y se sustituye en la ecuación E2 con el fin de obtener una velocidad de reacción en términos de la concentración de oxígeno en el gas.

$$R_{CC}^{ext} = \frac{K_m(T)}{K_m(T) + k_s(T)} k_s(T) A_s \rho_{O_2}^g \quad (E4)$$

Donde se tiene una cinética tipo Astarita (Astarita, 1967) que relaciona los términos de difusión y de reacción en una constante cinética.

$$k(T) = \frac{1}{\frac{1}{K_m(T)} + \frac{1}{k_s(T)}} \quad (E5)$$

En los balances de masa se requiere una velocidad de reacción por unidad de volumen, por lo tanto se procede a sustituir la ecuación E5 en E4 y la ecuación resultante se divide entre el volumen total arbitrario, con el fin de obtener una velocidad de reacción con variables intensivas.

$$R_{CC} = \frac{R_{CC}^{ext}}{V} = k(T) \frac{A_s}{V} \rho_{O_2}^g \quad (E6)$$

Donde el área superficial total de reacción se encuentra en términos del número de partículas a la entrada (N_{pe}) y del área de carbón expuesta que tiene la partícula sólida para reaccionar ya que las cenizas son inertes, además se involucra el termino de fracción volumétrica, como se muestra en la siguiente ecuación.

$$A_s = A_{pC}^s N_{pe} \quad ; \quad A_{pC}^s = A_p \left(\frac{V_C^s}{V_s} \right) = A_p V_C^s \quad (E7a-b)$$

$$A_s = N_{pe} A_p V_C^s = N_{pe} 4\pi r_p^2 V_C^s \quad (E7c)$$

Por lo tanto el área específica (a_s) se define como:

$$a_s := \frac{A_s}{V} = \frac{N_{pe} A_p V_C^s}{V} = \frac{N_{pe}}{V} A_p V_C^s = n_{pe} A_p V_C^s = n_{pe} 4\pi r_p^2 V_C^s \quad (E8)$$

Donde definimos a n_{pe} como una concentración volumétrica de partículas constante y el término de fracción volumétrica de carbón se puede expresar en términos de masa, como se muestra a continuación.

$$V_C^s = \left(\frac{V_C^s}{V_C^s + V_a^s} \right) = \left(\frac{\frac{m_C^s}{m_s \rho_C}}{\frac{m_C^s}{m_s \rho_C} + \frac{m_a^s}{m_s \rho_a}} \right) \quad (E9)$$

Sin embargo, el término de masa de sólido es variable debido al cambio de masa de carbón, mientras que la masa de la ceniza depende de la concentración másica de carbón. Por lo que la masa queda definida en términos de la fracción másica de la siguiente manera:

$$m_C^s = m_s \left(\frac{\rho_C^s}{\rho_C^s + \rho_a^s} \right) = m_s X_C^s \quad ; \quad m_a^s = m_s \left(\frac{\rho_a^s}{\rho_C^s + \rho_a^s} \right) = m_s X_a^s \quad (E10a-b)$$

Sustituyendo las ecuaciones E10a y E10b en la ecuación E9, se obtiene la fracción volumétrica del carbón en términos de las concentraciones másicas de carbón y de ceniza.

$$V_C^s = \left(\frac{\frac{m_C^s}{m_s \rho_C}}{\frac{m_C^s}{m_s \rho_C} + \frac{m_a^s}{m_s \rho_a}} \right) = \left(\frac{\frac{X_C^s}{\rho_C}}{\frac{X_C^s}{\rho_C} + \frac{X_a^s}{\rho_a}} \right) = \left(\frac{\frac{\rho_C^s}{\rho_C}}{\frac{\rho_C^s}{\rho_C} + \frac{\rho_a^s}{\rho_a}} \right) \quad (E11a)$$

De igual manera para la fracción volumétrica de la ceniza.

$$V_a^s = \left(\frac{\frac{m_a^s}{m_s \rho_a}}{\frac{m_C^s}{m_s \rho_C} + \frac{m_a^s}{m_s \rho_a}} \right) = \left(\frac{\frac{X_a^s}{\rho_a}}{\frac{X_C^s}{\rho_C} + \frac{X_a^s}{\rho_a}} \right) = \left(\frac{\frac{\rho_a^s}{\rho_a}}{\frac{\rho_C^s}{\rho_C} + \frac{\rho_a^s}{\rho_a}} \right) \quad (E11b)$$

Con base en lo anterior, la concentración másica de sólido por volumen total queda definida de la siguiente forma:

$$\rho_s = \rho_C^s + \rho_a^s = \frac{N_{pe}\rho_s V_p}{V} = \left(\frac{N_{pe}}{V}\right) [\rho_C^{\circ} V_C^s + \rho_a^{\circ} V_a^s] V_p = n_{pe} [\rho_C^{\circ} V_C^s + \rho_a^{\circ} V_a^s] \frac{4}{3} \pi r_p^3 \quad (E12)$$

Una vez definido el término de concentración másica de sólido en términos del radio de partícula (ecuación E12) se despeja r_p y se sustituye en la ecuación E8 junto con el término de fracción volumétrica de carbón obtenida en la ecuación E11a. Obteniendo un área específica con dependencia en la concentración másica de carbón.

$$a_s = n_{pe} 4\pi r_p^2 V_C^s = 4\pi n_{pe} \left[\left(\frac{3}{4\pi n_{pe}} \right) \left(\frac{\rho_C^s}{\rho_C^{\circ}} + \frac{\rho_a^s}{\rho_a^{\circ}} \right) \right]^{\frac{2}{3}} \left(\frac{\rho_C^s}{\rho_C^{\circ}} \right) \left(\frac{\rho_C^{\circ}}{\rho_C^{\circ} + \frac{\rho_a^s}{\rho_a^{\circ}}} \right) \quad (E13)$$

Se sustituye el área específica (ecuación E13) en la velocidad de reacción intrínseca másica (ecuación E6) de la siguiente forma:

$$R_{CC}(\rho_C^s, T, \rho_{O_2}^g) = (3)^{2/3} (4\pi n_{pe})^{1/3} k(T) \left(\frac{\rho_C^{s2/3}}{\rho_C^{\circ 2/3} \left(1 + \frac{\rho_a^s \rho_C^{\circ}}{\rho_a^{\circ} \rho_C^s} \right)^{1/3}} \right) \rho_{O_2}^g \quad (E14)$$

Además la constante cinética de combustión-gasificación (k_e), se expresa de la siguiente forma:

$$k_e(T) = (3)^{2/3} (4\pi n_{pe})^{1/3} k(T) = Ck(T) \quad (E15)$$

Para finalmente determinar el término de reacción en términos de temperatura y de concentraciones másicas de oxígeno y de carbón.

$$R_{CC}(\rho_C^s, T, \rho_{O_2}^g) = k_e(T) \rho_{O_2}^g \left(\frac{\rho_C^{s2/3}}{\rho_C^{\circ 2/3} \left(1 + \frac{\rho_a^s \rho_C^{\circ}}{\rho_a^{\circ} \rho_C^s} \right)^{1/3}} \right) \quad (E16)$$

F1 Propiedades físicas y parámetros de diseño para el reactor de gasificación de carbón RCGc

En la tabla F1 se muestran los parámetros de diseño de un reactor de gasificación de carbón, así como los datos fisicoquímicos de la fase sólida y fase gaseosa necesarios para resolver el conjunto de ecuaciones generadas en el modelo del RCGc

Tabla F1. Datos físicos y químicos del reactor de carbón y parámetros de diseño del RCGc Tomados de los artículos de Amundson y Arri, 1978; Badillo, et al., 2019; Caram y Fuentes, 1982 y Yoon, et al., 1978

Propiedades físicas y químicas				Parámetros de diseño	
Símbolo	Valor/unidades	Símbolo	Valor/unidades	Símbolo	Valor/unidades
Cp_{O_2}	1.0878 kJ/kg K	PM_{O_2}	31.99 g/mol	Q_{ge}	22.48 m ³ /h
Cp_{H_2}	15.0294 kJ/kg K	PM_{H_2}	2.01 g/mol	Q_{se}	1,136 m ³ /h
Cp_{CO}	1.1767 kJ/kg K	PM_{CO}	28.01 g/mol	P	25 atm
Cp_{CO_2}	1.2382 kJ/kg K	PM_{CO_2}	44.01 g/mol	L	1 m
Cp_{H_2O}	2.2813 kJ/kg K	PM_{H_2O}	18.01 g/mol	X_{O_2e}	0.128
Cp_{CH_4}	4.4749 kJ/kg K	PM_{CH_4}	16.04 g/mol	X_{H_2Oe}	0.872
Cp_C	1.1 kJ/kg K	PM_C	12.01 g/mol	X_{Ce}	0.942
Cp_a	1.1 kJ/kg K	ρ_C^o	1.4x10 ⁶ g/m ³	X_{ae}	0.058
Cp_s	1.465 kJ/kg K	ρ_a^o	9.8x10 ⁵ g/m ³	r_{pe}	0.005 m
Cp_g	2.345 kJ/kg K	ρ_{Ce}^s	6.05x10 ⁵ g/m ³	T_0	298 K
Cp_{ge}^g	2.1345 kJ/kg K	ρ_{ae}^s	3.72x10 ⁴ g/m ³	T_{ge}	600 K
Cp_{se}^s	1.1 kJ/kg K	ρ_{se}	6.42x10 ⁵ g/m ³	T_{se}	300 K
ΔH_{CC}	-310,900 J/mol	ρ_{ge}	10.05 g/m ³	V	1.17 m ³
ΔH_{GCO_2}	135,891 J/mol	R_G	8.206x10 ⁻² atm m ³ /mol*K	A_R	1.17 m ²
ΔH_{GH_2}	168,728 J/mol			n_p	897,633.88 1/m ³
ΔH_{GH_2O}	-91,498 J/mol			ϵ_e	0.53
ck_f	2.15x10 ⁻² J/m K s			T_{gs}	300 K
ck_B	3.19x10 ⁻¹⁰ J/ m K ⁴ s			T_{re}	300 K

Las siguientes propiedades K_m , k_s , h_{Tp} involucradas en el proceso de gasificación de carbón fueron tomadas del artículo realizado por Badillo, et al., 2019.

F2 Propiedades físicas y de diseño para los parámetros fundamentales del reactor de Carbón (RGc)

En la tabla F4 se muestran los parámetros de diseño de un reactor de gasificación de carbón, así como los datos fisicoquímicos de la fase sólida y fase gaseosa necesarios para resolver el conjunto de ecuaciones generadas en el modelo de Caram y Fuentes, 1982.

Tabla F4. Datos físicos y químicos del reactor de carbón y parámetros de diseño del RGc (Tomados del artículo de Caram y Fuentes, 1982)

Datos físicos y químicos		Parámetros de diseño	
Símbolo	Valor/unidades	Símbolo	Valor/unidades
E	175.84 kJ/mol	G_g	0.751 kg/m ² s
k_0	6.05 1/kPa s	G_s	0.28 kg/m ² s
ΔH_G	135,891 J/mol	P_s	2431 kPa
ΔH_c	-238,647 J/mol	L	3 m
ΔH_r	167,471 J/mol	X_{AS}	0.431
ϵ	0.526	d_p	0.01 m
Cp_s	1.465 kJ/kg K	w_{O_2}	0.2066
Cp_g	2.345 kJ/kg K	T_{si}	300 K
ρ_c	2000 kg/m ³	T_{g0}	600 K
T_1	1191 K	ha_p	65.48 kJ/ m ³ s K
T_r	1023 K	RG	8.314472x10 ⁻³ kJ/mol K
PM_c	12 kg/ kmol		

G1 Términos de reacción del reactor completo de gasificación de carbón

Tabla G1. Velocidades de reacción para cada una de las especies (Adánez y García, 1990; Amundson y Arri, 1978; Badillo, et al, 2019; Caram y Fuentes, 1982; Yoon, et al., 1978)

Especies	Símbolo	Velocidades de reacción
Carbón	s	$\mathfrak{R}_c(\rho_{O_2}^g, \rho_{CO_2}^g, \rho_{H_2O}^g, \rho_{H_2}^g, \rho_C^s, \rho_a^s, T)$ $= S_{1,1}^s R_{CC}(\rho_{O_2}^g, \rho_C^s, \rho_a^s, T) + S_{1,5}^s R_{GCO_2}(\rho_{CO_2}^g, \rho_C^s, \rho_a^s, T) + S_{1,6}^s R_{GH_2O}(\rho_{H_2O}^g, \rho_C^s, \rho_a^s, T) + S_{1,7}^s R_{GH_2}(\rho_{H_2}^g, \rho_C^s, \rho_a^s, T)$
Gaseoso	g	$\mathfrak{R}_g(\rho_{O_2}^g, \rho_{CO_2}^g, \rho_{H_2O}^g, \rho_{H_2}^g, \rho_C^s, \rho_a^s, T)$ $= S_{1,1}^s R_{CC}(\rho_{O_2}^g, \rho_C^s, T) + S_{1,5}^s R_{GCO_2}(\rho_{CO_2}^g, \rho_C^s, T) + S_{1,6}^s R_{GH_2O}(\rho_{H_2O}^g, \rho_C^s, T) + S_{1,7}^s R_{GH_2}(\rho_{H_2}^g, \rho_C^s, T)$
Oxígeno	O_2	$\mathfrak{R}_{O_2}(\rho_{O_2}^g, \rho_{H_2}^g, \rho_{CO_2}^g, \rho_{H_2O}^g, \rho_{CH_4}^g, \rho_C^s, \rho_a^s, T) = S_{1,1}^g R_{CC}(\rho_{O_2}^g, \rho_C^s, \rho_a^s, T) + S_{1,2}^g R_{CCO}(\rho_{O_2}^g, \rho_{CO}^g, \rho_{H_2O}^g, T) + S_{1,3}^g R_{CH_2}(\rho_{O_2}^g, \rho_{H_2}^g, T)$
Hidrógeno	H_2	$\mathfrak{R}_{H_2}(\rho_{O_2}^g, \rho_{H_2}^g, \rho_{CO}^g, \rho_{CO_2}^g, \rho_{H_2O}^g, \rho_{CH_4}^g, \rho_C^s, \rho_a^s, T)$ $= -S_{2,3}^g R_{CH_2}(\rho_{O_2}^g, \rho_{H_2}^g, T) + S_{2,6}^g R_{GH_2O}(\rho_{H_2O}^g, \rho_C^s, \rho_a^s, T) - S_{2,7}^g R_{GH_2}(\rho_{H_2}^g, \rho_C^s, \rho_a^s, T)$
Monóxido de carbono	CO	$\mathfrak{R}_{CO}(\rho_{O_2}^g, \rho_{H_2}^g, \rho_{CO}^g, \rho_{CO_2}^g, \rho_{H_2O}^g, \rho_{CH_4}^g, \rho_C^s, \rho_a^s, T)$ $= S_{3,1}^g R_{CC}(\rho_{O_2}^g, \rho_C^s, \rho_a^s, T) - S_{3,2}^g R_{CCO}(\rho_{O_2}^g, \rho_{CO}^g, \rho_{H_2O}^g, T) + S_{3,5}^g R_{GCO_2}(\rho_{CO_2}^g, \rho_C^s, \rho_a^s, T)$ $+ S_{3,6}^g R_{GH_2O}(\rho_{H_2O}^g, \rho_C^s, \rho_a^s, T)$
Dióxido de carbono	CO_2	$\mathfrak{R}_{CO_2}(\rho_{O_2}^g, \rho_{H_2}^g, \rho_{CO}^g, \rho_{CO_2}^g, \rho_{H_2O}^g, \rho_C^s, \rho_a^s, T) = S_{4,1}^g R_{CC}(\rho_C^s, \rho_a^s, T) + S_{4,2}^g R_{CCO}(\rho_{O_2}^g, \rho_{CO}^g, \rho_{H_2O}^g, T) - S_{4,5}^g R_{GCO_2}(\rho_{CO_2}^g, \rho_C^s, \rho_a^s, T)$
Agua	H_2O	$\mathfrak{R}_{H_2O}(\rho_{O_2}^g, \rho_{H_2}^g, \rho_{CO}^g, \rho_{CO_2}^g, \rho_{H_2O}^g, \rho_{CH_4}^g, \rho_C^s, \rho_a^s, T)$ $= [S_{5,3}^g R_{CH_2}(\rho_{O_2}^g, \rho_{H_2}^g, T) - S_{5,4}^g R_{WGS}(\rho_{H_2}^g, \rho_{CO}^g, \rho_{CO_2}^g, \rho_{H_2O}^g, T) - S_{5,6}^g R_{GH_2O}(\rho_{H_2O}^g, \rho_C^s, \rho_a^s, T)]$
Metano	CH_4	$\mathfrak{R}_{CH_4}(\rho_{O_2}^g, \rho_{H_2}^g, \rho_{H_2O}^g, \rho_{CH_4}^g, \rho_C^s, \rho_a^s, T) = S_{6,7}^g R_{GH_2}(\rho_{H_2}^g, \rho_C^s, \rho_a^s, T)$

H1 Solución general del conjunto de 2 EDO's que describen el fenómeno de gasificación de carbón de Caram y Fuentes, 1982

Las soluciones generales que corresponde a las ecuaciones diferenciales lineales de segundo orden (13a-b) se muestran en las ecuaciones H1a-j, cuya solución ésta dada en pares (u_1, v_1) , (u_2, v_2) , (u_3, v_3) y (u_4, v_4) .

Zona de precalentamiento del sólido: $(0 < \xi < \epsilon_0)$

$$u_1 = A_1 \exp[m(\epsilon_0 - \xi)] + B_1 \quad (\text{H1a})$$

$$v_1 = A_1(1 - F) \exp[m(\epsilon_0 - \xi)] + B_1 \quad (\text{H1b})$$

Zona de combustión: $(\epsilon_0 < \xi < \epsilon_I; \epsilon_I = \epsilon_0 + \lambda)$;

$$u_2 = A_2 \exp[m(\epsilon_I - \xi)] + B_2 - Da_4 \frac{\xi}{F} \quad (\text{H1c})$$

$$v_2 = A_2(1 - F) \exp[m(\epsilon_I - \xi)] + B_2 - Da_4 \frac{(\xi + (1/Y))}{F} + C_1 \quad (\text{H1d})$$

Zona de gasificación: $(\epsilon_I < \xi < \epsilon^*)$

$$u_3 = A_3 \exp[v_1(\xi - \epsilon^*)] + B_3 \exp[v_2(\xi - \epsilon^*)] + v^* \quad (\text{H1e})$$

$$v_3 = A_3(1 + v_1/Y) \exp[v_1(\xi - \epsilon^*)] + B_3(1 + v_2/Y) \exp[v_2(\xi - \epsilon^*)] + v^* \quad (\text{H1f})$$

Zona de pretratamiento del gas: $(\epsilon^* < \xi < 1)$

$$u_4 = A_4 \exp[m(1 - \xi)] + B_4 \quad (\text{H1g})$$

$$v_4 = A_4(1 - F) \exp[m(1 - \xi)] + B_4 \quad (\text{H1h})$$

donde: $m = FY$

$$v_{1,2} = \frac{[-(m+\alpha) \pm \{(m+\alpha)^2 - 4\alpha Y\}]^{\frac{1}{2}}}{2} \quad (\text{H1j})$$

$$\alpha = \frac{k_0 P_s \rho_c \exp(-E/R_G T_1) (-\Delta H_G) L}{12(T_1 - T_r) G_s C_p s} \quad (\text{H1k})$$

Evaluando las condiciones de frontera en las ecuaciones (14a-j) se obtiene otro conjunto de ecuaciones algebraicas. Donde, se determinan las 8 constantes de integración $(A_1, B_1, A_2, B_2, A_3, B_3, A_4, B_4)$ y las posiciones a lo largo del reactor $(\epsilon_0, \epsilon^*$ y $\epsilon_1)$.

Final de la zona de precalentamiento del sólido: $(\xi = \epsilon_0; u_1 = u_2; v_1 = v_2)$

$$A_1 + B_1 = A_2 \exp[m(\epsilon_1 - \epsilon_0)] + B_2 - Da \frac{\epsilon_0}{F} \quad (\text{H2a})$$

$$A_1(1 - F) + B_1 = A_2(1 - F) \exp[m(\epsilon_1 - \epsilon_0)] + B_2 - Da \frac{1}{F(Y + \epsilon_0)} + C_1 \quad (\text{H2b})$$

Final de la zona de combustión: $(\xi = \epsilon_1 = \epsilon_0 + \lambda; u_2 = u_3; v_2 = v_3)$

$$A_2 + B_2 - Da_4 \frac{\epsilon_1}{F} = A_3 \exp[v_1(\epsilon_1 - \epsilon^*)] + B_3 \exp[v_2(\epsilon_1 - \epsilon^*)] + v^* \quad (\text{H2c})$$

$$A_2(1 - F) + B_2 - Da_4 \frac{(\varepsilon_1 + (1/Y))}{F} + C_1 = A_3(1 + v_1/Y) \exp[v_1(\varepsilon_1 - \varepsilon^*)] + B_3(1 + v_1/Y) \exp[v_1(\varepsilon_1 - \varepsilon^*)] + v^* \quad (\text{H2d})$$

Final de la zona de gasificación: ($\xi = \varepsilon^*$; $u_3 = u_4$; $v_3 = v_4$)

$$A_3 + B_3 + v^* = A_4 \exp[m(1 - \varepsilon^*)] + B_4 \quad (\text{H2e})$$

$$A_3(1 + v_1/Y) + B_3(1 + v_1/Y) + v^* = A_4(1 - F) \exp[m(1 - \varepsilon^*)] + B_4 \quad (\text{H2f})$$

Conociendo la temperatura de alimentación del gas y del sólido

$$\text{Conversión Completa: } u_{g_0} = A_1 \exp[m\varepsilon_0] + B_1 \quad (\text{H2g})$$

$$\text{Conversión Incompleta: } (\varepsilon_1 = \lambda; \varepsilon_0 = 0) \quad u_{g_0} = A_2 \exp[m\lambda] + B_2 \quad (\text{H2h})$$

$$A_4(1 - F) + B_4 = v_{Si} \quad (\text{H2i})$$

La temperatura del sólido al final de la zona de gasificación: ($\xi = \varepsilon^*$)

$$A_3(1 + v_1/Y) + B_3(1 + v_2/Y) = 0 \quad (\text{H2j})$$

Condición de consumo completo de carbón

$$\pi = \alpha [A_3(1/v_1 + 1/Y)(\exp[v_1(\varepsilon^* - \varepsilon_1)] - 1) + B_3(1/v_2 + 1/Y)(\exp[v_2(\varepsilon^* - \varepsilon_1)] - 1)] \quad (\text{H2k})$$

$$\text{Donde: } \pi = \frac{G_s(1 - X_{as})}{12} - \frac{G_s w_{O_2}}{32} \frac{(-\Delta H_{GH_2O})}{G_s c_p s T_r} \quad (\text{H2l})$$

Referencias

- Adánez, J; García, F (1990) Modeling of moving-Bed Coal Gasifiers. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, (29). Páginas 2079-2088.
- Allgower, E; Georg, K (1990) *Numerical Continuation methods: An Introduction*. Editorial Springer_Verlag. Berlin Heidelberg. Primera edición. Páginas 151-171.
- Amundson, N; Arri, L (1978) Char gasification in a countercurrent reactor. *AIChE journal*. Vol 24 No. 1. Páginas 87-101.
- Arri, L; Amundson, N (1978) An analytical study of single particle char gasification. *AIChE journal*. Vol 24 No. 1. Páginas 72-87.
- Arthur, J (1951) Reactions between carbon and oxygen. *Royal Society of Chemical. Transacciones de la Sociedad Faraday*. Vol. 47. Páginas 164-178.
- Astarita, J (1967) *Mass transfer with chemical reaction*, Elsevier publishing company. Páginas 90-101.
- Badillo, U (2009) *Modelado orientado a control de gasificadores*. Tesis de maestría. Universidad Nacional Autónoma de México. Ingeniería eléctrica. Páginas 7-32.
- Badillo, U (2014) *Modelado, Observación y control de reactores de gasificación*. Tesis de doctorado. Universidad Nacional Autónoma de México. Ingeniería eléctrica. Páginas 3-29.
- Badillo, U; Alvarez, J; Alvarez L (2019) Efficient modeling of the nonlinear dynamics of tubular heterogeneous reactors. *Computers & Chemical Engineering*. (123). Páginas 389-406.
- Betancourt, R (2003) *Transferencia molecular de calor masa y/o cantidad de movimiento*. Libro de la Universidad de Colombia. Sede Manizales. Páginas 339-341.
- Biba, V; Macák, J; Klose, E; Malecha, J (1978) Mathematical model for the gasification of coal under pressure. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 17 (1). Páginas 92-98.
- Bryden, K; Ragland, K (1996) Numerical modeling of a deep, fixed bed combustor. *Energy & Fuels*. 10 (2). Páginas 269-275.
- Buyikoğlu, A; Sivrioğlu, M (2001) A two-dimensional mathematical modeling of combustion chambers of coal-fired boilers with a fixed bed. *Energy sources* 23. Páginas 859-871.
- Caram, H; Fuentes, C (1982) Simplified model for a countercurrent char gasifier. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* Volumen 21. Páginas 464-472.
- Carberry, J (1976) *Chemical and Catalytic reaction engineering*. Editorial McGraw-Hill. New York. Páginas 5-6.
- Carey, G; Finlayson, B (1975) Orthogonal collocation on finite elements. *El sevier. Chemical engineering science*. 30. Páginas 587-596.
- Carrillo, A; González, K; Mendoza, O (2019) *Introducción al método de diferencias finitas y su implementación*

computacional. Trabajo de texto. Universidad Nacional Autónoma de México. Páginas 7-10.

Castells, X (2005) Tratamiento y valoración energética de residuos. Editorial Ediciones Díaz de Santos. Madrid. Páginas 424-428.

Cengel, Y; Boles, M (2009) Termodinámica. Editorial McGraw-Hill Interamericana. México. Sexta edición. Pagina 907.

De lasa, H; Salaices, E; Mazunder, T; Lucky, R (2011) Catalytic steam gasification of biomass: Catalysts, thermodynamics and kinetics. Chemical Reviews. 111(9). Páginas 5404-5433.

Denbigh, K; Turner J (1984) Chemical reactor theory. Editorial Cambridge University Press. Páginas 206-210.

Di Blasi, C (2000) Dynamic behavior of stratified downdraft gasifiers. Chemical Engineering Science, 55. Páginas 2931–2944.

Di Blasi, C (2004) Modeling wood gasification in a countercurrent fixed-bed reactor. AIChE Journal. 50. Páginas 2306–2319.

Di Blasi, C; Branca, C (2013) Modeling a stratified downdraft wood gasifier with primary and secondary air entry, Fuel. 104. Páginas 847-860.

Estrada, C; Zapata, A (2004) Gasificación de biomasa para producción de combustibles de bajo poder calórico y su utilización en generación de potencia y calor. Scientia Technica Año X, 25. Páginas 155-159.

García, H (2011) Modelación de la gasificación de biomasa en un reactor de lecho fijo. Tesis de maestría en ingeniería mecánica. Facultad de ingeniería en la Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia. Páginas 19-58.

Gibson, M; Euker, C (1975) Paper presented at AIChE Meeting. Los Angeles, CA.

Groeneveld, M; Van Swaaij, W (1980) 39 Gasification of char particles with CO₂ and H₂O. Chemical engineering science. 35(1-2). Páginas 307-313.

Hernández, O (2016) Análisis dinámico y caracterización de reactores de gasificación. Tesis de maestría. Universidad Nacional Autónoma de México. Ingeniería eléctrica. Páginas 1-2.

Hobbs, M; Radulovic, P; Smoot, L (1992) Modeling Fixed-Bed Coal Gasifiers. AIChE Journal. 38 (5). Páginas 681-702.

Hundsdoerfer, W; Verwer, J (2003) Numerical solutions of time-dependent advection-diffusion-reaction-equations. Volumen 33. Springer-Verlag. Springer Series in Computational Mathematics. New York. Páginas 215-323.

Kosky, P; Floess, J (1980) Global model of Countercurrent coal gasifiers. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. (19) 4. Páginas 586-592.

Koufopoulos, C; Papayannakos, N; Maschio, G; Lucchesi, A (1991) Modeling of the pyrolysis of biomass particles. Studies on kinetics, thermal and heat transfer effects. The Canadian Journal of chemical engineering. 69(4). Páginas 907-915.

Lafon, A; Yee, H (1996) Dynamical approach study of spurious steady-state numerical solutions for nonlinear

differential equations, part III. The effects of nonlinear source terms in reaction-convection equations. *Revista Internacional de dinámica de fluidos computacionales*. 6 (1). Páginas 1-36.

Lapidus, L; Pinder, G (1982) *Numerical Solution of partial differential equations in science and engineering*. John Wiley and Sons, New York. Páginas 34-43

Levenspiel, O (2004) *Ingeniería de las reacciones químicas*. Tercera edición. Editorial Limusa Wiley. México. Páginas 568-573.

Levenspiel, O; Bischoff, K (1964) *Patterns of flow in chemical process vessels*. Elsevier. *Advances in Chemical Engineering* 4. Páginas 95-198.

Liu, X; Jacobsen, E (2004) *On the use of reduce order models in bifurcation analysis of distributed parameter systems*. Elsevier. *Computers and engineering chemical*. Volumen 28 (1-2). Páginas 161-169

Malkow, T (2004) *Novel and innovative pyrolysis and gasification technologies for energy efficient and environmentally sound MSW disposal*. Elsevier. *Waste management* 4 (1). Páginas 53-79.

Manurung, R; Beenackers, A (1994) *Modeling and Simulation of an open core down-draft moving bed rice husk gasifier*. Springer Science+Business media Dordrecht. *Advances in Thermochemical Biomass Conversion*. Páginas 288-295.

Marin, I (2018) *Modelado de un reactor de gasificación y validación experimental* Tesis de maestría. Universidad Autónoma Metropolitana. Ciencias básicas e ingeniería. México. Páginas 1-4.

Myers, A; Seider W (1976) *Introduction to chemical engineering and computer calculations*, Prentice-Hall. Inc. Englewood Cliffs, N.J. Páginas 484-507

Pérez, J (2008) *Kynetic study of the biomass devolatilization process in particles sizes between 2-19 mm by means of thermogravimetric*. *Dyna*, Año 75, Nro. 155. Páginas 123-131.

Peréz, J (2009) *Gasificación de biomasa: Estudios Teórico-experimentales en lecho fijo equicorriente*. Editorial Universidad de Antioquia. Colección de Ciencia y Tecnología. Páginas 72-74.

Radulovic, P; Usman, M; Douglas, L (1995) *An improved model for fixed bed coal combustion and gasification*. Elsevier. *Fuel*. 74 (4). Páginas 582-594.

Rogel, A (2007) *Estudio numérico experimental de un gasificador estratificado que opera con biomasa, utilizando CFD*. Tesis de doctorado. Facultad de ingeniería. Universidad Nacional Autónoma de México. México. Páginas 35-37.

Samarti, L; Badillo, U; Álvarez, J (2019) *Modelado de orden reducido para la obtención de multiplicidad en un reactor tubular de combustión de carbón*. Academia Mexicana de investigación y Docencia en Ingeniería Química. Bahías de huatulco, Oaxaca, México. Páginas 1-6.

Schaefer, R; Vortmeyer, D; Watson, C (1973) *Steady state behavior of moving bed reactors*”, *Chemical Engineering Science, Energy y Fuels*, 29. Páginas 119-127.

Souza-Santos, M (2010) *Solid fuels combustion and gasification. Modeling, simulation and equipment operations*. CRC Press. Taylor & Francis Group. Segunda edición. Páginas 174-180.

Valverde, A; Sarria, B; Monteagudo, J (2007) Análisis comparativo de las características físico-químicas de la cascarilla de arroz. *Scientia et Technica* Año XIII 37. Páginas 255-260.

Villegas, G. (1990) Estudio de radiación térmica en medios porosos y reactores empacados. Tesis de maestría en Ingeniería Química, Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana, Ciudad de México, Páginas II-14, II-16.

Walker, P; Rusinko, F; Austin, L (1959) Gas reactions of carbon. Elsevier. *Advances in catalysis*. Vol 11 Páginas 133-221.

Wei, J (1979) A Stoichiometric Analysis of Coal Gasification. *Industrial and engineering chemistry Process*. 18(3). Páginas 554-558.

Yan, H; Heidenreich, C; Zhang D (1998) Mathematical modelling of a bubbling fluidized-bed coal gasifier and the significance of “net flow”. Elsevier. *Fuel*. 77 (9). Páginas 1067-1079.

Yoon, H; Wei, J; Denn, M (1978) A model for moving-bed coal gasification reactors. *American Institute of Chemical Engineers. AIChE Journal*. 24(5). Páginas 885-903.