

UNIVERSIDAD DE COSTA RICA
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

**DISEÑO, DIMENSIONAMIENTO Y COSTEO DE UN REACTOR A ESCALA DE
LABORATORIO PARA LA OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE LA
GASIFICACIÓN DE BIOMASA HÚMEDA EN AGUA A CONDICIONES SUPERCRÍTICAS**

INFORME DEL PROYECTO DE GRADUACIÓN PRESENTADO A CONSIDERACIÓN DE
LA ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA COMO REQUISITO FINAL PARA OPTAR
POR EL GRADO DE LICENCIATURA EN INGENIERÍA QUÍMICA

ORLANDO JOSÉ MATA MONGE

CIUDAD UNIVERSITARIA RODRIGO FACIO
SAN JOSÉ, COSTA RICA

2019

Proyecto de graduación presentado a consideración de la Escuela de Ingeniería
Química como requisito final para optar por el grado de Licenciatura en Ingeniería
Química:

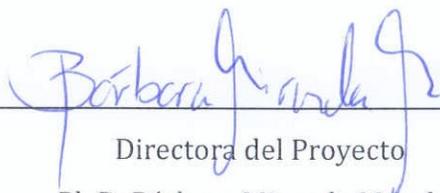
Sustentante:

Orlando Mata Monge

Comité Evaluador:



Presidente del Tribunal
M. Sc. Randall Ramírez Loría
Docente, Escuela de Ingeniería Química



Directora del Proyecto
Ph.D. Bárbara Miranda Morales
Docente, Escuela de Ingeniería Química



Lectora del Proyecto
M. Sc. Cindy Torres Quirós
Docente, Escuela de Ingeniería Química



Lector del Proyecto
Lic. Esteban Gamboa Gamboa
Docente, Escuela de Ingeniería Química



Miembro Invitado
Ph.D. Esteban Durán Herrera
Director, Escuela de Ingeniería Química

Dedicatoria

Dedico este proyecto a mi familia, que a lo largo de estos años de estudio me han apoyado. De igual forma, lo dedico a mis compañeros de clase y amigos, que de una u otra forma compartieron el deseo de aprender e intercambiar ideas y anécdotas durante mis años de estudio en esta universidad.

Agradecimientos

A mi papá Eugenio y mamá Elizabeth por darme la oportunidad de estudiar.

Agradezco a la profesora Bárbara por su dirección, recomendaciones, atención y paciencia durante la elaboración del presente proyecto. Asimismo agradezco a los profesores Cindy y Esteban por sus aportes a este proyecto.

Por último, agradezco a los profesores de esta universidad por sus labores de enseñanza y la calidad de conocimiento transmitido a lo largo de estos años de estudio.

Resumen

El objetivo principal de este proyecto es el diseño de un reactor apropiado para llevar a cabo la producción de hidrógeno mediante la conversión de biomasa en agua a condiciones supercríticas. Es importante mencionar que el presente proyecto considera en su análisis solamente tres reacciones que se involucran en el proceso: la reacción general del modelo de gasificación de biomasa, la reacción de reformado del agua y la reacción de formación de metano, y se asume que la conversión completa del carbono ocurre en su totalidad. Sin embargo, en el análisis de procesos de gasificación las reacciones a partir del carbono sólido como la reacción de Boudouard son importantes porque permiten cuantificar la formación de depósitos de carbono y predecir la formación de otros componentes no deseados como los alquitranes, por lo que el alcance de este proyecto se delimita a un ejercicio académico inicial sobre el tema.

En relación con lo anterior, se tomó como punto de partida para el presente diseño una escala experimental del sistema de reacción por dos razones principales. La primera, asegurar que a una pequeña escala la introducción de esta tecnología al país permita estimular la innovación y la interacción entre redes de trabajo y segundo, diseñar un reactor compacto que permita ajustar varios parámetros de diseño con el objetivo de realizar diseños experimentales para obtener una validación de los aspectos relacionados con las condiciones de operación para el proceso como por ejemplo, la formación de depósitos de carbono y alquitranes.

Es de interés evaluar la capacidad del diseño y predecir el efecto de diversos factores tales como los rangos de temperaturas y presiones supercríticas, tasas de consumo de biomasa húmeda y el tiempo de residencia y con ello obtener respuestas sobre las dimensiones del reactor, geometría del montaje, el régimen de flujo, la concentración y la humedad de la biomasa, presencia de catalítico, materiales de construcción, y la composición del gas, así como el valor energético del producto principal y los productos secundarios.

Para ejecutar el diseño, se consideraron aquellas partes esenciales del equipo

como bombas, etapas de precalentamiento y enfriamiento, aislantes, reguladores de presión y temperatura, válvulas, contenedores y receptores de biomasa, líquido y productos, entre otros.

Se determinó que las condiciones de operación para el reactor serán una temperatura de 950 K, una presión de 25 MPa, una fracción de masa del 10 % de biomasa y un tiempo de reacción de 120 segundos para los cuales se favorece la producción de hidrógeno como el producto principal, logrando una eficiencia térmica de alrededor de 16 %, para conversiones de hidrógeno del 70 % y una capacidad del sistema de producir 6,96 moles de hidrógeno por kilogramo de biomasa.

El costo del proyecto está valorado en aproximadamente \$ 38 940, y el costo de operación es de \$1 155 para un costo aproximado de \$ 87 por kilogramo de hidrógeno producido mediante la gasificación en agua supercrítica.

Se recomienda adjuntar al diseño un sistema de control de proceso que permita asegurar el cumplimiento de los parámetros de operación y aumentar el factor de seguridad del proceso.

Índice General

Dedicatoria.....	i
Agradecimientos.....	iii
Resumen	v
Índice General.....	vii
Índice de Cuadros.....	xi
Índice de Figuras	xiii
Capítulo 1 : Introducción.....	1
Capítulo 2 : Marco Teórico.....	5
2.1 Producción de hidrógeno como vector energético sostenible.....	5
2.2 La biomasa como materia prima.....	7
2.2.1 Celulosa.....	7
2.2.2 Hemicelulosa.....	8
2.2.3 Lignina.....	9
2.3 Métodos para la producción de hidrógeno a partir de la conversión de biomasa	12
2.3.1 Fermentación y fermentación oscura	13
2.3.2 Reformado	14
2.3.3 Fotólisis y organismos fotosintéticos.....	16
2.3.4 Pirólisis	17
2.3.5 Hidrólisis	18
2.3.6 Gasificación.....	19
2.4 Gasificación de biomasa en agua supercrítica.....	21
2.4.1 Propiedades del agua supercrítica	22
2.5 Cinética de las reacciones de descomposición de la biomasa.....	25
2.5.1 Mecanismo de reacción de descomposición de la celulosa	25

2.5.2	Mecanismo de reacción de descomposición de la hemicelulosa	26
2.5.3	Mecanismo de reacción de descomposición de la lignina	27
2.6	Reactores de gasificación	30
2.7	El hidrógeno como combustible vehicular	32
2.7.1	Desempeño del hidrógeno para la aplicación en el sector transporte 33	
Capítulo 3	: Condiciones de operación	35
3.1	Selección de la biomasa	37
3.2	Caracterización de la biomasa	40
3.3	Estudio sobre la termodinámica del equilibrio químico del proceso	43
3.3.1	Constantes de equilibrio y estequiometría de las reacciones	46
3.3.2	Ecuación de estado y coeficientes de fugacidad	49
3.3.3	Resultados del análisis termodinámico	51
3.4	Estudio sobre la cinética de las reacciones del proceso	59
3.4.1	Resultados del análisis cinético	62
3.5	Definición de las condiciones de operación del reactor	65
3.6	Análisis energético del proceso de gasificación a condiciones supercríticas 66	
3.6.1	Transferencia de calor a condiciones supercríticas	66
3.6.2	Eficiencias del proceso de gasificación en agua a condiciones supercríticas 68	
Capítulo 4	: Diseño del sistema de reacción	73
4.1	Definición de las especificaciones del reactor	74
4.1.1	Tipo de reactor, volumen y dimensiones	74
4.1.2	Material	75
4.1.3	Catalizador	76
4.2	Descripción del proceso de gasificación a condiciones supercríticas	77

4.2.1	Preparación de la mezcla de biomasa y agua.....	77
4.2.2	Sistema de alta presión y bombeo	79
4.2.3	Sección de precalentamiento e intercambio de calor	80
4.2.4	Sección de reacción	82
4.2.5	Sección de condensación.....	84
4.2.6	Sección de control y reducción de presión.....	85
4.2.7	Sección de separación de líquidos y gas.....	86
4.2.8	Sección de almacenamiento y análisis.....	87
4.3	Diagrama de flujo del proceso y configuración del sistema de reacción	88
Capítulo 5	: Costeo del sistema de reacción.....	89
5.1	Costos de operación fijos.....	89
5.2	Costo de Capital.....	92
Capítulo 6	: Muestra de cálculo.....	93
6.1	Balance de masa para el análisis termodinámico en el reactor	93
6.1.1	Cálculo de la formula empírica para el rastrojo de piña.....	93
6.1.2	Relaciones estequiométricas para los máximos de conversión de H ₂	94
6.2	Balance de masa para el análisis termodinámico	96
6.2.1	Calculo de los valores de las fracciones molares	99
6.2.2	Cálculo de los valores de los coeficientes de fugacidad	102
6.2.3	Detalles de los mecanismos de reacción para el análisis de la cinética	113
6.2.4	Distribución del fluido a partir de la bomba.....	118
6.2.5	Balance de masa de agua de enfriamiento en el serpentín.....	118
6.2.6	Cálculo de las propiedades de los fluidos	120
6.2.7	Calculo del régimen de flujo.....	121
6.3	Balances de energía en el reactor	128
6.3.1	Balance de masa en el punto de entrada al reactor	128

6.3.2	Cálculo de calores de formación.....	129
6.3.3	Estimación del HHV y LVH para la biomasa y los gases producto de la gasificación.	129
6.3.4	Consideraciones, aproximaciones y suposiciones.....	135
6.3.5	Cálculo del poder calorífico para los productos de gasificación de la biomasa	137
6.3.6	Cálculo de la eficiencia fría del proceso de gasificación.....	139
6.3.7	Cálculo de la eficiencia térmica del proceso	140
6.3.8	Cálculo del costo de la materia prima	141
Capítulo 7	: Conclusiones y Recomendaciones	143
7.1	Conclusiones.....	143
7.2	Recomendaciones.....	144
Bibliografía.....		147
Anexos.....		159

Índice de Cuadros

Cuadro 3.1. Resumen de los parámetros relevantes en la caracterización de la biomasa según la región y el autor.	41
Cuadro 3.2. Análisis elemental cualitativo para las hojas de piña (Nanda et al., 2016).	42
Cuadro 3.3. Análisis en términos de las coordenadas de reacción α y β	46
Cuadro 3.4. Rango de variación de las condiciones de operación utilizados en el estudio termodinámico.	51
Cuadro 3.5. Condiciones de operación definidos a partir del estudio termodinámico.	65
Cuadro 3.6. Resumen de los parámetros energéticos obtenidos más importantes.....	70
Cuadro 3.7. Resumen de los parámetros energéticos del hidrógeno	72
Cuadro 4.1. Dimensiones características del reactor.	82
Cuadro 4.2. Propiedades del horno tubular Carbolite Gero VST12-400.....	83
Cuadro 4.3. Parámetros de diseño de serpentín helicoidal.....	85
Cuadro 5.1. Resumen de costos de operación mensuales para la gasificación.....	90
Cuadro 5.2. Resumen del costo capital de la inversión para la construcción del sistema.	92
Cuadro 6.1. Balance de masa con respecto a los moles totales de carbono, hidrógeno y oxígeno.....	97
Cuadro 6.2. Resumen del balance de masa en el reactor.	100
Cuadro 6.3. Fracciones molares obtenidos para el balance de masa.	101
Cuadro 6.4. Parámetros críticos para cada uno de los componentes en la mezcla.....	102
Cuadro 6.5. Parámetros termodinámicos para los componentes puros en la mezcla.	103
Cuadro 6.6. Parámetro de interacción binario entre los componentes de la mezcla.	104
Cuadro 6.7. Parámetro 1-kij entre los componentes de la mezcla.	105

Cuadro 6.8. Parámetro $a \propto ij$ para cada una de las combinaciones de los componentes.	106
Cuadro 6.9. Parámetro b_{ij} para cada una de las combinaciones de los componentes.	106
Cuadro 6.10. Parámetro $x_{ij}b_{ij}$ para cada una de las combinaciones de los componentes.	107
Cuadro 6.11. Sumatoria del parámetro $x_{ij}b_{ij}$ para cada uno de los componentes.	109
Cuadro 6.12. Parámetro b_i^* para cada uno de los componentes de la mezcla.	109
Cuadro 6.13. Sumatoria del parámetro $j = 1x_{j,i}$, j para cada uno de los componentes de la mezcla.	110
Cuadro 6.14. Parámetro a_i^* para cada uno de los componentes de la mezcla.	110
Cuadro 6.15. Constantes de velocidad de reacción.	114
Cuadro 6.16. Resumen de la simbología para los componentes.	115
Cuadro 6.17. Pérdidas menores para flujo laminar.....	122
Cuadro 6.18. Propiedades de las líneas de tubería del sistema.....	122
Cuadro 6.19. Valores de los parámetros de flujo en el sistema.	123
Cuadro 6.20. Flujo másico de los componentes en la corriente de productos.....	129
Cuadro 6.21. Entalpía de formación para los componentes en la entrada.....	132
Cuadro 6.22. Parámetros del polinomio para determinar las capacidades caloríficas molares de los productos.....	132
Cuadro 6.23. Entalpía de formación para los componentes en la salida.....	133
Cuadro 6.24. Balance de energía para los componentes en la entrada del reactor. ...	135
Cuadro 6.25. Balance de energía para los componentes en la salida del reactor.	136
Cuadro 6.26. Poder calorífico inferior de la mezcla de los productos de la gasificación.	137

Índice de Figuras

Figura 2.1. Representación de la estructura estereoquímica fundamental de la celulosa (Stokke et al., 2014).	8
Figura 2.2. Representación de la estructura química de la hemicelulosa (Gandía et al., 2013).	9
Figura 2.3. Representación de la estructura química de la lignina (Vega et al. 2015).10	
Figura 2.4. Diagrama que muestra las rutas para la producción de hidrógeno a partir de biomasa (Gandía et al., 2013).	13
Figura 2.5. Densidad, constante dieléctrica, viscosidad y producto iónico del agua en función de la temperatura a una presión de 25 MPa (Hodes et al., 2004).	23
Figura 2.6. Variación de las propiedades termofísicas del agua en función de la temperatura a una presión de 25 MPa (Yu et al, 2013).	24
Figura 2.7. Ruta de reacción de descomposición de la glucosa en agua supercrítica (Adschiri, 2014).	26
Figura 2.8. Mecanismo para la descomposición de d-xilosa (Aida et al., 2010).	27
Figura 2.9. Modelo simplificado del dímero de lignina (1-metoxi-2-(4-metoxifenoxi) benceno (Zhang et al., 2016).	28
Figura 2.10. Mecanismo de reacción para la descomposición de 2-metoxifenol (Yong & Matsumura, 2013).	29
Figura 3.1. Comparación de indicadores de relación entre biomasa húmeda y seca por área para sectores agrícolas en Costa Rica para el año 2012 (Coto, 2013).	38
Figura 3.2. Esquema de la distribución del cultivo de piña en Costa Rica (CANAPEP, 2016).	39
Figura 3.3. Efecto del cambio en la temperatura en el rendimiento de los componentes (P=25 MPa; fracción de masa= 10 %).	52
Figura 3.4. Comparación de la incidencia del cambio en la temperatura en el rendimiento de los componentes principales (P=25 MPa; fracción de masa= 10 %).	53

Figura 3.5. Efecto del cambio en la presión, en el rendimiento de los componentes (T= 950 K; fracción de masa= 10 %).	55
Figura 3.6. Efecto del cambio en la fracción de masa, en el rendimiento de los componentes (P=25 MPa; T= 950 K).	56
Figura 3.7. Comparación de la incidencia del cambio en la fracción masa en el rendimiento de los componentes principales (T=950 K; P=25 MPa).	57
Figura 3.8. Trayectorias del rendimiento para los componentes del proceso de gasificación en agua a 950 K y 25 MPa, para un $\tau= 120$ s y un volumen del reactor de 1 L.	62
Figura 3.9. Trayectorias de rendimiento para los componentes del proceso de gasificación en agua a 1000 K y 25 MPa, para varios tiempos de residencia.	63
Figura 3.10. Eficiencia energética fría de los componentes del proceso de gasificación (%).	69
Figura 3.11. Eficiencia energética del proceso de gasificación (%).	71
Figura 4.1. Esquema general del proceso de gasificación en agua supercrítica (Marrone et al., 2004).	73
Figura 4.2. Ilustración del molino analítico universal MF10 del proveedor IKA (IKA, 2016).	78
Figura 4.3. Esquema de la bomba de alta presión 260D Teledyne Isco (Teledyne Isco, 2012).	79
Figura 4.4. Perfil de temperatura de salida para el intercambiador de calor contracorriente con respecto al área total mediante el método de las unidades de transferencia.	81
Figura 4.5. Ilustración del intercambiador de calor de tubo y coraza Modelo A21.	81
Figura 4.6. Esquema del sistema horno y reactor.	83
Figura 4.7 Perfil de temperatura de salida para el condensador con respecto al área mediante el método de las unidades de transferencia.	84
Figura 4.8. Regulador de alta presión del proveedor Swagelok.	86

Figura 4.9. Separador líquido/gas de membrana del proveedor Genier Filters.....	87
Figura 4.10. Diagrama de flujo propuesto para el reactor de gasificación de biomasa en agua a condiciones supercríticas.....	88
Figura 6.1. Coeficientes de fugacidad ϕ para cada uno de los componentes de la mezcla en función de la temperatura (P=25 MPa; fracción de masa= 10 %)......	112
Figura 6.2. Esquema de la configuración del equipo.	124

Capítulo 1: Introducción

En la actualidad, la mayor parte de la demanda de energía en todo el mundo proviene de los combustibles fósiles, los cuales forman una parte esencial e integral del desarrollo de las actividades modernas postindustriales, y solamente una proporción muy pequeña de la energía se deriva de fuentes renovables tales como la energía solar, la eólica, la hidráulica, y la geotérmica(X. Li, 2011).

Uno de los mayores problemas al cual se enfrenta el sector energía es el conflicto entre el aumento de la demanda de energía y la escasez del suministro existente, dentro del cual los combustibles fósiles representan un gran porcentaje del suministro. También, esto tiene implicaciones asociadas con las preocupaciones de la utilización de estas fuentes de energía convencionales como lo son las emisiones de gases de efecto invernadero que conducen al cambio climático, así como el impacto negativo en la salud humana de otros contaminantes asociados (Zhang et al., 2016).

Realizando una comparación de la concentración atmosférica global de CO₂ en un periodo de 40 años, en el año 1970 ésta era de aproximadamente 330 ppm, alcanzando el valor de 390 ppm en 2010 lo que significó un incremento de 60 ppm. El efecto más preocupante de este hecho es el aumento en la temperatura promedio global, ya que las proyecciones indican que un aumento superior a los 2 °C podría generar un desbalance en el clima debido al incremento del 43 % de las emisiones de CO₂ hasta el año 2035, alcanzando niveles de hasta 450 ppm en la concentración atmosférica (Gandía et al., 2013).

Asimismo, la tasa de regeneración de estos combustibles y fuentes de energía agotables, tales como el carbón, el petróleo y el gas natural es del orden de miles de años, y su tasa de consumo supera con creces la tasa de reposición, con lo cual es evidente que estos combustibles serán escasos y la demanda global de energía primaria se agotará eventualmente, por lo que se debe garantizar el suministro adecuado de

energía renovable en un futuro próximo (Michaelides, 2012).

Es por ello no queda duda alguna de que las energías renovables representan los recursos energéticos del futuro por una razón muy básica en comparación con los combustibles fósiles, ya que no se agotan cuando se utilizan y la mayoría están estrechamente relacionados con la mayor fuente primaria de energía disponible en el planeta: la energía obtenida de la luz solar. A partir de ésta, es que indirectamente se produce energía hidroeléctrica a través del movimiento del agua de lluvia, y la biomasa a través de la fotosíntesis principalmente (Aswathanarayana et al, 2010).

Li (2011) señala que el dominio de una sola fuente y sistema de energía, por más novedoso y perfecto que pudiera ser en ese momento, puede llegar a producir un daño permanente ya sea por la magnitud de su impacto en el medio o por fatiga, y se volvería insostenible en el largo plazo ya que el impacto negativo sería aditivo y repetitivo una vez alcanzado un nivel más allá del umbral crítico (X. Li, 2011).

Por lo tanto, Li (2011) señala que la diversidad puede ser la clave para el desarrollo sostenible y la seguridad energética, por lo que se debe anticipar la diversificación de los sistemas energéticos de forma saludable y beneficiosa para la humanidad y el medio ambiente en su conjunto. Es por ello que para cada uno de estos sistemas, es importante considerar la naturaleza de su impacto ambiental, social y económico asociado debido a que cada uno de ellos posee diferentes impactos con el avance de la tecnología energética involucrada (X. Li, 2011).

Un sistema de energía no se debe analizar como una cadena sino como una matriz integrada de componentes que pueden tener más de una entrada de energía, y más de una salida, y sus instalaciones deben cubrir la estructura que abarca la extracción o recuperación de las fuentes de energía sobre: la conversión, la transmisión, el almacenamiento y la distribución final a los usuarios (Sørensen, 2011).

Otra definición importante desde el punto de vista de la urbanización, considera la interdependencia del crecimiento y desarrollo de estos sistemas y la ciudad como uno sólo; se especifica como la integración de los sistemas de energía que comprende

desde los recursos, la tecnología y las redes dentro de los límites de la ciudad, la interconversión de los vectores de energía, la entrega de los servicios finales de energía y la disposición de los desechos (Keirstead & Shah, 2013).

Es importante concluir que para dirigir la innovación tecnológica de nuevos sistemas energéticos hacia un futuro libre de carbono, entendiendo los complejos contextos sociales relacionados con su desarrollo e implementación, podrá ser alcanzado concentrando los esfuerzos en acelerar la innovación de tecnologías energéticas específicas en conjunto con la adopción de nuevas políticas de cambio enfocados en el bien público y los amplios beneficios a la sociedad (Alic & Sarewitz, 2016).

En relación con la diversificación de los sistemas energéticos mencionado anteriormente, la biomasa residual se considera una opción viable ya que los combustibles derivados de su conversión son neutros en carbono ya que las plantas utilizan el CO₂ neto liberado de su combustión durante la fotosíntesis. Asimismo, el hidrógeno es un combustible limpio, ya que su combustión produce agua, lo que lo hace atractivo en comparación con otros combustibles gaseosos (Reddy et al, 2014).

Recientemente, la gasificación se ha propuesto como uno de los procesos termoquímicos claves para la conversión de biomasa, con la ventaja de que mediante la gasificación es posible convertir un combustible sólido en un gas que mantiene alrededor del 80 % de la energía química del combustible original, con una amplia gama de aplicaciones en la producción de calor y energía, y como materia prima para la síntesis de combustibles y productos químicos (Higman & Burgt, 2008).

Es aquí donde la gasificación de biomasa en agua a condiciones supercríticas juega un papel importante en comparación con otras técnicas de gasificación convencional; su novedad se relaciona con el hecho de que el agua supercrítica tiene un doble papel como reactivo y medio de gasificación de biomasa proporcionando un ambiente homogéneo para las reacciones de gasificación, que reduce las limitaciones de transferencia de masa de la reacción y genera un ambiente más adecuado para las reacciones involucradas (Reddy et al, 2014).

Se determinó que el rastrojo de piña es de interés como potencial fuente de energía luego de una valoración de la situación actual en Costa Rica en relación con la generación y disponibilidad de biomasa. Se seleccionó como materia prima por el aumento sostenido del área cultivada de la piña, ya que por cada hectárea de piña se generan entre 220 y 250 toneladas de rastrojo y el manejo de estos residuos es poco tecnificado (O'neal Coto, 2018).

Por último, es importante recalcar que el presente diseño consiste en un sistema de baja capacidad de producción para estudios a nivel de laboratorio; al ser una tecnología incipiente es de interés fomentar la integración de más estudios sobre el tema en nuestro país, de forma que proyectos como este permitan la validación de los resultados obtenidos de los aspectos relacionados con la gasificación en agua a condiciones supercríticas para su implementación a futuro dentro de la matriz energética.

Debido a lo anterior es que el objetivo principal del proyecto es diseñar un reactor para llevar a cabo la producción de hidrógeno por la conversión de biomasa en agua a condiciones supercríticas, y los objetivos específicos a cumplir consisten en realizar los balances de masa y energía en el reactor; realizar una comparación entre la energía utilizada para llevar a cabo la gasificación de biomasa húmeda para obtener el hidrógeno, y la energía que aporta el hidrógeno y los demás productos como vector energético, y por último plantear el costo económico para la instalación del reactor diseñado y dimensionado, así como el costo de su puesta en marcha.

Capítulo 2: Marco Teórico

2.1 Producción de hidrógeno como vector energético sostenible

En términos globales, en el año 2015 varios acontecimientos relacionados con el sector energético tales como la significativa disminución de los precios mundiales de los combustibles fósiles y la firma del acuerdo de Paris sobre el cambio climático que reunió a la comunidad global, fueron indicativos de que una transición energética global se encuentra en camino (REN21, 2016).

Anualmente, el 92 % del hidrógeno que se produce es destinado al procesamiento de petróleo en las refinerías y la producción de productos químicos como el amoníaco y metano. Se producen en el mundo cerca de 38 megatoneladas de hidrógeno al año, lo que equivale a 5000 PJ de energía en un mercado valorado en 60 billones de dólares. Sin embargo, se espera que con el auge en el desarrollo de tecnologías en el sector transporte, la demanda se incremente (Levin & Chahine, 2010).

En relación con lo anterior, existen una serie de proyectos que aunque lejanos de nuestra realidad resultan alentadores en el marco de esta transición. Por ejemplo, un proyecto denominado HyBalance conformado por varios suplidores de servicios de hidrógeno, establecerá una de las instalaciones de hidrógeno más avanzadas de Europa, propiamente en Dinamarca en vista de su enfoque actual en la energía renovable y la aplicación de hidrógeno en los sistemas energéticos del futuro; ésta será una de las instalaciones de producción de hidrógeno que finalmente entró en servicio en el año 2018 (“HyBalance project in Denmark to demo green hydrogen energy”, 2016).

Lo anterior engloba el concepto de energía renovable conocido como “Economía del Hidrógeno” el cual se enfoca en la reducción y la eventual eliminación del dióxido de carbono y otros gases emitidos causantes del efecto invernadero y contribuye a mejorar la seguridad energética; representa a su vez una solución potencial para

satisfacer las necesidades energéticas globales actuales lo cual se ve reflejado en el hecho de que durante los últimos 15 años se han intensificado las actividades en el desarrollo de tecnologías relacionadas con el hidrógeno (X. Li, 2011).

Algunos autores como Gandía et al. (2013), afirman que para lograr la transición hacia la economía del hidrógeno efectivamente, debe existir un consenso de que su evolución se debe realizar primeramente de forma descentralizada, basada en la producción local superando la carencia de la infraestructura adecuada para la transición; luego de esto, una vez establecida la infraestructura para su distribución, la producción a gran escala y a costos accesibles, se dará el cambio hacia una forma centralizada (Gandía et al., 2013).

Un concepto importante a considerar es el de portación de energía, donde las fuentes de energía renovables previsible hoy día como lo son el agua, la radiación solar, el viento, con la tecnología desarrollada hasta hoy son capaces de producir en su mayor parte electricidad como un portador de energía. Fijando la atención en el hidrógeno, este elemento se convierte en un componente portador mucho más útil debido a que cuenta con la ventaja de ser almacenado y por ende, es transportable como combustible, o puede convertirse en energía eléctrica en dispositivos tales como pilas de combustible (Honnery & Moriarty, 2012).

Para ser usado en motores de combustión interna, algunas de las propiedades lo diferencian bastante de otros carburantes derivados del petróleo. El hidrógeno no es tóxico, pero su inflamabilidad en el aire se encuentra entre el 4 % y el 75%, lo que le brinda un rango amplio en comparación con otros combustibles; asimismo su difusividad es superior y el hidrógeno tiene relativamente alta temperatura de auto-ignición (Fayaz et al., 2012).

2.2 La biomasa como materia prima

El concepto de biomasa es definido según la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático como “el material orgánico no fosilizado y biodegradable procedente de plantas, animales y microorganismos. También se incluirán productos, subproductos, residuos y desechos de la agricultura, la silvicultura y las industrias conexas, así como las fracciones orgánicas no fosilizadas y biodegradables de los residuos industriales y municipales. La biomasa también incluye gases y líquidos recuperados de la descomposición de material orgánico no fosilizado y biodegradable” (UNFCCC, 2005).

La biomasa ha sido considerada como una fuente primaria significativa en el desarrollo de procesos para la producción de combustibles derivados y productos químicos debido a su estructura química y los principales componentes orgánicos de la misma, siendo la lignocelulosa el principal. Éste a su vez puede dividirse en cuatro componentes que son la celulosa, la hemicelulosa, la lignina y otros extractos, los cuales generalmente poseen pesos moleculares altos y contribuyen con mucha masa como sustrato (Balat & Kirtay, 2010).

Un aspecto importante en los procesos de conversión de la biomasa es que la cantidad de carbono que puede liberar es equivalente a la cantidad de carbono que absorbió durante su etapa de crecimiento, por lo que ésta se puede considerar como carbono neutral, y no se traduce en un aumento neto de carbono al medio ambiente en el largo plazo cuando se queman los materiales lignocelulósicos, contrario al CO₂ ya presente en la atmósfera como resultado del uso de combustibles fósiles que no puede ser absorbido por el medio ambiente (Baskar et al., 2012).

2.2.1 Celulosa

A través del proceso de la fotosíntesis las plantas producen glucosa como azúcar simple, el cual forma el biopolímero lineal más abundante en la tierra conocido como celulosa, y que representa más del 40 % de todo el carbono fijo en la biosfera.

Con respecto a su estructura molecular, es posible describirlo como un polímero de cadena larga que está compuesto de monómeros de glucosa anhídrida unidos de extremo a extremo por enlaces β -1,4 glicosídicos, como se muestra en la Figura 2.1(Stokke et al., 2014).

Las moléculas de celulosa están orientadas al azar con una tendencia a formar enlaces de hidrógeno intramoleculares e intermoleculares a partir de las unidades de la celobiosa, que constituyen el bloque básico de dos moléculas de glucosa en una cadena del polímero; el número de unidades de glucosa se conoce como el grado de polimerización que resulta en la agregación molecular para formar una serie de estructuras lineares con un alto grado de orden espacial conocidas como microfibrillas, lo que le confiere propiedades cristalinas(Brown & Brown, 2014)

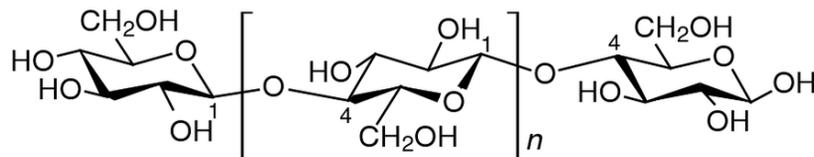


Figura 2.1. Representación de la estructura estereoquímica fundamental de la celulosa (Stokke et al., 2014).

2.2.2 Hemicelulosa

La diversidad de la constitución de varias estructuras de hemicelulosas permite hablar de varias de ellas por el hecho de que están constituidas a partir de una diversidad de monómeros de hidratos de carbono: hasta trece diferentes monosacáridos han sido identificados en las paredes celulares, entre los que se incluyen estructuras de anillo como la furanosa de cinco miembros y la piranosa de seis miembros. Debido a que las hemicelulosas tienen una estructura más abierta que la celulosa, son más higroscópicas y atraen moléculas de agua más fácilmente, y son considerablemente más solubles (Stokke et al., 2014).

Profundizando más en detalle sobre su estructura orgánica, en la Figura 2.2 se

puede describir como un azúcar heteropolimérico y azúcares ácidos cuyos componentes de soporte son unidades de enlace 1,4-β-D-piranosil con orientación ecuatorial; asimismo debido a su alta complejidad química y contrario al caso de la celulosa no es posible la formación de dominios semicristalinos (Gandía et al., 2013).

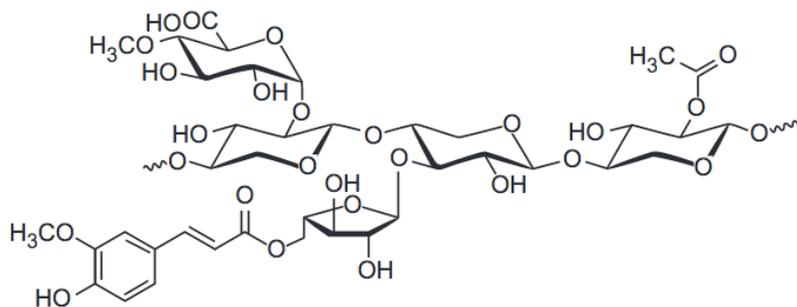


Figura 2.2. Representación de la estructura química de la hemicelulosa (Gandía et al., 2013).

2.2.3 *Lignina*

La biosíntesis de lignina da como resultado una estructura extremadamente variable, incluso dentro de la misma planta, debido a que implica la polimerización por radicales libres en los bloques de construcción, y la cual a diferencia de la celulosa y las hemicelulosas, se constituye como una molécula amorfa que contiene estructuras aromáticas en combinación con cadenas alifáticas. Otra característica importante es que, al ser una molécula hidrófoba, la lignina contrasta fuertemente con la naturaleza higroscópica de la fracción basada en carbohidratos de la pared celular, particularmente las hemicelulosas (Stokke et al., 2014).

Las ligninas pueden definirse como sustancias poliméricas amorfas tridimensionales que consisten de fenilpropano, el cual representa el polímero aromático fenólico más abundante (Figura 2.3); asimismo este componente posee tres precursores alcoholes aromáticos conocidos como monolignoles, tales como el p-coumaril, el alcohol coniferílico y alcoholes sinapílicos. Sin embargo, a pesar de la diferencia y complejidad de las estructuras, es posible asignar un vínculo dominante en la lignina con-

siderando los enlaces de β -aril-éter de fenilpropano (β -O-4), que representan entre el 45 % y el 50 % de los enlaces que conectan las unidades de fenilpropano en la lignina de maderas blandas (Yong & Matsumura, 2012).

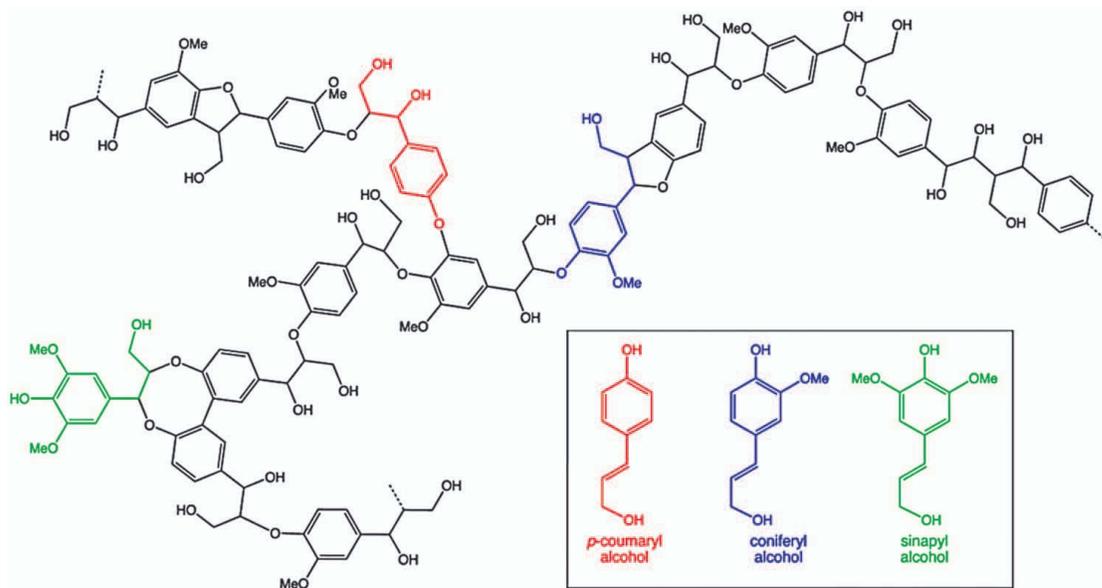


Figura 2.3. Representación de la estructura química de la lignina (Vega et al. 2015).

Como se mencionó anteriormente, en resumen, la lignocelulosa es el componente principal de la biomasa, y describe la sustancia estructural producida por las plantas en crecimiento a partir de la cual se construyen sus raíces, tallos, ramas y hojas de la planta y que constituye la base de las paredes celulares, tanto de las plantas no sólidas conocidas como herbáceas y de las leñosas, como los árboles y arbustos. Todas las plantas en general producen sustancia lignocelulósica, constituida de los tres principales polímeros estructurales naturales descritos anteriormente (Stokke et al., 2014).

Es importante aclarar que resulta más preciso asociar la lignocelulosa a un tipo específico de planta, una cosecha o un cultivo o fuente de madera procesada, en vez de emplear una categorización singular para todos los materiales vegetales, ya que exis-

ten diferencias en la composición química y estructural de los materiales de varias familias, géneros y especies de plantas (Stokke et al, 2014).

Es debido a lo anterior, que una vez aclarados cada uno de los componentes presentes en la biomasa, es importante llegar a conceptualizarla de manera que se simplifique tanto su estructura química, como su composición. Dado que el azúcar se almacena en cualquiera de las formas poliméricas anteriores, por cuestiones prácticas se puede asumir que la mayoría de la biomasa es aproximadamente glucosa, en un 75 % (Tojo & Hirasawa, 2014).

2.3 Métodos para la producción de hidrógeno a partir de la conversión de biomasa

Se han desarrollado varias técnicas para llevar a cabo la producción de hidrógeno mediante diversos procesos, entre los que se incluyen la electrólisis del agua, la reforma termocatalítica de compuestos orgánicos ricos en hidrógeno como el metano, el reformado con vapor, la utilización de agua supercrítica, y la oxidación parcial, sin olvidar los procesos biológicos que involucran la utilización de microorganismos, donde cada una tiene diferentes condiciones de reacción con diferentes sustratos y eficiencias de conversión (Levin & Chahine, 2010).

Estas tecnologías de conversión permiten la división en dos plataformas importantes que se derivan de la suposición de que el 75 % de la biomasa está constituida por carbohidratos; la primera de ellas se basa en la conversión bioquímica enfocada en la fermentación de los azúcares obtenidos de la biomasa y la segunda se enfoca en los procesos de gasificación basados en la conversión termoquímica, como se puede observar en el diagrama de la Figura 2.4 (Xie & Gathergood, 2013).

Es importante considerar que, aunque novedosas, existen varias limitantes en el proceso de producción de hidrógeno y que representan un reto a futuro, para alcanzar aspectos sencillos como la disponibilidad a un precio y estándares de calidad aceptables. Una de ellas tiene que ver con el hecho de que el hidrógeno producido por los métodos y con la tecnología existente utiliza otros combustibles primarios como lo son los hidrocarburos fósiles; otras tecnologías más amigables lo obtienen a partir de material orgánico como la biomasa, o bien del agua mediante el suministro de energía con el fin de romper los enlaces químicos (Galvagno et al., 2013).

A continuación, se realizará una descripción que permita conocer algunos detalles de los procesos más comunes disponibles para la conversión de biomasa.

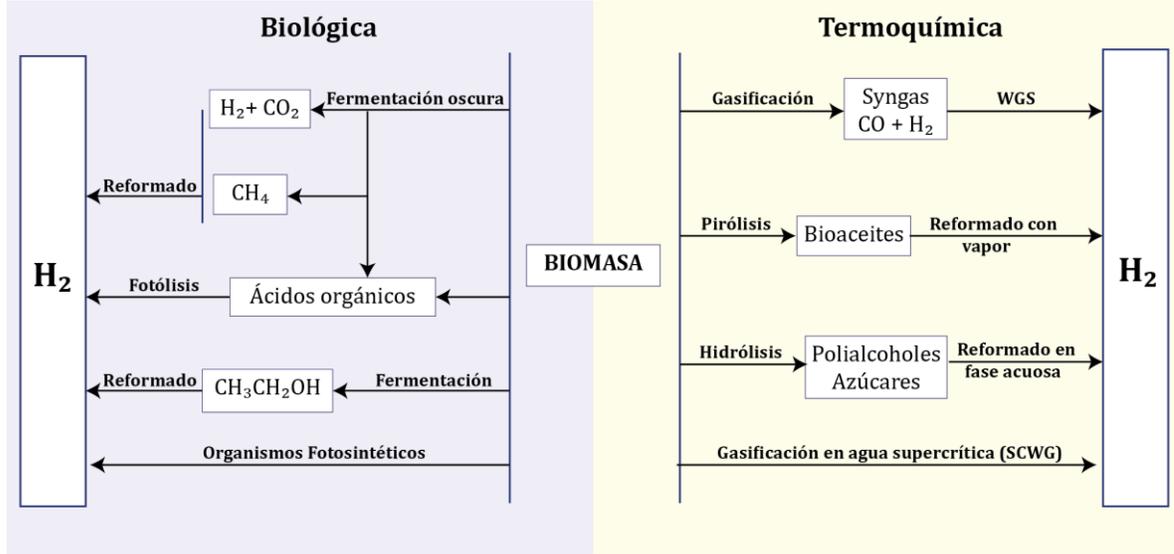
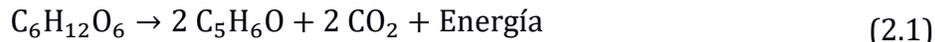


Figura 2.4. Diagrama que muestra las rutas para la producción de hidrógeno a partir de biomasa (Gandía et al., 2013).

2.3.1 Fermentación y fermentación oscura

En general, el término fermentación se deriva del verbo latino “ferver” que significa hervir, que describe la aparición de ebullición debido a la producción de burbujas de dióxido de carbono, causadas por el catabolismo anaeróbico de los azúcares derivados de carbohidratos tal como la glucosa, presentes en el extracto. Es un proceso muy práctico, pero la selección del sustrato adecuado dependerá sin embargo de su biodegradabilidad, la disponibilidad, el coste y el contenido de hidratos de carbono, como los factores más importantes a considerar (Baskar et al, 2012)

Es posible llevar a cabo varios tipos de fermentación. En la fermentación alcohólica, el sustrato se fermenta para la obtención de etanol como producto principal donde a través de una ruta anaeróbica la glucosa se convierte en etanol y CO_2 por medio de glicólisis como se muestra en la reacción 2.1. Esta ruta indirecta permite la obtención de hidrógeno a partir de varias rutas catalíticas, siendo el reformado con vapor, donde el etanol reacciona con el vapor de agua, la que brinda la producción más alta de hidrógeno (Gandía et al., 2013).



Por otro lado, en la fermentación oscura se implementa el uso de cultivos puros o mezclas de microorganismos estrictamente anaeróbicos, o de bacterias facultativas en condiciones anaeróbicas; es posible producir hidrógeno directamente por este proceso mediante el uso de varios tipos de microorganismos, los cuales presentan diferentes requisitos tales como la preferencia a un sustrato, el pH y la temperatura, por lo que el rendimiento de producción de hidrógeno se ve afectado por estos parámetros, ya que influyen en gran medida en el metabolismo del organismo (Baskar et al., 2012).

Es posible señalar dos rutas metabólicas para la producción de hidrógeno; una de ellas puede producir 4 moles de hidrógeno partiendo de la degradación de glucosa como el sustrato cuando el metabolito obtenido es el ácido acético, como se muestra en la reacción 2.2 :



De la misma forma, la otra ruta metabólica permitirá obtener solamente dos moles de hidrógeno en el caso que se obtiene ácido butírico como el metabolito final, como se ejemplifica en la reacción 2.3 (Gandía et al., 2013).



2.3.2 Reformado

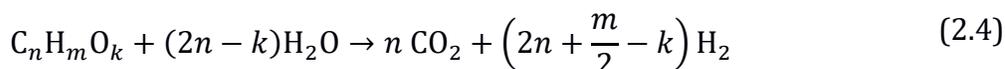
El reformado de los compuestos derivados de la biomasa se entiende como una extensión del proceso conocido como reformado del metano, pero que sin embargo presenta varias diferencias y desafíos significativos que van desde la complejidad del origen de la biomasa y su descomposición, el alto riesgo de formación de depósitos

sólidos y la baja selectividad (Gandía et al., 2013).

Es importante anotar que las tecnologías existentes hoy día se pueden clasificar como de carácter oxidativo cuando el proceso se lleva a cabo con vapor de agua como el agente oxidante, y desde el punto de vista termodinámico como endotérmico, ya que debido al carácter inerte del metano y otros hidrocarburos saturados, se deben emplear altas temperaturas de funcionamiento en el proceso de conversión oxidativa para la producción de hidrógeno (Gupta, 2009).

El mecanismo de reacción del proceso de reformado con vapor depende en gran medida de la naturaleza del catalizador; el más comúnmente utilizado es el catalizador con un contenido de entre el 12 % y el 20 % de Ni como NiO y que se encuentra soportado sobre un material refractario como alúmina y conservando una relación superficie/volumen alta, una transferencia óptima de calor y masa, baja caída de presión y alta resistencia (Gupta, 2009).

Partiendo del hecho de que los hidrocarburos derivados de la biomasa se pueden representar por la siguiente fórmula genérica $C_nH_mO_k$, la siguiente reacción 2.4 representa el reformado con vapor (Gandía et al., 2013):



Donde:

n es el coeficiente estequiométrico para el carbono C, adimensional

m es el coeficiente estequiométrico para el hidrógeno H, adimensional

k es el coeficiente estequiométrico para el oxígeno O, adimensional

Por otro lado, la variante del reformado en fase acuosa es un proceso en el que las moléculas que contienen oxígeno como la glucosa y demás azúcares que se encuentran en disolución, se pueden convertir en hidrógeno utilizando un catalizador; el proceso se realiza a temperaturas moderadas de entre 200 °C y 250 °C y presiones de

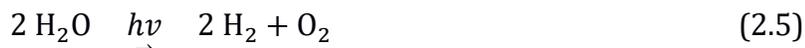
hasta 5 MPa. Entre los catalizadores mayormente utilizados se ubican los de composición bimetálica sostenidos en alúmina, cuya actividad se ve mejorada significativamente con la adición de Ni, Co o Fe en Pt / Al₂O₃ (Brown, 2011).

Estas reacciones ocurren con baja selectividad de hidrógeno debido al hecho de que también pueden ocurrir reacciones no deseadas que generan ácidos orgánicos, aldehídos y depósitos carbonosos, así como reacciones heterogéneas para formar alcanos.

2.3.3 *Fotólisis y organismos fotosintéticos*

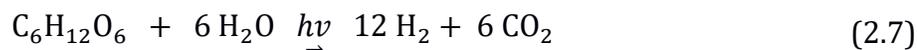
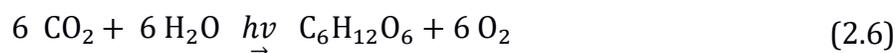
Como se mencionó anteriormente, algunos microorganismos utilizan la fermentación como un medio para producir hidrógeno, pero existe otra ruta a partir del proceso denominado fotólisis que utiliza la luz para romper moléculas en sus componentes. Se han clasificado principalmente en tres grupos fisiológicamente distintos que producen H₂, y que varían desde las algas verdes unicelulares, las cianobacterias y las bacterias fotosintéticas (Pandey, 2013).

La biofotólisis se lleva a cabo a través de dos sistemas distintos que van a depender del tipo de microorganismo. La forma directa es característica de las algas verdes bajo condiciones anaeróbicas y los electrones requeridos para la producción de hidrógeno provienen de la oxidación del agua a partir de la reacción 2.5, éste método utiliza la hidrogenasa [FeFe] y la hidrogenasa [NiFe] que han sido descubiertas en esos organismos fotosintéticos que convierten la energía solar y el agua en hidrógeno (Gavrilyuk, 2013):



Por otro lado, la forma indirecta involucra a las cianobacterias, que son un grupo grande y diverso de organismos productores de compuestos orgánicos complejos a partir de moléculas inorgánicas simples; estas especies pueden poseer varias enzimas

directamente involucradas en el metabolismo del hidrógeno y la síntesis de H₂ molecular; algunas de ellas catalizan la producción de H₂ como un subproducto de la reducción del nitrógeno al amoníaco, otras catalizan la oxidación del H₂ sintetizado por la nitrogenasa, y tercero poseen hidrogenasas bidireccionales que tienen la capacidad de tanto oxidar como sintetizar el hidrógeno. A partir del proceso de la fotosíntesis, las cianobacterias sintetizan el hidrógeno como se ejemplifica en las reacciones 2.6 y 2.7 (Gavrilyuk, 2013).



2.3.4 Pirólisis

El proceso de pirólisis es un procedimiento termoquímico en el cual las moléculas más grandes y complejas que se encuentran en la biomasa se rompen en moléculas relativamente más sencillas en estado gaseoso y líquido, generando a su vez carbón como un subproducto sólido; la pirólisis ocurre en la ausencia total de agentes oxidantes o en cantidades limitadas que no permiten que la descomposición continúe hasta la gasificación (Basu, 2013).

El gas que se genera en el proceso se separa en gases que se condensan para obtener el bioaceite cuya composición es en su mayoría a base de compuestos fenólicos, que proviene de la despolimerización y fragmentación simultánea de la celulosa, la hemicelulosa y la lignina, mientras la mezcla de componentes no condensables contiene gases de bajo peso molecular como dióxido de carbono, metano y etileno (Basu, 2013).

Asimismo, la naturaleza del producto obtenido va a depender de factores como la composición de la biomasa, la temperatura del proceso, la velocidad de calentamiento, el tamaño de la partícula y su tiempo de residencia dentro del reactor.

2.3.5 Hidrólisis

Aparte de los métodos de hidrólisis enzimática descritos anteriormente, otra alternativa corresponde a la hidrólisis ácida, donde no es necesario un sistema de producción de la enzima y las altas temperaturas pueden ser utilizadas, lo que permite más bajas concentraciones de ácido, y que representan algunas ventajas sobre la hidrólisis enzimática (Baskar et al., 2012)

La hidrólisis de la biomasa y en específico de la celulosa, es una de las reacciones más ampliamente investigadas y utilizadas para la conversión, donde bajo condiciones hidrotérmicas la celulosa reacciona con el agua y es posteriormente descompuesta en glucosa u otros monómeros a través del rompimiento de los enlaces glucosídicos entre unidades de azúcar. Existen tres posibles vías para llevar a cabo la reacción, incluyendo las hidrólisis ácida, básica y la vía catalizada por agua (Jin, 2014).

El proceso suele ser un paso primordial en la producción de biocombustibles como el bioetanol, que es elaborado a través de la fermentación de azúcares derivados de biomasa como los almidones de granos u otros cultivos, mediante la implicación de la conversión de la biomasa en azúcares fermentables, la fermentación de azúcares simples y la separación para producir bioetanol anhidro (Honnery & Moriarty, 2012).

Es importante considerar que, con respecto a esta segunda etapa para la hidrólisis enzimática y despolimerización de hidratos de carbono naturales, otro reactor es generalmente necesario, ya que la fermentación de azúcares en ácido láctico presentará diferentes condiciones de reacción, tales como el pH y la temperatura lo que agrega un costo adicional (Jin, 2014).

Por lo tanto, se puede concluir que estos procedimientos que utilizan la plataforma de los azúcares no se pueden catalogar dentro de una sola ruta para la conversión de la biomasa, debido a que pueden ser de tipo bioquímico cuando ocurre la hidrólisis enzimática de carbohidratos vegetales a sus azúcares, o un proceso combinado cuando la hidrólisis es inducida térmicamente o químicamente, seguido de la fermentación del azúcar liberado y el reformado para la obtención del H₂ (Brown, 2011).

2.3.6 Gasificación

Cuando se utiliza el término de gasificación se hace referencia al procedimiento que se lleva a cabo mediante la reacción de un combustible como carbón, biomasa, coque de petróleo o aceite pesado, con una cantidad restringida de oxígeno y a menudo, en combinación con vapor que funciona como el medio para la gasificación. La biomasa utilizada produce ciertas reacciones endotérmicas gracias al calor desprendido de la reacción exotérmica del oxígeno con el combustible, que sirve para mantener el medio a la temperatura de funcionamiento (Basu, 2006).

Para que esto ocurra, la materia se descompone en una serie de complejos procesos físicos y químicos, siendo la primera etapa la pirólisis que separa el vapor de agua, los líquidos orgánicos y los gases no condensables del carbón del combustible; posteriormente ocurre la combustión donde los componentes del combustible son oxidados en una reacción exotérmica, mientras que por último el proceso de gasificación reduce a gases combustibles mediante una reacción endotérmica; esta serie de etapas comienzan lentamente a una temperatura de menos de 350 °C, acelerando a una tasa casi instantánea por encima de los 700 °C (Basu, 2006)

Los productos de la gasificación en los reactores tradicionales son una mezcla compleja de gases, generalmente conocidos como gases “syn” o de síntesis entre los cuales se incluyen CO, CO₂, CH₄, y pequeñas cantidades de hidrocarburos de cadenas más largas. Las siguientes reacciones describen algunas trayectorias para la gasificación del carbono presente en la biomasa luego de las etapas iniciales descritas anteriormente, así como sus respectivas entalpías estándar de reacción (Basu, 2013).

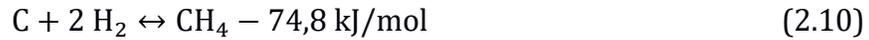
La reacción de Boudouard:



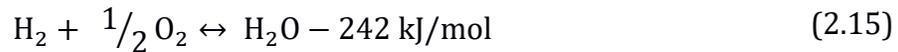
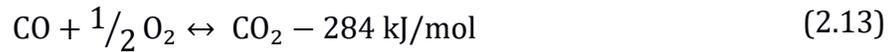
La reacción de carbono y vapor:



La reacción de hidrogasificación:



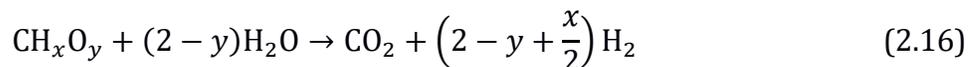
Las reacciones de oxidación:



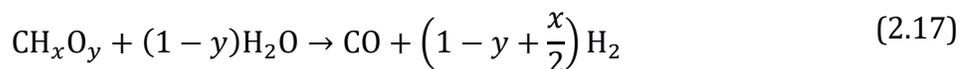
A parte del syngas generado durante el proceso de gasificación, el producto contiene pequeñas cantidades de carbón, cenizas y compuestos condensables que comprenden una mezcla de compuestos aromáticos e hidrocarburos poliaromáticos complejos conocidos como alquitranes, y que representan uno de los principales desafíos en la implementación de procesos de gasificación debido a que su formación puede causar serios problemas operativos, como el taponamiento y ensuciamiento de las líneas de tubería debido la condensación en los puntos fríos del sistema; estos depósitos pueden evolucionar en otros arreglos moleculares más complejos debido a las reacciones de polimerización, lo que aumenta aún más la dificultad para el tratamiento de los alquitranes (Zhou et al, 2018).

2.4 Gasificación de biomasa en agua supercrítica

La gasificación de la biomasa en agua supercrítica es un proceso complejo, que se puede representar por la reacción endotérmica neta simplificada 2.16:



En la reacción 2.16, x y y son las relaciones molares elementales de H/C y O/C en la biomasa, respectivamente, por lo que la calidad del gas de síntesis producto de la reacción depende de estas relaciones. Aunque la reacción 2.16 integra la reacción neta, otras reacciones esenciales en el proceso de gasificación se deben tomar en cuenta, como las que se muestran a continuación, siendo la reacción 2.17 la reacción de reformado del vapor, la reacción 2.18 la reacción de reformado del agua y la 2.19 conocida como la reacción de metanación tal que:



En resumen, el objetivo de la gasificación de biomasa en agua supercrítica es la producción de hidrógeno, por lo que el CO debe reaccionar con agua para formar CO_2 y H_2 en la reacción 2.18, para lograr maximizar la producción del producto principal y la reacción 2.19 debe ser restringida (Guo et al.,2007) .

2.4.1 Propiedades del agua supercrítica

En un sistema es posible determinar un punto en el que dos fases, el líquido y el vapor se fusionan en una sola fase conforme se da un aumento de la temperatura y de la presión del fluido, hasta alcanzar lo que se conoce como el punto crítico. A estas condiciones críticas, la densidad del líquido disminuye a lo largo de la línea de saturación mientras que la del vapor aumenta a medida que aumenta su presión, hasta que finalmente éstas se vuelven iguales (Marcus, 2012).

El agua presenta ciertas propiedades únicas a condiciones supercríticas, que se alcanzan a una temperatura y presión superiores a 375 °C y 221 bar, respectivamente. Dado que el agua establece puentes de hidrógeno muy fuertes, se pueden lograr cambios significativos en las propiedades de los enlaces del agua a estas condiciones, ya que en el rango de temperaturas sobrecalentadas estos enlaces de hidrógeno se rompen, convirtiendo el agua en un solvente menos polar y comportándose más como un disolvente orgánico como el metanol o el etanol (Simsek, 2012).

Lo anterior ocurre debido a que algunas de las propiedades del agua como la constante dieléctrica, la viscosidad y el producto iónico están correlacionadas directamente con los cambios en la densidad. Cuando el agua se calienta desde la temperatura ambiente hasta más allá de su temperatura crítica, la reducción de la densidad es equivalente a por lo menos un orden de magnitud, causando una disminución dramática en el número y la fuerza de los enlaces de hidrógeno así como en el valor de la constante dieléctrica, lo que fundamenta su comportamiento no polar similar al de muchos compuestos orgánicos. Asimismo, la disminución del producto iónico en nueve órdenes de magnitud proporciona evidencia adicional de la naturaleza no polar del agua a estas condiciones; la reducción en la viscosidad a valores similares al gas que acompaña el proceso generalmente promueve la transferencia de masa por la transición del flujo laminar al flujo turbulento. El cambio de estas propiedades con respecto a la temperatura a una presión de 25 MPa se observan en la Figura 2.5 (Hodes et al, 2004).

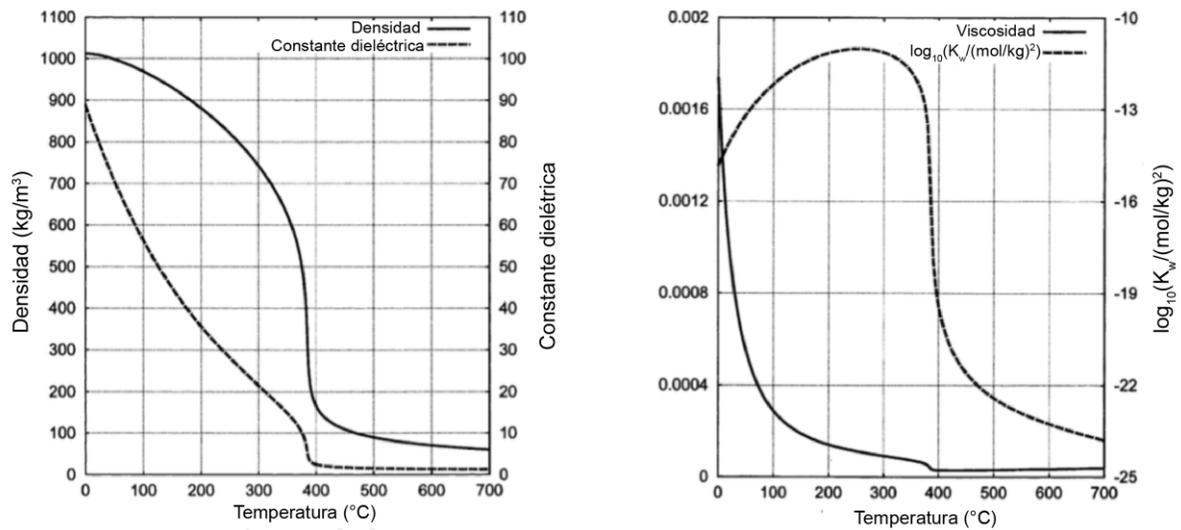


Figura 2.5. Densidad, constante dieléctrica, viscosidad y producto iónico del agua en función de la temperatura a una presión de 25 MPa (Hodes et al., 2004).

Con respecto a las propiedades térmicas, se ha demostrado que ocurre un cambio brusco en el calor específico del agua supercrítica que se produce principalmente en la denominada gran región de calor específico, en la que el valor del agua a presión constante es mayor que 8,4 kJ/kg K, como se observa en la Figura 2.6. Con el fuerte aumento del calor específico, el calor eliminado por los fluidos supercríticos aumenta, lo que es similar al calor latente desprendido de la ebullición nucleada a presiones subcríticas, pero luego ocurre un decrecimiento que por otro lado puede significar una capacidad más débil del fluido para absorber el calor de la pared que contribuye al deterioro de la transferencia de calor (Yu et al., 2013).

Asimismo, debido a que inevitablemente la biomasa se encuentra mojada en su estado natural, desde el punto de vista ambiental y de conveniencia, no puede haber mejor disolvente que el agua, por lo que cuanto más sea posible procesar en agua, los productos obtenidos serán más simples, más seguros y más baratos al final (Xie & Gathergood, 2013).

Con base en lo anterior es que una de las aplicaciones más importante del agua supercrítica es su predisposición a funcionar como medio de reacción, por ejemplo, en

procesos como en la conversión de biomasa en hidrógeno, en gas natural o en combustibles líquidos, así como para la síntesis y oxidación total de materiales peligrosos.

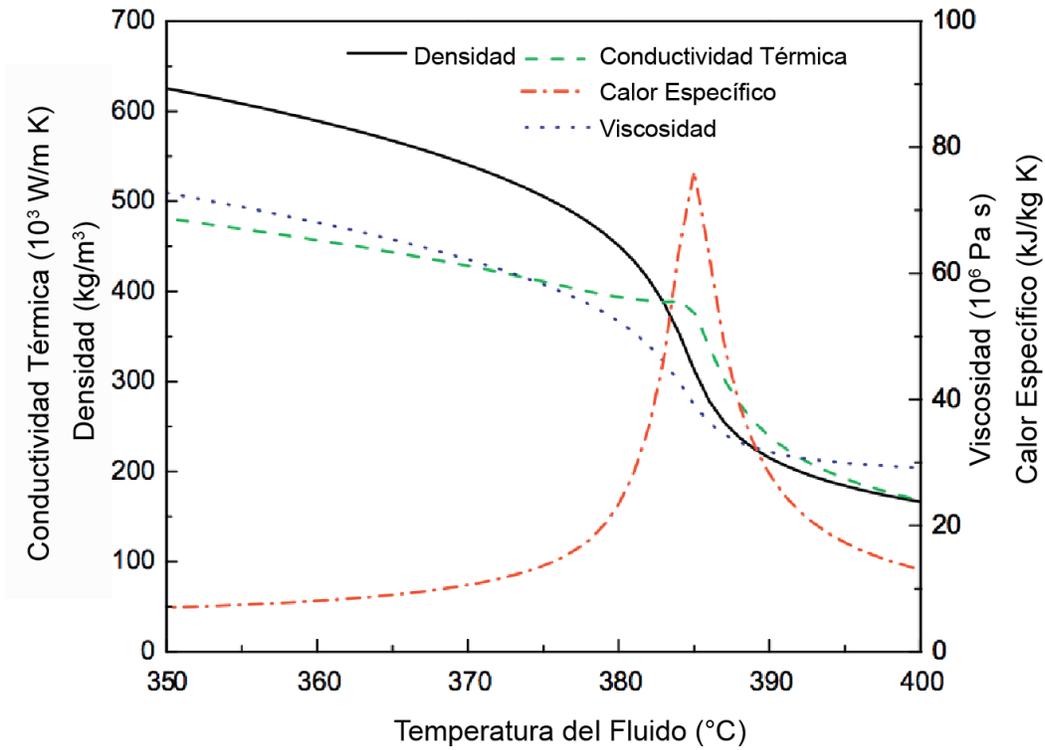


Figura 2.6. Variación de las propiedades termofísicas del agua en función de la temperatura a una presión de 25 MPa (Yu et al, 2013).

2.5 Cinética de las reacciones de descomposición de la biomasa

En este apartado se incluyen los sistemas de reacción que involucran la descomposición de cada uno de los componentes principales hallados en la biomasa. Existen varios enfoques al problema de la cinética de reacción, siendo el principal en el cual ocurre la isomerización de cada uno de los componentes principales.

2.5.1 *Mecanismo de reacción de descomposición de la celulosa*

El monómero de la celulosa, el cual es la glucosa, experimenta una reacción de isomerización para formar fructosa y luego forma intermediarios tales como ácidos y 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) a un intervalo de temperatura de 300-400 ° C, en el cual varios autores proponen que las reacciones de descomposición son de primer orden (Yakaboylu, 2016)

Específicamente, en términos de su descomposición en presencia de un catalizador heterogéneo empleando 16 % en peso Ni activado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se habla de que la descomposición durante el proceso de gasificación es la adsorción de glucosa en los sitios activos del catalizador, y que seguidamente después de la adsorción, la glucosa se descompone en productos intermedios como por ejemplo, glicolaldehído y eritrosa a través de la reacción de ruptura retro-aldol, que se considera como el paso preeminente de la descomposición catalítica (Tushar et al., 2015).

La reacción retro-aldólica transforma un azúcar en dos azúcares más pequeños. En línea con la adición de aldol, esta reacción se cataliza bajo las condiciones ácidas o básicas; la presencia de un grupo hidroxilo contiguo al carbonilo es un requisito previo para que suceda la reacción retroaldólica, y resulta cinéticamente más difícil ya que presenta una mayor barrera de activación (Nicholas, 2014).

La Figura 2.7 presenta una ruta de reacción de descomposición de la glucosa en agua supercrítica.

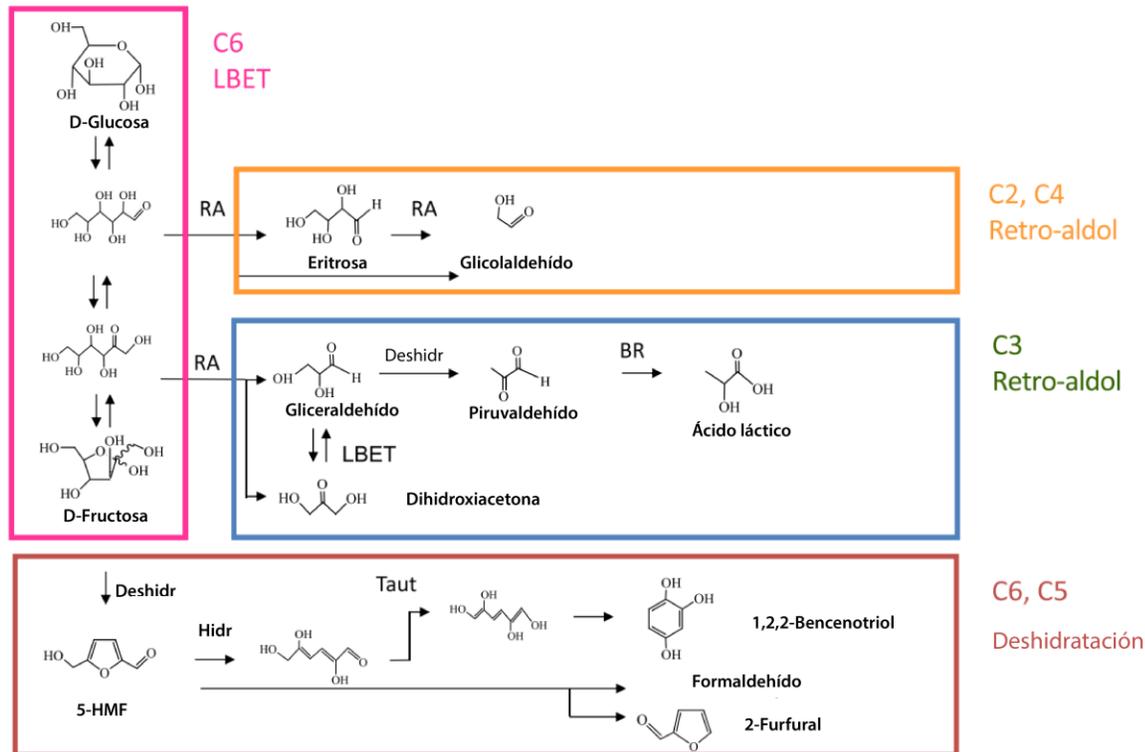


Figura 2.7. Ruta de reacción de descomposición de la glucosa en agua supercrítica (Adschiri, 2014).

2.5.2 Mecanismo de reacción de descomposición de la hemicelulosa

Debido a que la hemicelulosa se encuentra constituida por el polisacárido xilano, generalmente es el polímero más común encontrado en cultivos herbáceos y hemicelulosa de madera dura, el cual a su vez se conforma como una cadena de polímeros de D-xilosa unidos mediante un enlace (1,4); es por esta razón que la D-xilosa se considera el componente modelo para reflejar la descomposición de la hemicelulosa en agua a condiciones supercríticas (Goodwin & Rorrer, 2010).

Varios estudios han informado que a condiciones supercríticas la deshidratación de la D-xilosa apenas se produce, y que nuevamente es la reacción retro-aldólica de este componente la reacción principal a esas condiciones del sistema, y para la cual se destacan algunos subproductos obtenidos tales como gliceraldehído, glicolaldehído,

dihidroxiacetona, piruvaldehído, formaldehído y ácido láctico como se aprecia en la Figura 2.8 (Aida et al, 2010).

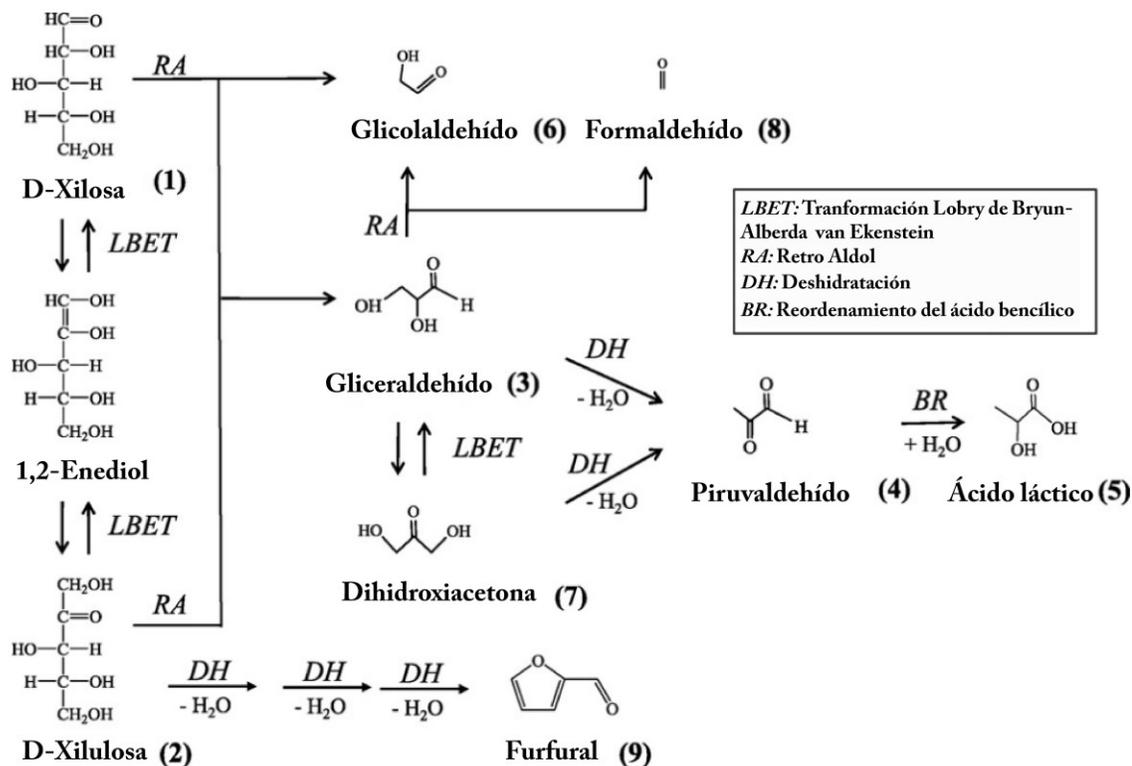


Figura 2.8. Mecanismo para la descomposición de d-xilosa (Aida et al., 2010).

2.5.3 Mecanismo de reacción de descomposición de la lignina

Con respecto a la lignina, como se describió anteriormente posee una estructura amorfa, y no se han reportado estructuras de cristal de lignina adecuadas debido a la ramificación y aleatoriedad en su estructura (Yong & Matsumura, 2012). Es por ello que, en la búsqueda de un mecanismo de reacción adecuado para describir la descomposición de la lignina en agua supercrítica, muchos autores han optado por la generación de mecanismos a partir de modelos simplificados de la molécula.

Varios estudios se han realizado utilizando 2-metoxifenol (guaiacol), 1,2-dihidroxibenceno (catecol), y 4-hidroxi-3- ácido metoxibenzoico (ácido vanílico) para

representar el modelo de lignina en agua a condiciones supercríticas, siendo el guaicol un modelo clave porque representa la estructura principal de la lignina de la madera blanda (Yong & Matsumura, 2013).

Yong et al. (2012) desarrollaron varios estudios sobre este tema, y en el más reciente se propone un mecanismo bastante completo para la descomposición de la lignina a condiciones supercríticas. Propiamente sobre el análisis de la descomposición, se han identificado los productos monómeros derivados de la lignina como compuestos fenólicos; asimismo se sugirió que la despolimerización de la lignina en agua supercrítica se produce por hidrólisis y desalquilación, y con la posterior generación de compuestos de bajo peso molecular como formaldehído y otros compuestos fenólicos con grupos funcionales reactivos (Yong & Matsumura, 2012).

A condiciones supercríticas, la despolimerización de la lignina ocurre debido al rompimiento de los enlaces éster β -O-4, los cuales son los más abundantes en la estructura amorfa de este componente, y por mucho el enlace más débil, con entalpías de disociación tan bajas que favorecen la formación de radicales y el inicio de reacciones conformadas por un radical fenoxi y un radical alquil aromático secundario (Yong & Matsumura, 2012). La Figura 2.9 muestra un modelo simplificado de un dímero de la lignina (1-metoxi-2-(4-metoxifenoxi) benceno), que muestra la ubicación del enlace éster β -O-4.

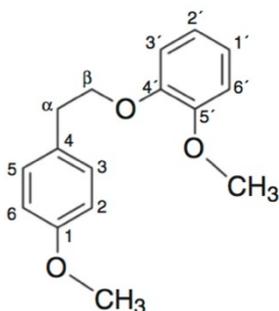


Figura 2.9. Modelo simplificado del dímero de lignina (1-metoxi-2-(4-metoxifenoxi) benceno (Zhang et al., 2016).

Un ejemplo de lo anterior se puede demostrar con la descomposición del 2-metoxifenol (guaiacol) mediante la pirolisis bajo condiciones hidrotérmicas, a través de la rotura del enlace fenoximetilo (enlace β -O-4) para formar 1,2-dihidroxibenceno (catecol), radicales fenólicos y radicales metilo como se observa en la Figura 2.10 (Yong & Matsumura, 2013).

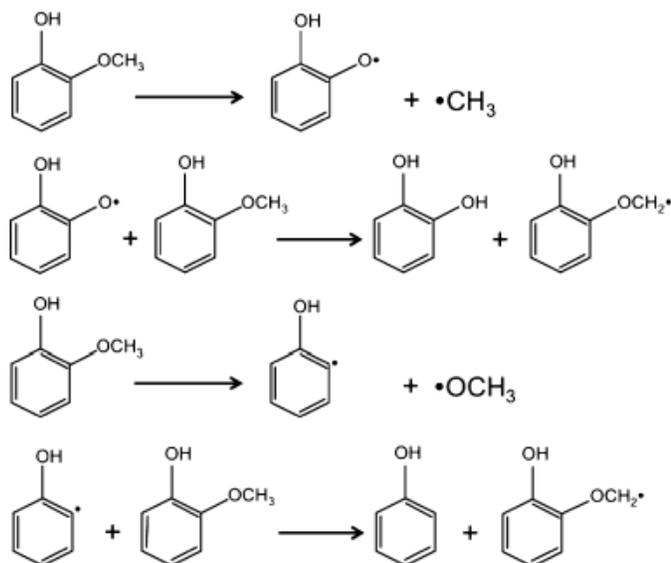


Figura 2.10. Mecanismo de reacción para la descomposición de 2-metoxifenol (Yong & Matsumura, 2013).

Por último, dado que en la biomasa sólo la fracción de lignina es de naturaleza aromática, en general se asume como el componente precursor en la formación de hidrocarburos aromáticos policíclicos complejos o alquitrans; por ejemplo, a partir de su descomposición se ha determinado que la formación de ciclopentadieno es insignificante ya que se considera un compuesto intermedio y se han observado concentraciones muy bajas de fenantreno, mientras que el benceno representa el alquitrán más dominante y el más producido a partir del reformado con vapor del naftaleno (Font Palma, 2013).

2.6 Reactores de gasificación

Durante las varias etapas de gasificación de la materia, el proceso es influenciado por varios factores tales como el tipo de materia prima, el tamaño de la partícula, el tipo de reactor de gasificación y de las condiciones operativas, por lo que el diseño de un reactor para la gasificación de biomasa debe enfocarse en los procesos considerados más importantes para un tipo en particular de materia prima a condiciones de operación probables (Badeau & Levi, 2009).

Es posible encontrar varios tipos de reactores de gasificación de biomasa, los cuales se pueden clasificar con base en la forma en que se suministra energía al proceso y el método de transporte de la materia. Según el método de suministro de energía al medio de reacción, se clasifican mediante transferencia de energía a través de la pared; mediante el calentamiento a través de un flujo como gases precalentados; y la inmersión en el medio de fuentes de calor como resistencias. Por el método de transporte, se clasifican como de lecho fijo, móvil, lecho fluidizado, y de arrastre, según el régimen del flujo al que están sujetos en su modo de operación. Entre los reactores de gasificación de lecho fijo más comunes se encuentran los de corriente descendente y corriente ascendente, que pueden ser relativamente más baratos de funcionar ya que no requieren partículas de alta presión o partículas finas, en comparación con los reactores de gasificación de lecho fluidizado (Hornung, 2014).

En los reactores de gasificación de lecho fijo, la biomasa se procesa en gran cantidad, fluyendo a través de zonas consecutivas de secado, pirólisis y combustión de carbón. Por ejemplo, en un reactor de gasificación de corriente descendente, el aire que funciona como agente gasificador se alimenta al centro del lecho, que se convierte en la zona de combustión, donde el calor de combustión piroliza el combustible más cercano y los gases resultantes se reducen adicionalmente en la parte inferior del lecho del mismo, por reacciones con la superficie del carbón (Badeau & Levi, 2009).

Propiamente en el contexto de la utilización de reactores para la obtención de

hidrógeno a partir de biomasa en agua supercrítica, existe poca información bibliográfica al alcance. Sin embargo, en el desarrollo de otras tecnologías para la obtención de energía a partir de la fisión nuclear por ejemplo, se ha involucrado el desarrollo de los reactores de agua ligera (LWR por sus siglas en inglés), que operan a condiciones supercríticas.

El concepto de reactor supercrítico refrigerado por agua permite diseñar núcleos de espectro térmico y rápido integrados en el mismo sistema de la planta. Su principio de funcionamiento se basa en la transferencia de energía en forma segura y eficiente desde el núcleo del reactor nuclear donde ocurre la generación térmica hacia el refrigerante, en el cual a condiciones supercríticas la diferencia de entalpía entre los fluidos de alta y baja densidad es tan grande que el calor puede eliminarse con bajos caudales de refrigerante (Oka, 2010).

Debido a que las reacciones de gasificación a altas temperaturas y presiones ocurren rápidamente, los reactores tubulares son seleccionados como los más adecuados para un flujo continuo de biomasa dentro del método de gasificación en agua supercrítica; a diferencia de otros tipos de reactor como los de flujo continuo de mezcla perfecta que presentan mayores insumos energéticos y más complejidad, los reactores tubulares presentan menos susceptibilidad al taponamiento del reactor y por lo tanto menos detenciones del proceso (Reddy et al, 2014).

Se han investigado varios tipos de catalizadores homogéneos y heterogéneos para estas condiciones y se ha determinado que los catalizadores heterogéneos de níquel metálico soportados en albúmina exhiben una actividad y selectividad muy altas para el H₂; en particular los catalizadores de Ni/ α -Al₂O₃, Ni/hidrotalcita, Níquel Raney y Ru/ γ -Al₂O₃ han sido probados para la producción de hidrógeno a partir de biomasa de origen lignocelulósica como pulpas y cortezas en agua supercrítica, y se encontró que fueron activos no sólo para la gasificación de carbohidratos sino que para la selectividad del H₂ también (Li et al, 2013).

2.7 El hidrógeno como combustible vehicular

La industria de los automóviles que funcionan a base de hidrógeno, se ha incrementado recientemente gracias a que representan el mercado clave para la implementación de las energías renovables gracias al desarrollo de la tecnología de las pilas de combustible; esto, sumado a la existente y creciente expectativa de que éstas desplazarán a la gasolina y los vehículos diesel en un momento dado. Sin embargo, es una tecnología bastante nueva cuya infraestructura necesaria para el transporte, almacenamiento y reabastecimiento de hidrógeno ha tenido un lento desarrollo (Levin & Chahine, 2010).

Según investigaciones recientes, una celda de combustible que produce electricidad no es la única salida para la utilización del hidrógeno ya que se puede utilizar a su vez en un motor de combustión interna que produce energía mecánica. Esta aplicación resulta relativamente sencilla y es interesante, ya que ofrece la posibilidad de generar una mezcla binaria de combustible (Machrafi, 2012).

El mejor uso de H_2 se produce en las celdas de combustible. Las celdas de combustible alcanzaron un notable progreso en la última década, desarrollado para el transporte, así como para la generación de energía en instalaciones estacionarias o portátiles. En términos de su eficiencia, las celdas de combustible transforman la energía química de las moléculas de hidrógeno en energía eléctrica con hasta un 60 % de eficiencia.

Este importante factor se puede ver reflejado en un incremento de la eficiencia de hasta tres veces si se realiza una comparación con los motores de combustión interna por lo que estas cualidades hacen del H_2 una de las principales alternativas para reemplazar los combustibles fósiles consumidos en todo el mundo (Alves et al, 2013).

Por otro lado, en términos del consumo, aproximadamente 100 millones de automóviles de combustible alimentados por pilas de combustible a base de hidrógeno necesitan cerca de 40 millones de toneladas de hidrógeno por año, después de

una inmersión total en el mercado de los combustibles (Levin & Chahine, 2010)

2.7.1 *Desempeño del hidrógeno para la aplicación en el sector transporte*

La conversión de energía a partir de hidrógeno en una celda de combustible es una conversión electroquímica, y en el caso de un aparato de volumen constante donde el intercambio de calor con el ambiente puede ser despreciado, entonces la electricidad producida corresponde a la conversión de energía libre de Gibbs en la celda cuyo valor es de 237,19 kJ/mol, tal que la relación 2.20:

$$-\Delta G_r = -\Delta W_{elect} \quad (2.20)$$

Para la producción de electricidad en una celda ácida, el hidrógeno gaseoso se dirige al electrodo negativo o ánodo, en el cual pierde electrones y por lo cual forma iones hidronio que se difunden a través del electrodo a partir de la reacción 2.21, mientras los electrones fluyen a través del circuito, usualmente en presencia de un catalítico, reaccionan con el oxígeno en el cátodo para formar agua, con base en la reacción 2.22 (Larminie & Dicks, 2003)



Se tiene que el potencial teórico de la celda es de:

$$\phi = \frac{-\Delta G_r}{n \mathcal{F}} = \frac{2,37 \times 10^5 \text{ J}}{2 \cdot 96\,484 \text{ C}} = 1,23 \text{ V} \quad (2.24)$$

Donde,

n , es el número de moles, adimensional

\mathcal{F} , es la constante de Faraday,

Entonces, se tiene que a partir de dos moles de hidrógeno se generan 2 moles de agua, para una fuerza electromotriz o fem de 1,23 V, pero cuya eficiencia se ve disminuida con respecto al potencial termoneutral igual a 1,482 V según la relación de la ecuación 2.25, tal que:

$$\eta_{cell} = \frac{W_e}{Q_C} = \frac{1,23 \text{ V}}{1,482} = 0,8 \quad (2.25)$$

En la práctica, diversos mecanismos de pérdida de energía contribuyen a disminuir la eficiencia de una celda de combustible desde el límite teórico dado en hasta 60 %. El valor de calentamiento más alto implica que la oxidación electroquímica de 1 mol de H₂ produce 285,85 kJ de energía, que corresponde a 141,80 MJ/kg que finalmente equivale a 39,4 kWh por kilogramo de H₂ (Stern, 2018).

Entonces, el trabajo que se puede extraer del hidrógeno por celda de combustible será:

$$W_{FC} = \eta_{cell} \times Q_C = 0,6 \times 39,4 \frac{\text{kWh}}{\text{kg H}_2} = 23,63 \frac{\text{kWh}}{\text{kg H}_2} \quad (2.26)$$

Por lo tanto para incrementar el voltaje, una serie de celdas se adjuntan en lo que se conoce como “stack” y cuya cantidad depende en la aplicación y la potencia requerida. Algunos modelos se comercializan hoy en día, como el Toyota MIRAI que cuenta con un conjunto de un total de 370 celdas apiladas para lograr una potencia máxima del motor de 114 kW, y una densidad de potencia de 3,1 kW/L de hidrógeno, uno de los más altos desarrollados hasta ahora para una autonomía de 500 km (Konno et al., 2015)

Para comparar el desempeño del hidrógeno en comparación con otros combustibles, el gas natural posee una densidad de energía por masa de 13,9 kWh/kg, mientras que la gasolina posee 12,7 kWh/kg, ambos muy por debajo del valor para el hidrogeno (Stern, 2018)

Capítulo 3: Condiciones de operación

En el presente proyecto fue de interés evaluar la capacidad del diseño y predecir el efecto de diversos factores tales como las dimensiones del reactor (diámetros, ancho, largo), la geometría del montaje, el régimen de flujo, la concentración y la humedad de la biomasa, la presencia o no de un catalizador, materiales de construcción, y con ello se obtuvieron respuestas para conocer acerca de los rangos de temperaturas y presiones supercríticas, tasas de consumo de biomasa húmeda, la composición del gas a la salida, tiempo de residencia y el valor energético de los productos obtenidos, en términos de LHV y de eficiencia.

Asimismo, se consideraron aquellas partes esenciales del equipo desde el punto de vista como una máquina térmica donde se incluyeron bombas, etapas de precalentamiento y enfriamiento, aislantes, reguladores de presión y temperatura, válvulas, contenedores y receptores de biomasa, líquido y productos, entre otros. Para ello, se aplicaron los conocimientos adquiridos en termodinámica, fisicoquímica, cinética de reactores, entre otras, para determinar las condiciones operativas del reactor.

En primer lugar, algunos parámetros importantes como la configuración del sistema de reacción, la capacidad del diseño, las dimensiones del reactor, el tipo de biomasa a utilizar como insumo, la humedad de la biomasa, la presencia o no de catalizador, así como los materiales de construcción del mismo, se indujeron mediante una investigación bibliográfica en relación con la obtención de hidrógeno mediante la conversión de biomasa húmeda en agua a condiciones supercríticas.

Seguidamente, para obtener esas respuestas sobre las condiciones de operación para el reactor se realizó un análisis termodinámico estequiométrico ideal a partir de las reacciones principales del proceso de gasificación en agua a condiciones supercríticas. El análisis termodinámico se realizó en el sistema algebraico computacional MATLAB; a partir de la simulación se obtuvieron los resultados tanto de forma

gráfica y analítica, que mostraron el efecto del cambio de la temperatura, la presión y la fracción en masa, en el rendimiento obtenido de los componentes y su eficiencia.

De igual forma, para involucrar la cinética de las reacciones más significativas y determinar las condiciones operativas del reactor en términos del tiempo de residencia, se incluyó un análisis cinético en términos de la descomposición de la celulosa y la lignina, que de igual forma se integró al sistema algebraico computacional MATLAB. Las simulaciones se pueden hallar en incluidas en el Anexo del presente documento y en el disco compacto adjunto.

Es importante denotar que, en lo referente al tema no se encontró mucha información bibliográfica disponible al alcance, debido a que los temas relacionados con la economía del hidrógeno y la innovación en los sistemas energéticos para la obtención de este componente se encuentran en un estado muy prematuro. Asimismo, resultó difícil encontrar varias opciones disponibles en la literatura en relación con los modelos cinéticos que señalen los pasos elementales del proceso de gasificación a condiciones supercríticas, por lo que se consideraron los estudios y criterios que cuentan con los mecanismos más adecuados y que se ajustaron a los intereses del presente proyecto, el cuál fue la obtención de hidrógeno mediante la gasificación de biomasa a las condiciones de temperatura y presiones superiores a los 374 °C y 22,1 MPa respectivamente.

3.1 Selección de la biomasa

Debido a que el proceso de gasificación en agua supercrítica resulta ser energéticamente más favorable para materias primas de origen orgánico donde el contenido de humedad de la biomasa excede el 30 % en peso, el criterio de selección para el insumo al reactor es bastante amplio, en comparación con cualquier otra tecnología de gasificación (Yakaboylu et al., 2015).

Con base en lo anterior, y con el objetivo de seleccionar la materia prima para el diseño del reactor, resulta de interés realizar una valoración de la situación actual en Costa Rica en relación con la generación y disponibilidad de biomasa, donde la opción de utilizar residuos agrícolas orgánicos como potenciales fuentes de energía se convierte en una alternativa viable.

Es importante aclarar que aunque el presente proyecto consiste en el planteamiento del diseño del reactor y su costo, la decisión sobre el tipo de materia prima que utilizará el mismo resulta clave, ya que se busca la integración de vectores energéticos sostenibles a la matriz energética nacional, considerando el impacto social, ambiental y económico que se generará en nuestro país

En el año 2013, como parte del proyecto denominado “Uso de los Residuos Agrícolas Orgánicos como Fuente de Energía: Aprovechamiento de Recursos y Reducción de Gases de Efecto Invernadero en Costa Rica”, se elaboró un informe que detalla el potencial teórico de fuentes de energía a partir de la biomasa proveniente de sectores de interés tales como la industria del café, la piña, el arroz, la palma africana, así como la ganadería porcina, vacuna y sus derivados (Coto, 2013).

Este estudio se realizó desde un marco conservador y representativo con información actualizada hasta el año 2012; en el mismo se determinó la contribución por área cultivada para cada uno de los sectores agrícolas mediante la consulta del Sistema de Información del Sector Agropecuario Costarricense (AgroInfo) (Coto, 2013)

Asimismo, en el estudio anterior se realiza una comparación de la biomasa húmeda y la biomasa seca por sector agrícola, partiendo de los datos de la producción bruta para el año 2012, de acuerdo con la información contenida en la base datos Info Agro que se detalla en el gráfico de la Figura 3.1; se verifica que el sector de la piña es el que representa la mayor relación de biomasa húmeda por área de plantación para el año en estudio, razón por la cual se elige el rastrojo como la biomasa para el diseño del reactor en esta investigación.

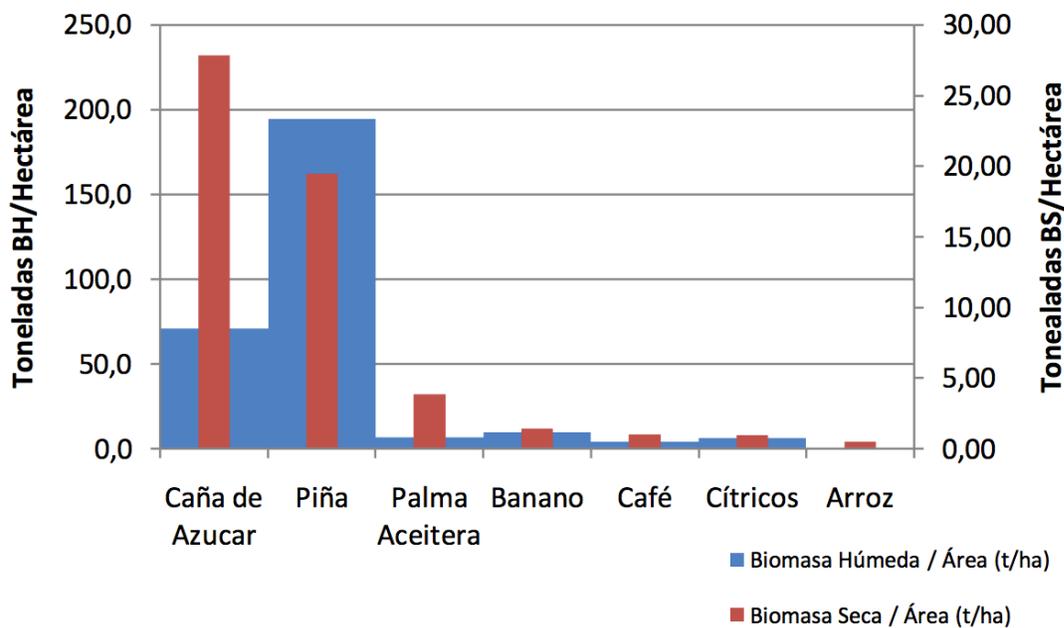


Figura 3.1. Comparación de indicadores de relación entre biomasa húmeda y seca por área para sectores agrícolas en Costa Rica para el año 2012 (Coto, 2013).

En nuestro país, la producción de la piña ha trascendido a través de varias etapas de cultivo donde inicialmente se dio con las plantaciones de fruta de tipo “Champaca” y “Cayenna lisa” y posteriormente, alrededor del año 2000 se dio la sustitución por la fruta tipo “Golden”, que ha significado un crecimiento de alrededor del 650 % en las exportaciones de piña convirtiendo a Costa Rica en el mayor exportador mundial de frutas (Vargas, 2013).

Con base en el infograma de la Figura 3.2 de la Cámara Nacional de Productores y Exportadores de Piña (CANAPEP), actualmente existen 38 000 hectáreas de suelo dedicadas al cultivo dividido en 16 cantones, donde la Zona Norte equivale al 47% del área cultivada; el Atlántico representa el 31%, y por último el Pacífico constituye el 22% del área cultivada en manos de unos 550 productores de piña, en todo el país (CANAPEP, 2016).

Evaluando a su vez el contexto del sector bananero, en el estudio se hace notar que el banano de rechazo representa en sus cáscaras un potencial interesante de bioenergía, que se encuentra localizado en las plantas de la industria alimentaria que se nutre de este producto y por tanto para esas instalaciones se convierte en un potencial bioenergético de interés que podría ser evaluado en estudios secundarios (Coto, 2013).

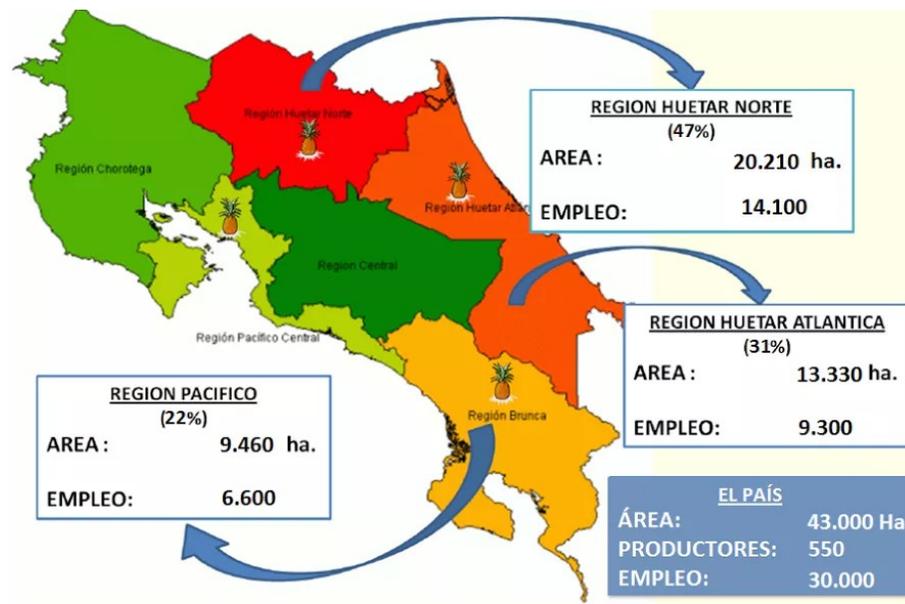


Figura 3.2. Esquema de la distribución del cultivo de piña en Costa Rica (CANAPEP, 2016).

3.2 Caracterización de la biomasa

Una vez definida la biomasa que servirá como la materia prima principal para el funcionamiento del reactor, es necesario entender la caracterización de este insumo, a tal punto que permita definir los rangos permisibles de ingreso de la biomasa al reactor, y posteriormente realizar los balances de masa. A partir de varios estudios realizados, se han observado diferencias en la composición química reportada para cultivos de varias regiones del país, lo cual debe ser tomado en cuenta para el aprovechamiento de la biomasa residual.

Entre las características sensoriales de la piña MD2, también llamada amarilla o dorada por su color, están que corresponde a una fruta grande, uniforme y fibrosa, con resistencia al oscurecimiento interno, muy dulce y jugosa, por lo que es comercializable (Irias & Lutz, 2014). Es la de preferencia en el mercado internacional y la que logra mayores precios.

En un estudio realizado por Irias y Lutz (2014), se determinó la composición química de la biomasa residual de la planta de piña que se cultiva en Guácimo, en la provincia de Limón. En este estudio se recopilaron los parámetros de humedad, calor de combustión, cenizas totales, sólidos totales, extractos totales, lignina total y holoce-lulosa del rastrojo y la corona de piña en conjunto.

Asimismo, Córdoba (2011) en su estudio sobre la producción de etanol a partir del rastrojo de la piña y el efecto de la concentración de la base NaOH, de la celulosa y celobiasa, realizó también una caracterización del rastrojo de piña sobre los parámetros mencionados anteriormente, pero para la región de Sarapiquí, en la provincia de Heredia.

Por último, Mesén (2013) realiza también una caracterización fisicoquímica más amplia a partir de las hojas de la planta de piña, en especial de las celulosas modificadas proveniente de la región de Buenos Aires, en la provincia de Puntarenas.

Es importante recalcar que cada uno de estos estudios representativos corres-

ponde a la variedad de piña Ananas comosus var MD2, e incluyen una amplia área del territorio nacional por lo que serán tomados en cuenta para definir la composición de la biomasa para el diseño del reactor. A continuación, se muestra en el Cuadro 3.1 un resumen de los parámetros relevantes en la caracterización del rastrojo de piña.

Cuadro 3.1. Resumen de los parámetros relevantes en la caracterización de la biomasa según la región y el autor.

Rastrojo	Cantidad en fracción masa		
	Mesén (2013) (Buenos Aires)	Córdoba (2011) (Sarapiquí)	Irias y Lutz (2014) (Guácimo)
Humedad muestra recién cortada	87,6	86,43	80,0
Humedad de la muestra seca	12,4	-	-
Extractos en etanol/tolueno b.s.	6,89	17,28	21
Extractos en etanol al 95 % b.s.	3,13	-	1,3
Extractos en agua caliente b.s.	2,09	-	11
Extraíbles totales	12,11	-	35
Cenizas en hoja sin lavar b.s.	17,8	12,06	7,7
Cenizas en hoja lavada b.s.	2,4	-	-
Lignina b.s.	15,5	8,3	10,3
Holocelulosa (por diferencia)	70,0	66,2	35
Celulosa Seifert	33,7	-	-
Hemicelulosas (por diferencia)	36,3	-	-

A partir de la información del Cuadro 3.1, el estudio de Mesén (2013) resulta ser el más completo y el más reciente para la composición de las hojas de piña, por lo que se tomará en cuenta para definir los parámetros de humedad y composición de la muestra de rastrojo de piña para el diseño del reactor.

La información anterior corresponde a lo que se conoce como un análisis aproximado del carbono, que se basa en la medición por diferencia de los productos que evolucionan mediante calentamiento controlado liberando la humedad, la materia volátil, el carbono fijo y por último las cenizas con respecto a la muestra de biomasa

inicial; entre los parámetros más relevantes se muestra que la humedad del rastrojo equivale a por lo menos el 80% de la composición de la misma que se requiere para las condiciones óptimas del reactor (Crocker, 2010).

Por otra parte, existe otro tipo de análisis más completo que permite determinar los elementos que componen la biomasa, incluyendo típicamente la cantidad de carbono, oxígeno e hidrógeno en la muestra y se conoce como análisis elemental cualitativo de compuestos orgánicos final del carbono. Para las hojas de piña, este tipo de caracterización obtiene los valores que se adjuntan en el Cuadro 3.2 según un análisis realizado por Nanda et al. en el año 2016, a partir de residuos locales de Canadá.

Con el resultado de este análisis, se cuenta con un método simple para el modelado y manejo de materias primas cuya composición es bastante compleja, mediante la formulación empírica de una pseudo molécula a partir de las razones entre los elementos componentes, con respecto al carbono.

Cuadro 3.2. Análisis elemental cualitativo para las hojas de piña (Nanda et al., 2016).

Parámetro	Composición
Análisis elemental	m/m %
C	42,4
H	6,4
N	0,8
S	0,08
O	46,5
Razón atómica	
H/C	1,82
O/C	0,82
N/C	0,016

Para obtener la pseudo molécula equivalente para el rastrojo de piña se elimina la razón correspondiente para el nitrógeno y el azufre por motivos de simplificación del problema, con lo que se obtiene para un peso molecular equivalente a 27 g/mol, la molécula $CH_{1,82}O_{0,82}$.

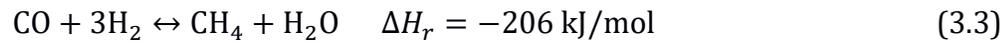
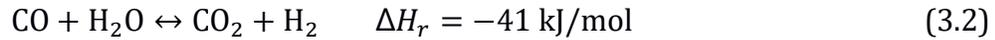
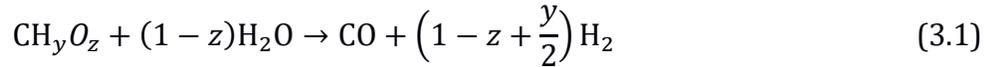
Una vez obtenida la pseudo molécula equivalente para el rastrojo de piña, que es la biomasa de interés que servirá como materia prima para el reactor, es posible ajustar el modelo de gasificación de biomasa en agua supercrítica para la selección de las condiciones de operación. Se considerarán tanto la termodinámica como la cinética del proceso de gasificación, ya que la termodinámica permite obtener información sobre el equilibrio y la composición de los componentes de la reacciones en dicho estado, pero no brinda información sobre la rapidez a la cual se logra alcanzar dicho estado, como sí lo hace la cinética del proceso.

3.3 Estudio sobre la termodinámica del equilibrio químico del proceso

Es importante retomar que para el diseño de cualquier reactor para el estudio de cualquier proceso con aplicaciones prácticas específicas en el campo de la ingeniería, un análisis termodinámico suele ser el punto de partida para la viabilidad y la optimización, ya que es posible reconocer estos y otros aspectos importantes debido a que es un método confiable para obtener información valiosa como la composición del gas producto, la cantidad de energía necesaria para ejecutar el proceso y la influencia de las condiciones de funcionamiento (Castello & Fiori, 2015).

Fiori y Castello (2015) han realizado estudios pioneros en el modelado termodinámico de la gasificación de biomasa en agua a condiciones supercríticas. Es posible establecer dos tipos de análisis: estequiométrico y no estequiométrico, que van a depender de la información con la que se cuente para el análisis.

Dado que en el presente caso se tiene conocimiento de un modelo de reacciones y compuestos individuales involucrados en el proceso, como lo son la ecuación del modelo de gasificación, las reacciones de reformado del agua (ecuación 3.2) y la reacción de formación del metano (ecuación 3.3), se procederá a realizar un análisis termodinámico estequiométrico; las reacciones en estudio son entonces las siguientes:



Para una mezcla de reactivos a una temperatura y presión dadas, la conversión de equilibrio representa la conversión máxima que no puede ser excedida, que es independiente del diseño del reactor, y que varía mediante cambios apropiados a las concentraciones de reactantes, la temperatura y la presión (Smith, 2005).

Para sistemas simples unitarios de composición fija, la teoría sobre la termodinámica relaciona la energía de Gibbs como dependiente solamente de la temperatura y la presión; sin embargo, si el sistema cuenta con más de un componente que puede reaccionar con otros para formar nuevos productos es necesario definir la energía de Gibbs en términos de la coordenada de reacción ξ , que define el avance de la reacción y la composición del sistema tal que:

$$G(T, P, \xi) = \sum_B n_B(\xi) G(T, P, \xi) \quad (3.4)$$

Donde,

T es la temperatura del sistema, K

P , es la presión del sistema, Pa

ξ , es la coordenada de reacción, mol

n_B , es la cantidad de moles del componente, mol

Dado que en el presente caso se cuenta con tres reacciones simultáneas en estudio, se utiliza el subíndice j como el subíndice de la reacción, ya que a cada una de ellas le corresponde una coordenada de reacción distinta; es por ello que el número de

moles de la especie se representa por la ecuación análoga siguiente:

$$n_i = n_{i0} + \sum_j v_{i,j} \xi_j \quad (3.5)$$

Donde,

n_{i0} , son los moles iniciales de la especie i

$v_{i,j}$, es el coeficiente estequiométrico de la especie i , en la reacción j

ξ_j , es la coordenada de reacción para la reacción j

Por lo tanto, para la expresión de la constante de equilibrio se tomará en cuenta la energía libre molar parcial ΔG° que se utiliza para designar la energía molar libre del componente individual tal como existe en la mezcla, tal que:

$$\ln \prod_{i=1}^N \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} \right)^{v_i} = \frac{-\sum_i v_i \Delta G_i^\circ}{RT} \quad (3.6)$$

$$\prod_{i=1}^N \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} \right)^{v_i} = K_j \quad (3.7)$$

$$\frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} = a_i = \frac{\varphi_i P x_i}{P^\circ} \quad (3.8)$$

$$\prod_{i=1}^N \left(\frac{\varphi_i P x_i}{P^\circ} \right)^{v_i} = K_j \quad (3.9)$$

Donde,

ΔG_i° es la energía libre de reacción cuando todos los reactivos y productos están en

sus respectivas condiciones estándar, kJ.

R es la constante universal de los gases, kJ/mol K

T es la temperatura del sistema, K

K_a es la constante de equilibrio

a_i es el coeficiente de actividad del componente i

φ_i es el coeficiente de fugacidad para el componente i

P es la presión crítica del sistema, Pa

P° es la presión estándar del medio, Pa

x_i es la fracción molar del componente i

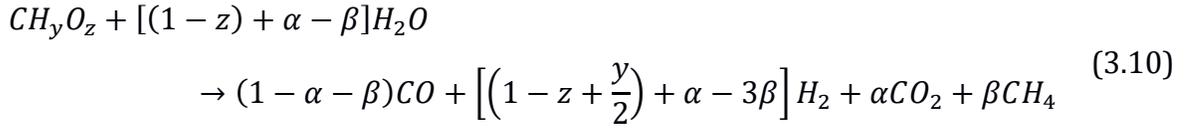
3.3.1 Constantes de equilibrio y estequiometría de las reacciones

Con base en lo anterior, es posible plantear la constante de equilibrio para las dos reacciones en estudio en términos del coeficiente de fugacidad, las presiones del sistema, y la fracción molar para cada uno de los componentes del sistema. En términos de la coordenada de reacción, se tienen respectivamente una coordenada α para la reacción 3.2, y una coordenada β para la reacción 3.3, como se muestra en el Cuadro 3.3.

Cuadro 3.3. Análisis en términos de las coordenadas de reacción α y β .

j	Reacciones						
3.2	CO	+	H_2O	\leftrightarrow	CO_2	+	H_2
Cambio	α		α		α		α
3.3	CO	+	$3H_2$	\leftrightarrow	CH_4	+	H_2O
Cambio	β		3β		β		β

Asimismo, retomando la ecuación modelo del sistema y adicionando las reacciones de reformado del agua 3.2 y la reacción de formación del metano 3.3, en términos de la coordenada de reacción respectiva, se obtiene una reacción más completa que incluye el dióxido de carbono y el metano entre los productos: que se denota como la reacción general 3.10:



En términos de las variables independientes α y β para cada una de las reacciones, es posible obtener el valor de la composición de cada uno de los componentes en estudio; por lo tanto, las fracciones molares del dióxido de carbono y del metano dependen solamente de estas cantidades, tal que:

$$x_{CO_2} = \frac{\alpha}{n_T} \qquad x_{CH_4} = \frac{\beta}{n_T} \tag{3.11}$$

Las expresiones de la constante de equilibrio para cada una de las reacciones involucradas, en términos de la fracción molar en la fase supercrítica y el coeficiente de fugacidad, corresponden a las relaciones 3.12 y 3.13:

$$K_{2.2} = \frac{\left(\frac{\varphi_{CO_2} P x_{CO_2}}{P^\circ}\right) \left(\frac{\varphi_{H_2} P x_{H_2}}{P^\circ}\right)}{\left(\frac{\varphi_{CO} P x_{CO}}{P^\circ}\right) \left(\frac{\varphi_{H_2O} P x_{H_2O}}{P^\circ}\right)} = \frac{(\varphi x)_{CO_2} (\varphi x)_{H_2}}{(\varphi x)_{CO} (\varphi x)_{H_2O}} \tag{3.12}$$

$$K_{2.3} = \frac{\left(\frac{\varphi_{CH_4} P x_{CH_4}}{P^\circ}\right) \left(\frac{\varphi_{H_2O} P x_{H_2O}}{P^\circ}\right)}{\left(\frac{\varphi_{CO} P x_{CO}}{P^\circ}\right) \left(\frac{\varphi_{H_2} P x_{H_2}}{P^\circ}\right)^3} = \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{-2} \frac{(\varphi x)_{CH_4} (\varphi x)_{H_2O}}{(\varphi x)_{CO} (\varphi x)_{H_2}^3} \tag{3.13}$$

Fiori y Castello (2015) han determinado en su estudio varias restricciones o consideraciones sujetas para el análisis termodinámico, que cabe destacar y que se tomarán como base para el análisis termodinámico para el rastrojo de piña. Primero, se considera que en el equilibrio toda la biomasa se convierte y no quedan rastros luego de la reacción; y segundo, en el equilibrio los componentes presentes en el sis-

tema serán agua, hidrógeno, metano, dióxido de carbono y monóxido de carbono (Castello & Fiori, 2015).

En este caso específico, se asume que la conversión completa del carbono ocurre esencialmente en su totalidad, por lo que otras reacciones que se involucran en procesos de gasificación a partir del carbono en fase sólida, como la reacción de Boudouard, las reacciones de metanación y de oxidación, bajo esa circunstancia se reducen a las reacciones de reformado del agua y de reformado del metano.

Partiendo de lo anterior, la estequiometría del sistema de tres reacciones involucra varias restricciones que se deben satisfacer durante la formación de los productos; principalmente con respecto al monóxido de carbono (CO) y el hidrógeno (H₂), siempre serán productos de la reacción completa 3.10 y sus coeficientes estequiométricos deberán ser siempre mayores o igual que cero (Castello & Fiori, 2015), tal que:

Para el CO:

$$0 \leq (1 - \alpha - \beta) \quad (3.14)$$

$$\beta \leq (1 - \alpha) \quad (3.15)$$

Para el H₂:

$$0 \leq \left(1 - z + \frac{y}{2}\right) + \alpha - 3\beta \quad (3.16)$$

$$\beta \leq \frac{1}{3} \left(1 - z + \frac{y}{2} + \alpha\right) \quad (3.17)$$

3.3.2 Ecuación de estado y coeficientes de fugacidad

Entre la variedad de ecuaciones de estado, la ecuación de Peng Robinson que se presenta en la ecuación 3.18, ha sido ampliamente utilizada debido a su capacidad de tratar eficazmente con fluidos supercríticos (Castello & Fiori, 2015).

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a \alpha}{V^2 + 2bV - b^2} \quad (3.18)$$

El parámetro b representa el parámetro de repulsión independiente de la temperatura, y se define de la siguiente forma:

$$b = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (3.19)$$

El parámetro α y a , en conjunto representan el parámetro de atracción dependiente de la temperatura $a \propto$, donde cada de ellos se define de la siguiente forma:

$$a = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (3.20)$$

El parámetro α se representa:

$$\alpha = \left[1 + m \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2 \quad (3.21)$$

El parámetro m representa el factor relacionado con el coeficiente acéntrico ω , tal que:

$$m = 0,3796 + 1,54226\omega - 0,2699\omega^2 \quad (3.22)$$

La mezcla compuesta por el agua supercrítica y los compuestos derivados del proceso de gasificación, en total cinco de ellos considerados en el análisis termodinámico

mico (H₂O, CO, CO₂, H₂ y CH₄) representan una mezcla multicomponente, por lo que para lograr una semejanza con una mezcla real es necesario aplicar algunas reglas de mezclado que se relacionan con las propiedades de los componentes puros.

Las reglas de mezclado más utilizadas generalmente son las de Van der Waals, que permiten recalcular los parámetros $(a \alpha)_m$ y b_m , en referencia a la mezcla de los 5 componentes mencionados anteriormente y cuyas fracciones molares se han estimado. Los parámetros se calculan de la siguiente forma:

$$(a \alpha)_m = \sum_i \sum_j [x_i x_j \sqrt{a_i a_j} \alpha_i \alpha_j (1 - k_{ij})] \quad (3.23)$$

$$b_m = \sum_i \sum_j [x_i b_i] \quad (3.24)$$

En el caso de la mezcla se introduce un parámetro más, conocido como parámetro de interacción binario k_{ij} , que se obtiene a partir de los valores del volumen molar crítico para la interacción binaria entre dos componentes, tal que:

$$k_{i,j} = 1 - 8 \frac{\sqrt{V_{c,i} \times V_{c,j}}}{(\sqrt[3]{V_{c,i}} + \sqrt[3]{V_{c,j}})^3} \quad (3.25)$$

Entonces, se generan dos nuevos parámetros para la mezcla A y B tales que:

$$A = \frac{(a \alpha)_m P}{(RT)^2} \quad B = \frac{b_m P}{RT} \quad (3.26)$$

Finalmente, es posible obtener el valor del coeficiente de fugacidad para cada componente de la mezcla, a partir de:

$$\ln(\varphi) = Z - 1 - \ln(Z - B) - \left(\frac{A}{2\sqrt{2}B} \right) \ln \left(\frac{Z + (1 + \sqrt{2})B}{Z - (1 - \sqrt{2})B} \right) = 0 \quad (3.27)$$

3.3.3 Resultados del análisis termodinámico

Una vez planteado el análisis, se consideran tres factores que según la termodinámica del equilibrio químico, poseen una influencia directa en el proceso de gasificación de biomasa a condiciones supercríticas; por lo tanto, se decide realizar un análisis para estimar la influencia que poseen estas condiciones de operación en el equilibrio y aplicarlo en el diseño del reactor. En el Cuadro 3.4 se muestran los valores base y los rangos de variación establecidos para la temperatura, presión y la fracción de biomasa en la disolución que se considera para el análisis termodinámico, y a continuación se muestran los resultados en forma gráfica de los programas que contienen el análisis termodinámico en Matlab.

Cuadro 3.4. Rango de variación de las condiciones de operación utilizados en el estudio termodinámico.

Parámetro	Valor base	Rango
Temperatura (K)	950	600-1500
Presión (MPa)	25	23-40
Fracción de biomasa (%)	10	5-80

3.3.3.1 Efecto de la temperatura

A partir de la Figura 3.3 se observa el cambio en el rendimiento de cada uno de los componentes con respecto a la temperatura; se observa que para un incremento en la temperatura se favorece el rendimiento del hidrógeno, alcanzando un máximo alrededor de los 900 K, y cuyo valor es superior en relación con los otros componentes.

Con base en lo que se deriva de estudios sobre la gasificación en agua a estas condiciones, a temperaturas de funcionamiento superiores a 525 °C, se da un aumento de la concentración de H₂ y CO₂, y la disminución de las concentraciones de CO a la salida, lo que indica que la reacción de reformado del agua comienza a llevarse a cabo para desempeñar un papel importante a temperaturas superiores a 525 °C (Pairojpi-riyakul et al., 2014).

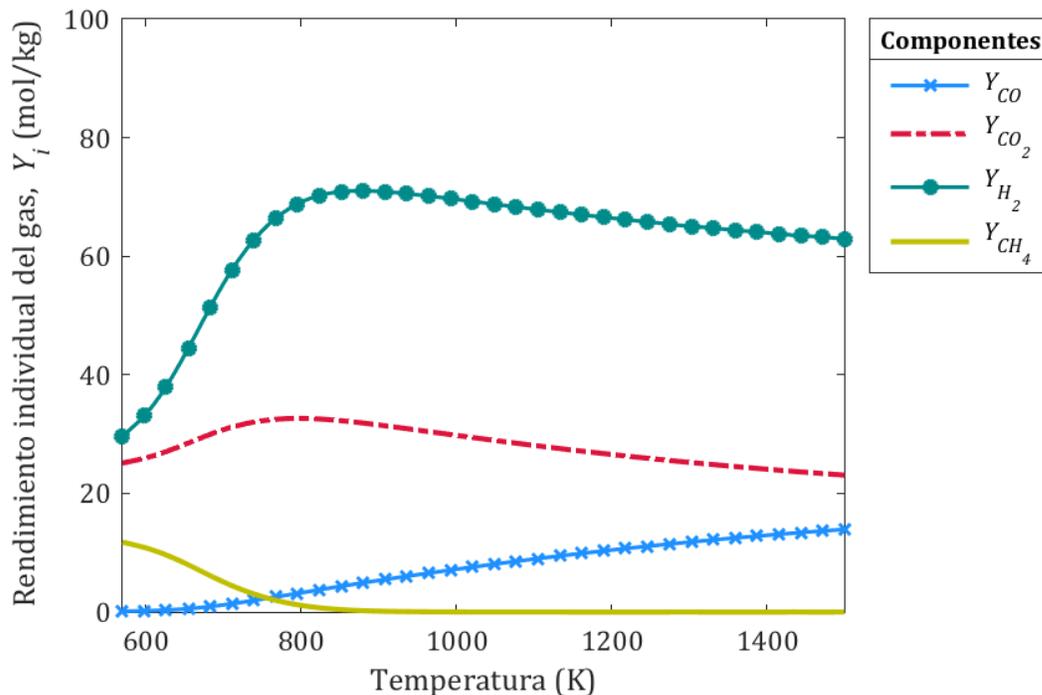


Figura 3.3. Efecto del cambio en la temperatura en el rendimiento de los componentes (P=25 MPa; fracción de masa= 10 %).

Por ejemplo, en la gasificación de residuos de fruta como materia biomásica, se obtuvo que con un incremento de la temperatura desde los 675 K hasta los 975 K, el rendimiento obtenido para el hidrógeno sufre un incremento significativo (0,08 mmol/g a 0,91 mmol/g) y que se puede justificar debido a que la reacción de reformado del agua se ve favorecida (Nanda et al., 2016).

Entonces, se pueden considerar dos categorías para la temperatura en el proceso de gasificación en agua a condiciones supercríticas: una a bajas temperaturas entre los 600 K y 800 K, y otra a altas temperaturas entre los 800 K y 1100 K. Los rendimientos de los componentes H_2 , CO_2 y CH_4 incrementan a baja temperatura porque a estas temperaturas la reacción 3.2 de reformado del agua se convierte en la reacción dominante por su débil naturaleza exotérmica.

Como la reacción 3.3 de metanación del CO también tiene un carácter exotérmico, se ve favorecida a bajas temperaturas; entonces en ese rango las reacciones de

reformado producen dióxido de carbono, monóxido de carbono e hidrógeno, mientras que la formación del metano ocurre también favoreciendo el aumento de los rendimientos de H_2 y CO_2 , y disminuyendo el rendimiento de CO (Reddy et al, 2014).

Retomando lo anterior y considerando el planteamiento de las reacciones 3.2 y 3.3 en el análisis termodinámico como dos reacciones exotérmicas con base en sus respectivas entalpías de reacción, sucede que con el aumento de la temperatura ocurre una reducción en la constante de equilibrio para ambas reacciones. Por lo tanto, para la reacción 3.2 de reformado del agua entre el monóxido de carbono y vapor de agua, su constante de equilibrio disminuye y se desplaza hacia los reactivos; sin embargo debido a la cogeneración de vapor a partir del medio de gasificación que es el agua y que se encuentra en exceso, la reacción se ve impulsada hacia el lado derecho de la misma favoreciendo la generación de dióxido de carbono e hidrógeno y consumiendo el monóxido de carbono en el rango de baja temperatura; esto se ilustra en la Figura 3.4.

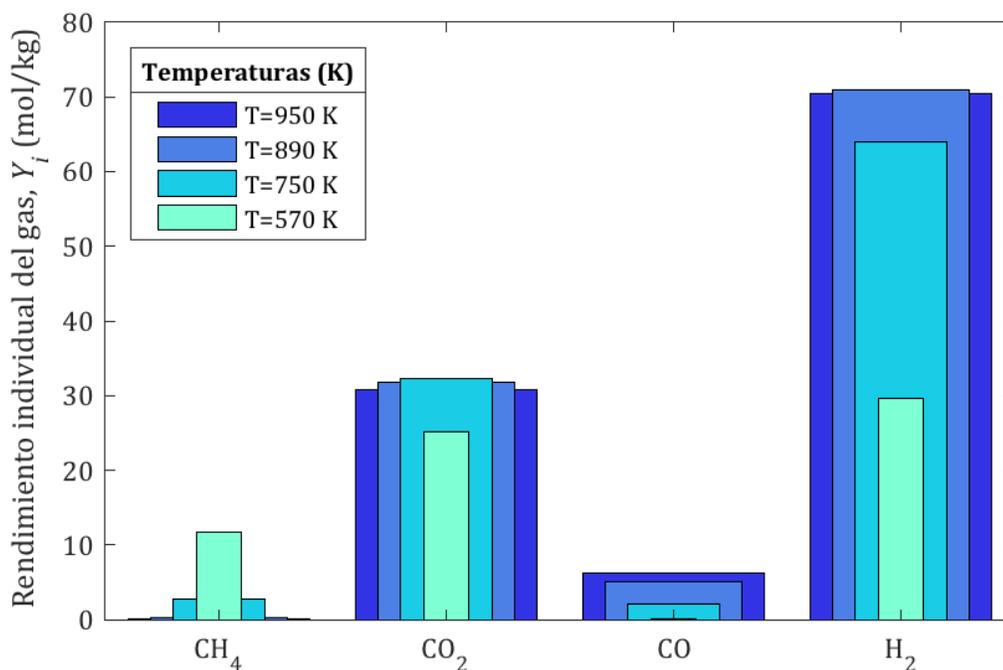


Figura 3.4. Comparación de la incidencia del cambio en la temperatura en el rendimiento de los componentes principales ($P=25$ MPa; fracción de masa= 10 %).

Para la región de mayor temperatura, debido al mayor carácter exotérmico para la reacción 3.3, en ese rango se da la supresión de la formación de metano y el desplazamiento del equilibrio se favorece hacia la formación de CO y H₂ por lo que es la reacción inversa la que domina a más altas temperaturas lo que justifica el aumento de estos dos componentes como se observa en la Figura 3.4.

Se define entonces, que para valores de temperatura entre los 800 K y los 1100 K se obtendrán fracciones molares de hidrógeno favorables para el proceso, alcanzando un máximo en aproximadamente los 950 K.

3.3.3.2 Efecto de la presión

De la Figura 3.5 se puede apreciar que termodinámicamente la presión no representa un cambio significativo, ya que el rendimiento de los componentes es prácticamente constante, por lo que se considera que su influencia en el proceso de gasificación como condición de operación es bastante limitada.

Si el número de moles no cambia en la reacción, entonces la presión cambiante no influye en las concentraciones de equilibrio; pero si el número de moles decrece se puede dirigir la reacción en esa dirección aumentando la presión del sistema. Para la reacción de reformado del agua entre el monóxido de carbono y vapor de agua, no ocurre un cambio en el número de moles de los productos con respecto a los reactivos por lo que no se ve afectada por la presión. Sin embargo, a la reacción de reformado del metano que es la reacción 3.3 inversa, el efecto de un aumento de la presión desplaza el equilibrio hacia los reactivos metano y vapor de agua, lo que podría no ser favorable para la producción de hidrógeno.

Estudios experimentales afirman que, debido al incremento en las propiedades del agua tales como la densidad, la constante dieléctrica y el producto iónico a condiciones supercríticas, los mecanismos de reacción iónicos se ven mucho más favorecidos que los mecanismos de radicales libres (Reddy et al., 2014).

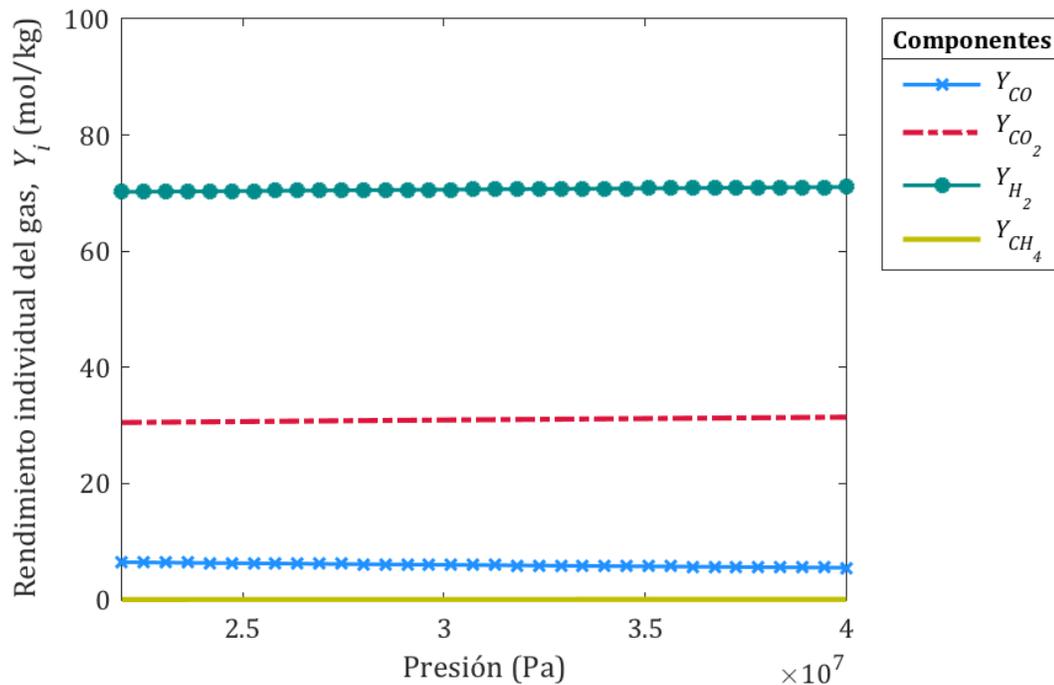


Figura 3.5. Efecto del cambio en la presión, en el rendimiento de los componentes (T= 950 K; fracción de masa= 10 %).

Dado que la reacción de hidrólisis requiere la presencia de los iones H^+ u OH^- y esta tiene un papel importante en la gasificación en agua a condiciones supercríticas, a presiones superiores el producto iónico aumenta, por lo tanto, la tasa de hidrólisis también aumenta por lo que se puede inferir que se favorece el proceso de gasificación (Lachos-Pérez et al, 2015).

Asimismo, se indica que debido al aumento de la densidad del agua a estas condiciones, las moléculas de soluto se ven envueltas por el solvente, lo que implica que las reacciones como la formación de coque que implican solutos, sean restringidas, mientras que favorece las reacciones que involucran soluto y moléculas de solvente, como el reformado y reacciones a condiciones supercríticas (Reddy et al, 2014).

Por ello, se considerarán como los valores de presión permisibles, cualquier valor por encima de la presión crítica del agua a 22,1 MPa para obtener resultados favo-

rables, aplicando un factor de sobre diseño del 10 % entonces se fija que la presión del sistema será de 25 MPa.

3.3.3.3 Efecto de la concentración de biomasa

A partir de la Figura 3.6 se observa que conforme aumenta la concentración de biomasa (en términos de fracción de masa), ocurre una disminución en el rendimiento para el hidrógeno, componente de interés, desde 80 mol/ kg hasta 20 mol/ kg, mientras que algunos de los componentes experimentan un aumento como es el caso del monóxido de carbono.

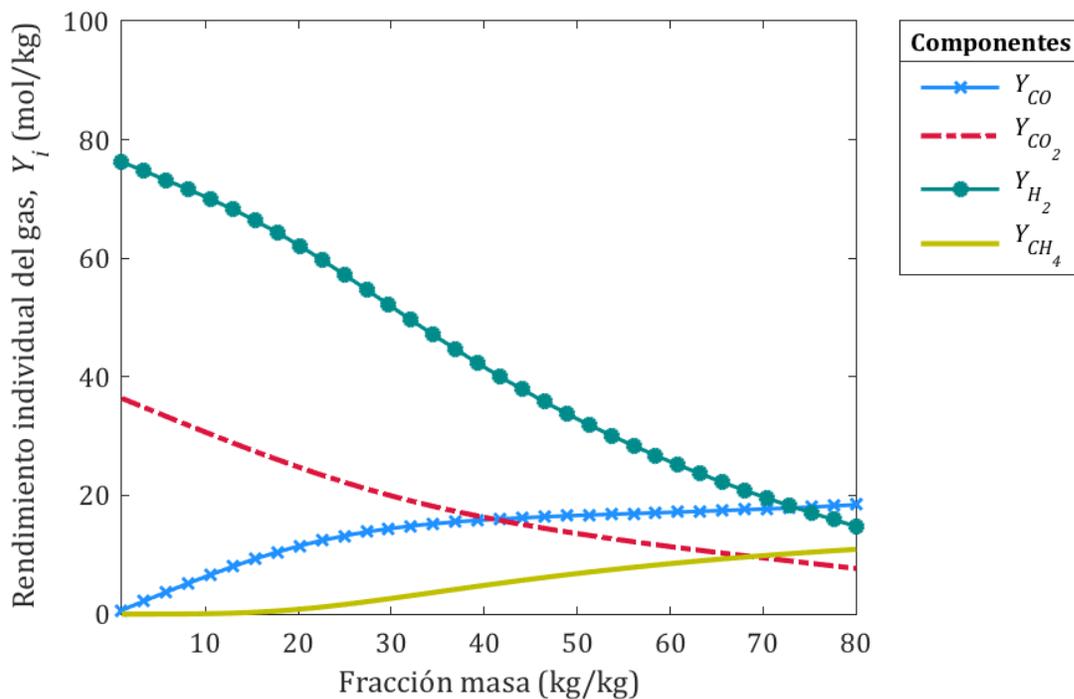


Figura 3.6. Efecto del cambio en la fracción de masa, en el rendimiento de los componentes (P=25 MPa; T= 950 K).

En estudios experimentales utilizando glicerol como materia prima, se obtuvo que con el aumento de la concentración de glicerol de 10 % a 50 % en masa, la eficiencia de gasificación disminuyó de 88 % a 71 % a 840 K. Este fenómeno puede ser justificado debido a que la reacción de reformado con vapor puede ser muy sensible a la

concentración de agua debido a su doble papel como el disolvente pero a la vez como reactivo en el proceso, y una mayor concentración de biomasa puede llevar al agua a convertirse en el reactivo limitante (Guo et al., 2012).

De igual forma, por cuestiones prácticas también es mucho más difícil procesar una mayor concentración de biomasa ya que esto puede conducir a problemas de obstrucción y de bombeo en el reactor; por lo tanto, se preferirán las concentraciones de biomasa de entre el 5 % y el 15 % en términos de la fracción de masa para dirigir el proceso a una mayor producción de los componentes gaseosos de interés; la Figura 3.7 indica que para una fracción masa de entre 1 % y 15 % es posible obtener un rendimiento de hidrógeno de entre 75 mol/kg y 65 mol/kg.

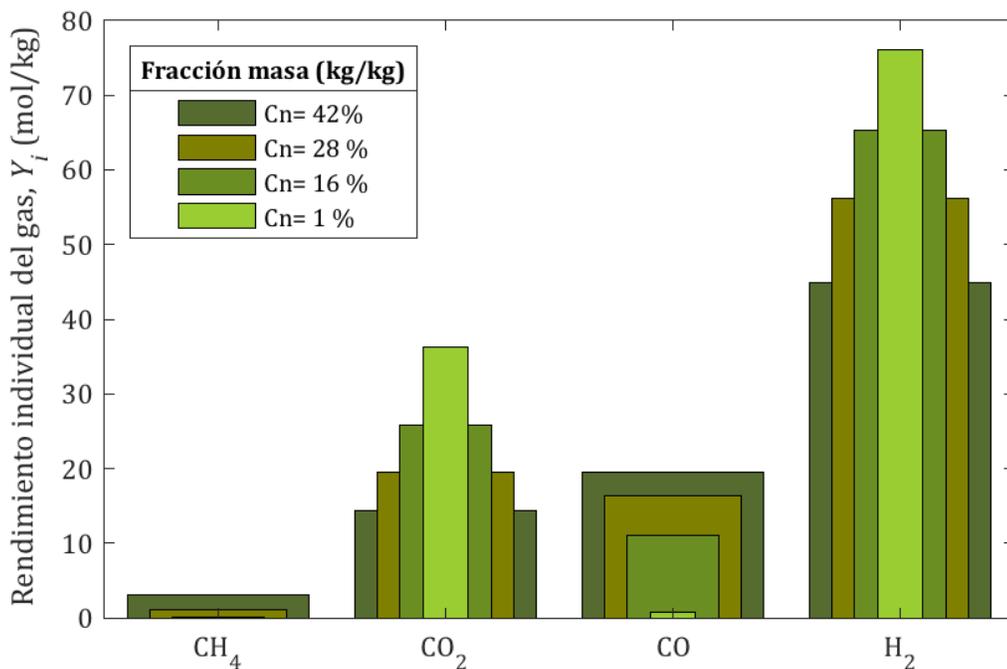


Figura 3.7. Comparación de la incidencia del cambio en la fracción masa en el rendimiento de los componentes principales (T=950 K; P=25 MPa).

Lo discutido anteriormente sobre el rendimiento de los productos gaseosos, mediante una comparación de la incidencia del cambio en la temperatura, la presión y la fracción masa permite evidenciar tres patrones muy claros sobre el equilibrio químico.

mico de las reacciones involucradas.

Sin embargo, es importante discutir el alcance en términos del equilibrio termodinámico y demás parámetros para las reacciones involucradas en el proceso de gasificación ya que el presente análisis no involucra transferencia de masa ni velocidades de reacción, por lo que los valores de fracciones molares son un indicativo de la dirección de desplazamiento del equilibrio, y no de su velocidad. Para incluir el efecto que podría tener la velocidad de reacción se adjunta un análisis de la cinética de las reacciones de gasificación a condiciones supercríticas.

3.4 Estudio sobre la cinética de las reacciones del proceso

En este apartado se considera la cinética de las reacciones involucradas a condiciones supercríticas para obtener la distribución de los posibles productos de gasificación, como complemento del análisis termodinámico para el diseño del reactor.

A partir de la caracterización de la biomasa en la sección anterior, se determinó que los componentes con mayor predominancia son la lignina y las holocelulosas (hemicelulosa y celulosa). Por lo tanto, se decide analizar los sistemas de reacción que involucran la descomposición de cada uno de los elementos principales hallados en el rastrojo de piña.

Con el propósito de validar el presente análisis, los parámetros cinéticos tales como las velocidades de reacción se obtienen de estudios sobre la gasificación en agua supercrítica. Existen varios enfoques al problema de la cinética de reacción, siendo el principal en el cual ocurre la isomerización de cada uno de los componentes principales.

Un estudio relevante fue realizado Resende y Savage en el 2010, el cual se enfoca en la formación de los compuestos en estado gaseoso agrupando los compuestos intermediarios como un solo compuesto genérico para la simplificación del modelo; asimismo en el estudio no catalítico se determinaron las velocidades de reacción tanto para la celulosa como la lignina, siendo éstos los principales componentes presentes en el rastrojo de piña como se detalla en la caracterización del Cuadro 3.1.

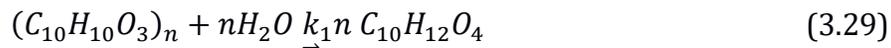
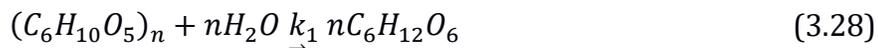
En el presente estudio, la reacción se efectuará isotérmicamente en un reactor de flujo continuo (PFR), específicamente como un reactor tubular de flujo tapón, en estado estacionario (las condiciones no cambian con el tiempo) y se supone una mezcla perfecta. Se alimenta al reactor una mezcla de 10 % rastrojo de piña en fracción masa a un PFR con un flujo volumétrico definido; el rastrojo de piña a su vez representa una mezcla de 70% celulosa y 30% lignina.

Se procede a graficar la trayectoria de los flujos molares en términos del espa-

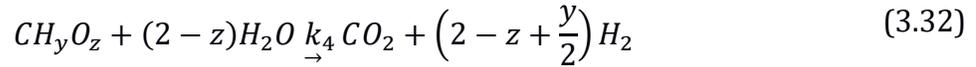
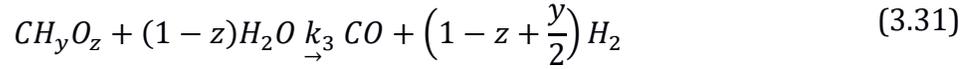
cio-tiempo para la máxima conversión de hidrógeno para un volumen del reactor PFR definido, para obtener los flujos molares de los componentes en función del tiempo de residencia a lo largo del reactor. Se tomarán algunas consideraciones importantes para el diseño del reactor, tales como:

- Se supone que el fluido se desplaza como tapón; no hay dependencia de la posición radial con la temperatura, la concentración o de la velocidad de reacción dentro del reactor.
- El grado de reacción que se alcanza en un reactor de flujo tapón ideal no va a depender de su forma, sólo de su volumen total.
- Todas las partículas de biomasa son esféricas y poseen el mismo diámetro.
- Las propiedades de densidad y viscosidad del agua supercrítica se mantienen constantes ya que no se considera transferencia de calor
- Se asume que el monómero de la celulosa es la glucosa, y el monómero de la lignina es la lignina organosolv.

Basado en el modelo de descomposición propuesto por Resende y Savage (2010), las reacciones 3.28 y 3.29 representan la hidrólisis de la celulosa y la lignina, el primer paso del modelo asumiendo que la solvatación se dirige hacia la formación de los monómeros solamente.



Las reacciones 3.30 a la 3.39 representan la variedad de rutas de reacción que generan los productos gaseosos, a partir de la especie intermediaria CH_yO_z .



3.4.1 Resultados del análisis cinético

Los resultados del análisis cinético se ven reflejados en la Figura 3.8 y la Figura 3.9. El desarrollo del sistema de reacciones permite obtener las trayectorias de rendimiento para cada uno de los componentes con respecto al volumen; es posible verificar varios patrones que destacan en las trayectorias con el cambio en el flujo volumétrico de la disolución a la entrada del reactor, que equivale a su vez en un aumento o disminución del tiempo de residencia.

En la Figura 3.8 para la trayectoria de rendimiento de los componentes, es el rendimiento del dióxido de carbono (CO_2) el que muestra un aumento significativo en relación con los demás componentes a la salida del reactor de volumen definido; por otro lado, las trayectorias del monóxido de carbono (CO) y del metano (CH_4) muestran un incremento inicial pero posteriormente el CO comienza a descender conforme se acerca a la salida del reactor.

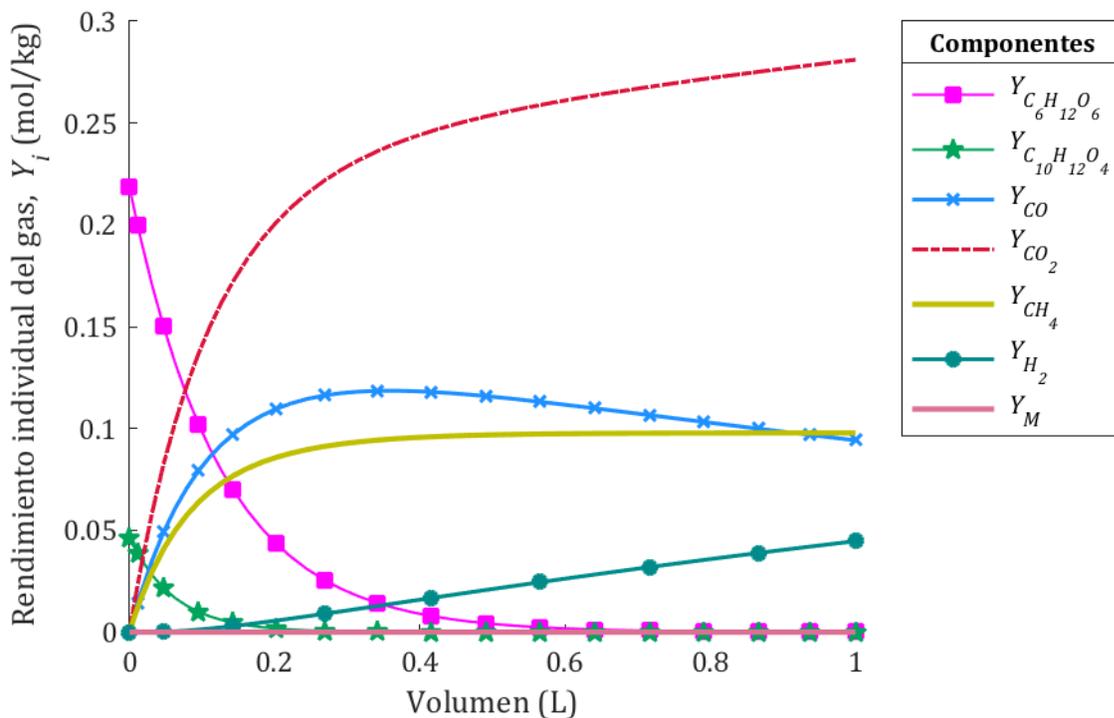


Figura 3.8. Trayectorias del rendimiento para los componentes del proceso de gasificación en agua a 950 K y 25 MPa, para un $\tau = 120$ s y un volumen del reactor de 1 L.

Estos patrones se deben principalmente a las reacciones de reformado del agua, donde el CO es un reactivo, por lo que su consumo a lo largo del proceso queda evidente en este caso; tanto el metano como el dióxido de carbono se mantienen en formación predominante y continua. A partir de la Figura 3.9, se infiere que, con un aumento del flujo volumétrico para un volumen definido del reactor, el tiempo de reacción de los componentes en el reactor disminuye y el dióxido de carbono continua siendo el componente predominante a la salida del reactor.

En la misma Figura 3.9 se nota que ocurre un ligero aumento en el rendimiento del monóxido de carbono y una equivalente reducción del dióxido de carbono al reducir el tiempo de residencia, así como la invariabilidad del rendimiento del metano. Para el componente principal, el H₂, presenta una mejora en el rendimiento, ya que este aumenta conforme aumenta el tiempo de residencia.

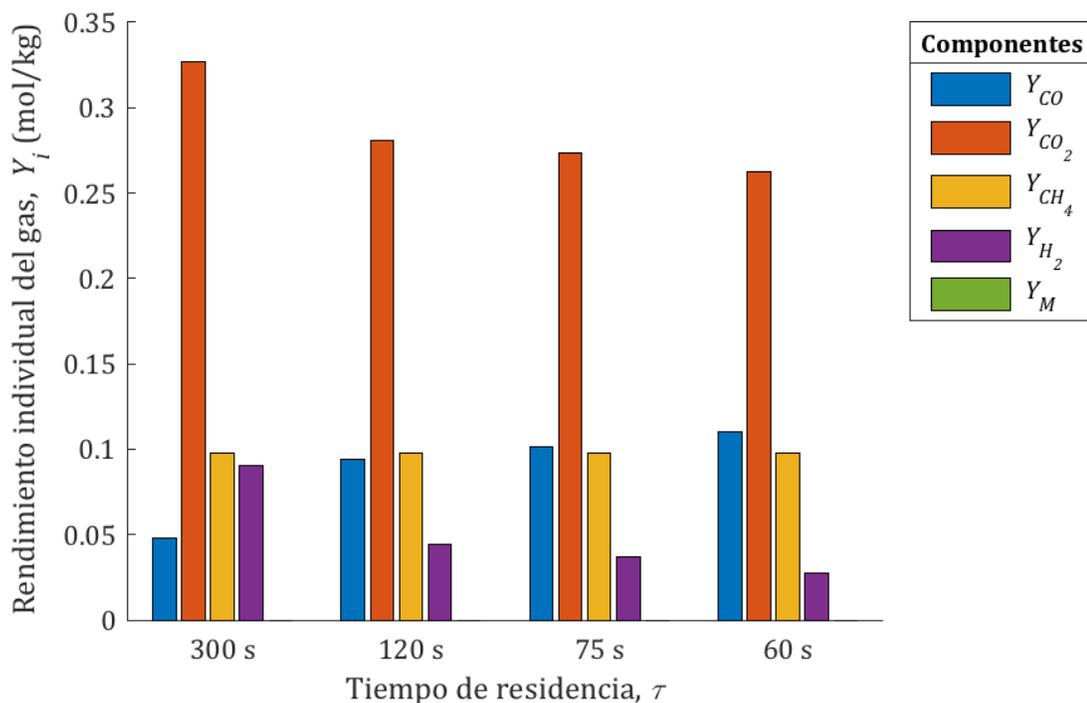


Figura 3.9. Trayectorias de rendimiento para los componentes del proceso de gasificación en agua a 1000 K y 25 MPa, para varios tiempos de residencia.

De la estructura de descomposición de la lignina, cuyo componente base es el guaiacol, el cual es altamente reactivo y susceptible al rompimiento de su enlace carbono-oxígeno del grupo metoxi debido a que la cinética se favorece a las condiciones supercríticas por que el producto iónico y la constante dieléctrica disminuyen; para estas condiciones el alto contenido de dióxido de carbono y metano es un indicativo también de que se generan de la conversión directa de otros compuestos derivados disueltos en la fase y no directamente de los gases (Yong et al, 2013).

Algunos estudios concluyen que en presencia de glucosa, el producto principal a partir de la gasificación es el hidrógeno, pero que su rendimiento se ve disminuido en presencia de fenol, mientras que con lignina el mayor producto de gasificación es el gas metano y que a su vez disminuye la formación de depósitos de carbono (Reddy et al, 2014).

También, como lo sugieren los autores en otro estudio realizado, un incremento de los rendimientos de H_2 , CH_4 , y CO_2 con un cambio en la temperatura significa un comportamiento dependiente de la ecuación de Arrhenius y por lo tanto, un comportamiento de tipo exponencial con el incremento de la temperatura (Resende & Savage, 2009).

Es importante mencionar que estos rendimientos obtenidos son inferiores a los obtenidos en el análisis termodinámico, y para lograr alcanzar la conversión de equilibrio se tendría que brindar un tiempo de reacción prolongado, lo que claramente indica que los productos gaseosos estaban lejos del equilibrio en los tiempos de reacción mucho más cortos investigados experimentalmente, un catalizador debería ser agregado para mejorar los rendimientos.

Se concluye que un mayor tiempo de residencia tiene influencia importante en los rendimientos del hidrógeno en la mezcla de productos; sin embargo considerando que un tiempo de residencia prolongado reduce la capacidad de tratamiento del sistema, el rango del tiempo de reacción de entre 120 y 60 segundos parece ser el más adecuado.

3.5 Definición de las condiciones de operación del reactor

Con base en el análisis cinético y termodinámico realizados, es posible determinar los rangos de operación permisibles para la temperatura, la presión y la fracción de masa en la disolución para los cuales se favorece la producción de hidrógeno como el producto principal. Estos valores se muestran en el Cuadro 3.5.

Cuadro 3.5. Condiciones de operación definidos a partir del estudio termodinámico.

Parámetro	Rango
Temperatura (K)	950- 1050
Presión (MPa)	22,1 -25
Fracción de masa (kg/kg)	5-10
Tiempo de residencia (s)	60 -120

3.6 Análisis energético del proceso de gasificación a condiciones supercríticas

3.6.1 Transferencia de calor a condiciones supercríticas

Para el análisis de la transferencia de calor a estas condiciones es importante considerar el dominio del fenómeno de flotabilidad, definido como la influencia experimentada por los fluidos por la acción de la gravedad, y que se produce en presencia de densidad no uniforme (Jackson, 2017).

Este fenómeno interviene a su vez en la forma del perfil de velocidad del flujo a través de un tubo caliente y por lo tanto afecta la advección de calor por el fluido. Además, cambia la distribución radial del esfuerzo cortante, que modifica la cantidad de turbulencia que se produce y por lo tanto afecta la difusión del calor a través del flujo mediante acción turbulenta; aunque la flotabilidad todavía modifica los campos de velocidad y turbulencia, la difusión de calor es principalmente por acción molecular porque la conductividad térmica de tales fluidos es extremadamente alto (Jackson, 2017).

Como resultado de los efectos de flotabilidad, el agua más ligera y caliente cerca de la pared del tubo fluye hacia la superficie superior a lo largo de la pared interna, mientras que el agua más pesada y más fría se acumula en la superficie inferior. Lo anterior es de gran importancia a la hora de elegir la configuración del reactor mismo donde se llevará a cabo el proceso de gasificación, ya sea para una configuración horizontal o vertical del mismo.

En estudios anteriores sobre la transferencia de calor en tubos en agua supercrítica se observó que para el flujo en un tubo horizontal, se exhiben tres temperaturas diferentes que se ubican respectivamente en la región superior, media e inferior debido a sus distribuciones no uniformes mientras que para un flujo ascendente vertical, las temperaturas son casi idénticas en la misma sección transversal del tubo (Lei et al., 2017).

Asimismo, en términos de la convección mixta, cuando ocurren diferencias de

temperatura en los límites del fluido los cambios en la densidad inducen el movimiento del fluido que se suma a la convección forzada que puede actuar en la misma dirección o en la dirección opuesta a la convección natural; en este caso se dice que el fenómeno de convección mixta es coadyuvante mientras que en el caso contrario, la convección mixta será más reprimida si la dirección de la convección natural con respecto a la convección forzada es opuesta (Odu et al., 2016).

Teniendo en consideración los dos aspectos anteriores, se infiere que para un tubo horizontal, se pueden generar dos flujos de estancamiento tanto en la superficie superior e inferior, y donde el flujo de estancamiento en la superficie superior no podría proporcionar la transferencia de calor de convección adecuada por lo que la condición de transferencia de calor en la superficie superior se vería mucho más deteriorada que en la parte inferior (Yu et al., 2013).

Es por lo anterior que se decide que la configuración del sistema horno- reactor será vertical como se ilustra en el diagrama de flujo de proceso, con el flujo de entrada por la parte inferior, para evitar la formación de flujos de estancamiento y el deterioro de la transferencia de calor, así como favorecer la dirección de la convección forzada con respecto a la convección natural.

Por último, en términos del coeficiente de transferencia de calor, algunos estudios en agua que fluye hacia arriba en un tubos verticales a flujos másicos bajos y a condiciones subcrítica y supercrítica, obtuvieron que por debajo de 350 °C los valores aumentan de 1000 W/m² °C a 2000 W/ m² °C con la temperatura, pero que el coeficiente de transferencia de calor pasa por un máximo a medida que la temperatura del fluido se acerca a la temperatura pseudo crítica y luego disminuye rápidamente a temperaturas superiores a la temperatura pseudo crítica, lo que los autores describen como un comportamiento extraño y recomendaron que es necesario más investigación experimental y simulación sobre el fenómeno (Odu et al, 2016).

3.6.2 Eficiencias del proceso de gasificación en agua a condiciones supercríticas

El uso de biomasa como combustible en aplicaciones térmicas y eléctricas requiere el conocimiento de su valor de calentamiento o HV (*heating value*) que refleja el contenido de energía de un combustible de forma estandarizada. Es importante aclarar la diferencia entre los parámetros que se utilizan para mostrar el contenido de energía presente en la biomasa, y la relación lineal negativa existente entre el contenido de humedad y su valor de calentamiento (Pandey, 2011).

El valor de calentamiento se expresa de dos formas, como mayor valor de calentamiento (HHV o *Higher Heating Value*) o menor valor de calentamiento (LHV o *Lower Heating Value*); el HHV se refiere al calor liberado por la combustión completa de una unidad de volumen de combustible que desencadena la producción de vapor de agua y su eventual condensación; mientras que el LHV no contempla este calor latente de agua contenida por los combustibles y que comúnmente se expresan sobre base seca o base libre de cenizas secas, ya que pueden variar ampliamente según el contenido de humedad (Vargas-Moreno et al, 2012).

La eficiencia del proceso de gasificación se define tal que se considera la energía constituida en la biomasa en términos de su poder calorífico inferior (LHV) y la energía obtenida disponible en el producto de la gasificación luego de la etapa de enfriamiento y el correspondiente proceso de separación de los condensados y el gas; debido a que no se contempla el calor latente del agua ya que ésta fue separada previamente. Esta eficiencia se conoce como la eficiencia fría del proceso de gasificación.

Al incrementar la temperatura se da una variación en la composición del gas producto, que se ve reflejado en un incremento en la composición del dióxido de carbono, metano y monóxido de carbono, que aportan significativamente en la magnitud de la capacidad calorífica del gas mismo y por tanto se observa un incremento en la eficiencia fría del gas, como se aprecia en la Figura 3.10.

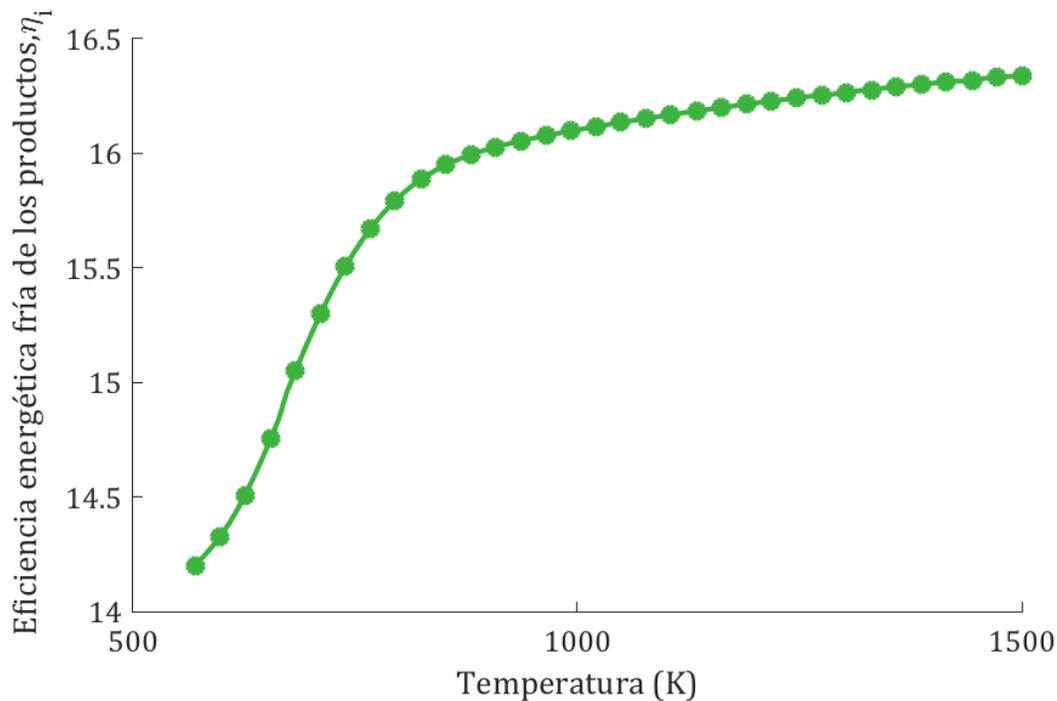


Figura 3.10. Eficiencia energética fría de los componentes del proceso de gasificación (%).

Algunos autores atribuyen la baja eficiencia del sistema a partir de componentes de origen biomásico al hecho de que la biomasa tiene una densidad de combustible más baja que los combustibles convencionales, y a las condiciones de operación del sistema que funciona a altas temperaturas y presiones, lo que provoca mayores pérdidas de calor y destrucciones de la energía que en otros sistemas (Cohce et al., 2011).

En este caso, el valor de calentamiento superior HHV del rastrojo al inicio es de 15,66 MJ/kg, que corresponde al orden de magnitud de estos valores para otros tipos de biomasa donde el HHV de la cáscara de coco es el más alto (18,9 MJ/kg) entre todos los desechos de alimentos y el de la cáscara de aloe vera tenía el más bajo con 13,0 MJ/ kg, lo cual tiene estrecha relación con su bajo contenido de carbono (36,1% en peso). También se ha reportado que la lignina tiene un valor de calentamiento de entre 23,3 MJ/kg a 25,6 MJ/kg, que es aproximadamente un 30% más alto que el de celu-

losa y hemicelulosa cuyo valor es de 18,6 MJ/kg) (Nanda et al., 2016).

Como se ha mencionado anteriormente, el alto contenido de humedad es una de las desventajas más importantes para las reacciones de combustión donde la evaporación del agua es endotérmica. A medida que aumenta el contenido de humedad, disminuyen tanto el valor de calentamiento más alto (HHV) como el valor de calentamiento más bajo (LHV). HHV y LHV se utilizan para describir la producción de calor de una cantidad unitaria de combustible durante su combustión completa. Al determinar los valores de HHV y LHV de un combustible, las fases de líquido y vapor de agua se seleccionan como los estados de referencia, respectivamente (Pandey, 2011).

Los valores inferiores de calentamiento (LHV) de la biomasa que ingresa al reactor posee un valor de 13,7 MJ/kg, y luego del proceso de gasificación el valor inferior de calentamiento (LHV) del gas que deja el reactor es de 2 221 kJ. Algunos de los parámetros energéticos importantes obtenidos a partir de los balances de energía para este sistema de reacción se adjuntan en el Cuadro 3.6.

Cuadro 3.6. Resumen de los parámetros energéticos obtenidos más importantes.

Parámetro de medición	Valor
Valor superior de calentamiento (HHV) de la biomasa que ingresa	15 660 kJ
Valor inferior de calentamiento (LHV) de la biomasa que ingresa	13 790 kJ
Valor inferior de calentamiento (LHV) del gas producido	2 221 kJ
Razón de flujo másico de gas producto contra biomasa (mol/mol)	0,35
Eficiencia del proceso	16%
Energía requerida en el reactor por kg de biomasa alimentada	2 582 kJ

Para proveer un análisis más realista del proceso de gasificación, se calcula una segunda eficiencia que incluye el requerimiento mínimo de calor en el reactor requerido para llegar a la temperatura y presión de operación del sistema en la Figura 3.11.

A una mayor temperatura de funcionamiento del reactor, se requiere mayor energía para el calentamiento a la temperatura de operación al ingreso del mismo, debido a la magnitud de la energía requerida para lograr la temperatura del proceso,

que no es equivalente a una variación proporcional en la energía de los productos de la gasificación que compense la magnitud de la energía requerida para que ocurra un aumento significativo de la eficiencia.

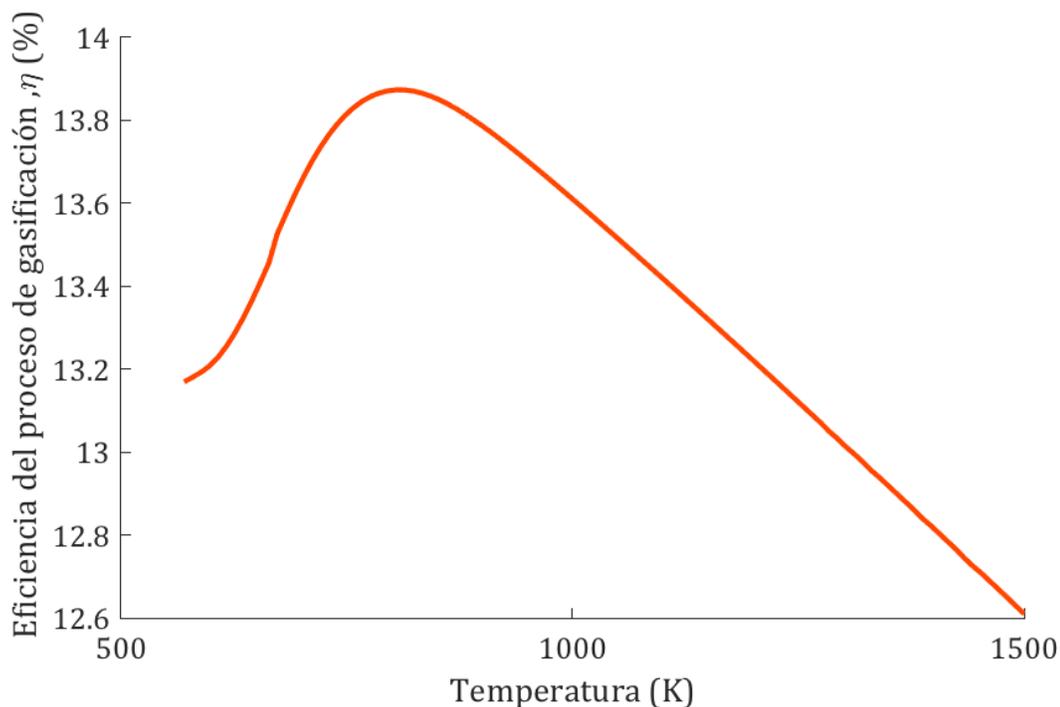


Figura 3.11. Eficiencia energética del proceso de gasificación (%).

3.6.2.1 Eficiencia energética del hidrógeno

En términos de la energía producida por componente principal en estudio, se debe destacar que como un vector energético el H₂ se va a caracterizar como un elemento portador de energía. Es importante destacar que el hidrógeno tiene la densidad de energía gravimétrica más alta de todas las sustancias conocidas, es decir, un valor calorífico inferior (LHV) de aproximadamente 120 MJ/kg.

A partir del análisis se obtiene que la eficiencia del H₂ producido es del 50 %, esto considerando el balance de energía a través del cual se determinó que la energía requerida para llevar a cabo el proceso, representa aproximadamente el doble de la

densidad de energía gravimétrica del hidrógeno, lo que es un indicativo de que el uso de un reactor que debe estar alimentado continuamente a altas temperaturas, inevitablemente se traduce en pérdidas de energía que tienen un impacto negativo en el consumidor final del vector de energía, ya que esto tendría un impacto directo en los costos de producción. Los parámetros energéticos del hidrógenos se muestran en el Cuadro 3.7.

Cuadro 3.7. Resumen de los parámetros energéticos del hidrógeno

Parámetro de medición	Valor
Valor inferior de calentamiento (LHV) del H ₂ producido	1 286 kJ
Energía requerida en el reactor por kg de biomasa alimentada	2 582 kJ
Eficiencia del H ₂ producido	50 %

De igual forma, el hidrógeno posee algunas ventajas en términos de su uso como vector energético a partir de su combustión directa, ya que la cantidad de aire necesario para la combustión directa es inferior a la de otros combustibles. Para un kilogramo de hidrógeno la cantidad de aire específico necesario es de 34,2 kg, y se deduce que por cada MJ de calor liberado en la combustión se necesitan aproximadamente 285 g de aire, mientras que para otros combustibles convencionales de calidad superior como la gasolina, el valor es más alto para estas características, es de alrededor de 340 g (Cardu & Baic, 2011).

Sin embargo, en aplicaciones como la oxidación electroquímica en celdas de combustible, donde el almacenamiento del hidrógeno a condiciones específicas como la compresión a 700 bar, se consume una cantidad de energía comparable entre el 13 % y el 18 % del valor de calentamiento inferior, y adicionalmente, cuando el hidrógeno se comprime a esas presiones la densidad de energía el volumétrica disminuye hasta 5,6 MJ/L que es mucho menor que el valor de densidad de energía de 32 MJ/L para la gasolina, por ejemplo (Møller et al, 2017).

Capítulo 4: Diseño del sistema de reacción

A continuación se delimitan las etapas que involucra el proceso de gasificación en agua a condiciones supercríticas desde la preparación de la biomasa antes del ingreso al reactor, así como las etapas de transferencia de energía y posterior separación. En muchos estudios se presentan distintas configuraciones para el proceso de gasificación en agua supercrítica, pero todos ellos coinciden en seis etapas principales.

Generalmente se inicia con la preparación de la alimentación, la presurización y el precalentamiento de la misma de ser necesario antes de su ingreso al reactor donde ocurrirá la reacción a las condiciones supercríticas; posteriormente el efluente deja el reactor para ser enfriado y despresurizado antes de ingresar a la última etapa de separación de los componentes, como se ejemplifica en la Figura 4.1 (Marrone et al, 2004).

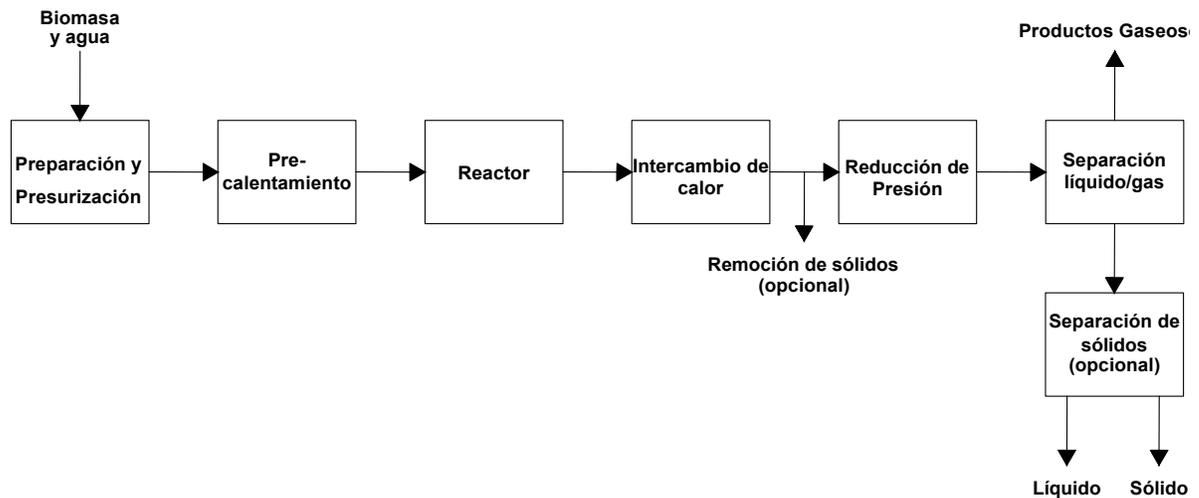


Figura 4.1. Esquema general del proceso de gasificación en agua supercrítica (Marrone et al., 2004).

4.1 Definición de las especificaciones del reactor

4.1.1 Tipo de reactor, volumen y dimensiones

Aunque la información sobre lo que se ha investigado hasta la actualidad en el desarrollo de reactores que operan a condiciones supercríticas resulta reducida, algunos estudios permiten recabar información acerca de las mejores condiciones de operación, geometría, régimen de flujo y otros parámetros.

Las ventajas y desventajas que conllevan la elección de una geometría adecuada se derivan de factores tales como la capacidad deseada de producción del reactor, el tiempo estimado de reacción para lograr la mayor producción del componente de interés, y otros factores prácticos relacionados con la operación como el requerimiento de energía y formación de posibles depósitos y taponamiento que dificulten el funcionamiento del sistema de reacción.

Para evidenciar las posibles ventajas sobre la elección de un tipo específico de reactor, se realizó una revisión exhaustiva de documentación bibliográfica referente a la gasificación de biomasa en agua supercrítica y se determinó que en la mayoría de los casos se ha elegido un reactor compacto del tipo tubular continuo.

Tal es el caso del estudio realizado para la gasificación en agua supercrítica de isooctano (2,2,4-trimetilpentano), como un compuesto modelo de gasolina; para ello utilizaron un reactor tubular vertical en el que el isooctano y el agua a esas condiciones ingresaban en la parte superior del reactor y los gases y los líquidos de efluente se producen y fluyen hacia el fondo del reactor (Veriansyah et al., 2008).

Entre las razones para la escogencia del tipo de reactor tubular continuo se consideran dos factores importantes; la reacción se realiza en una sola fase supercrítica, que presenta una baja resistencia a la transferencia de masa asociada con los beneficios obtenidos del cambio en las propiedades fisicoquímicas del agua supercrítica, que a su vez permite que la reacción de reformado del agua pueda llevarse a cabo en un tiempo de residencia muy corto de menos de un minuto; por otro lado el reactor

tubular permite mantener la temperatura constante del flujo continuo de mezcla a través del mismo, facilitando la uniformidad en la transferencia de energía (Susanti et al, 2010).

El volumen del reactor es un factor que está estrictamente relacionado con la capacidad de procesamiento de biomasa y la demanda de los productos generados del proceso de gasificación, así como el análisis económico y costeo de la implementación del reactor a una escala definida.

A partir de la revisión bibliográfica, se ha determinado que en su mayoría los autores han utilizado reactores de un volumen reducido en estudios precedentes para la gasificación de biomasa, como por ejemplo, en la gasificación de microalgas se utilizó un reactor hecho de Inconel 625 con un diámetro interior de 25 mm y una longitud efectiva de 40 cm, cuya suspensión de alga se inyectó al reactor con una velocidad de flujo de 2,5 mL/min y una corriente de agua con un caudal de 5 ml/min (Caputo et al., 2016).

Es por ello que para el presente diseño se tomará como punto de partida una escala de laboratorio del sistema de reacción por dos razones principales. La primera, asegurar que a una pequeña escala la introducción de esta tecnología al país permita estimular la innovación y la interacción entre redes de trabajo. Y segundo, diseñar un reactor compacto que permita ajustar varios parámetros de diseño con el objetivo de realizar diseños experimentales para obtener una validación de los aspectos relacionados con las condiciones de operación para el proceso.

4.1.2 Material

En lo referente al material de construcción del reactor, con base en estudios realizados para la gasificación de xilosa en agua supercrítica, se utilizó un reactor construido del material AISI 316 y que cuenta con un diámetro y una longitud de 30 mm y 915 mm, respectivamente, y la temperatura máxima diseñada y la presión son respectivamente 650 ° C y 30 MPa (Goodwin & Rorrer, 2010).

Por otro lado, otros autores utilizaron en su estudio reactores tubulares de Inconel 625 y Hastelloy C276, para el caso de la glucosa como material orgánico para la gasificación a 600 ° C y 34,5 MPa y 30 s de tiempo de residencia sin formación de carbono (Pairojpiriyakul et al., 2014).

La selección de los materiales de construcción de los equipos dependerá de las opciones dentro del catálogo de los proveedores. En el caso de las tuberías de alta presión y el reactor de alta presión, el tipo de material es el acero inoxidable AINSI 316 L a base de hierro, con una composición de 16,5-18 % de cromo, 11-13 % de níquel, y pequeñas cantidades de carbono, molibdeno y manganeso, lo que le ofrece resistencia a la corrosión atmosférica y aumenta su pasividad. De esta forma, para otros componentes del sistema se elige el material acero inoxidable AINSI 316 L como el material de elección.

4.1.3 Catalizador

El efecto del catalizador ha de ser cuidadosamente analizado, ya que su efecto prevalece como uno de los de mayor influencia en los resultados para la obtención de hidrógeno. Dado que para flujo continuo se propone un reactor tubular, el metal de la pared del reactor puede jugar un papel importante como catalizador de la reacción, y podría representar una mejora en la eficiencia del proceso de gasificación en agua a condiciones supercríticas.

En experimentos recientes para la gasificación de glucosa y glicerol a estas condiciones demuestran que el uso de un catalizador de Ni como un componente del material de construcción en la pared del reactor, promueve la reacción de desplazamiento agua-gas, la reacción de metanación, y el rompimiento de enlaces carbono-carbono, así como incrementa los porcentajes de eficiencia del carbono y el hidrógeno (Zhu et al., 2016).

Se considera que el estudio de la gasificación mediante el uso de catálisis heterogénea podría generar problemas de obstrucción en el caso de la elección de un lecho

catalítico por lo que en el presente estudio se omite la inclusión de este parámetro de diseño.

4.2 Descripción del proceso de gasificación a condiciones supercríticas

4.2.1 Preparación de la mezcla de biomasa y agua

La primera etapa del proceso de gasificación de la biomasa en agua a condiciones supercríticas conlleva la preparación de la misma, tomando en consideración varios parámetros físicos importantes, tales como el contenido de humedad y el tamaño de partícula final que se desea obtener; por esta razón estos factores dependerán de la elección del equipo adecuado para la reducción de tamaño de la biomasa.

Como lo indican Barakat et al. (2014) en su estudio sobre la reducción del tamaño de partícula y su efecto en la hidrólisis enzimática, estos tratamientos indican que una reducción en el tamaño de las partículas puede habilitar la afinidad entre los polímeros de la celulosa y las enzimas, y por lo tanto incrementar la velocidad de rompimiento de los enlaces glicosídicos, con el fin de aumentar su producción de carbohidratos final, su accesibilidad y biodisponibilidad (Barakat et al, 2014).

La cantidad de energía que se necesita para fracturar un alimento se determina por su friabilidad, que a su vez depende de la estructura del alimento. Los alimentos más duros tienen menos líneas de debilidad y por lo tanto requieren más energía para crear fracturas. Los alimentos duros requieren un tiempo de residencia más largo en el molino, o máquinas más grandes son necesarias para lograr volúmenes de producción similares a los obtenidos con alimentos más blandos (Fellows, 2011).

Para efectos del presente caso, se utilizará un molino analítico universal MF10 (Figura 4.2) del proveedor IKA, que permite distintos procedimientos de molienda ajustando los parámetros de molturación apropiados como la velocidad del rotor, el diámetro de los orificios de la criba, y de la preparación de muestras por lo que se incrementa su utilidad en otras aplicaciones. Se selecciona un tamaño de la criba de 0,5

mm y se elige el método de corte que permite triturar materiales voluminosos, elásticos, fibrosos, celulósicos y blandos como es el caso de la biomasa (IKA, 2016).



Figura 4.2. Ilustración del molino analítico universal MF10 del proveedor IKA (IKA, 2016).

En esta etapa del proceso entra en consideración el efecto de la concentración de la alimentación que va al reactor, y que puede influir significativamente en la eficiencia del proceso de gasificación en agua supercrítica. El principal objetivo es el de lograr la dispersión de los trozos de rastrojo de piña que han sido preparados precedentemente.

A partir de estudios recientes en la gasificación de biomasa en agua a condiciones supercríticas, se han determinado varios aspectos relevantes en relación con la concentración adecuada de biomasa en el flujo de alimentación. Susanti et al. (2014) ha determinado en varios estudios que cuando la concentración de la alimentación aumenta, el rendimiento de la obtención de hidrógeno disminuye drásticamente mientras que se favorece la formación de otras especies como el dióxido de carbono, y en especial el monóxido de carbono y el metano.

A partir de la información recolectada con base en la caracterización expuesta en el capítulo anterior en la Figura 3.6, se determinó que la concentración de biomasa en una fracción de masa con respecto al agua debe ser de entre 5 % y un 15 %.

4.2.2 Sistema de alta presión y bombeo

Existen dos tipos de bombas que se ajustan a aplicaciones en fluidos supercríticos como lo son las bombas de desplazamiento positivo y las bombas de jeringa. Sin embargo presentan claras diferencias entre sí, ya que las bombas de desplazamiento positivo poseen pistones con golpes cortos que pueden desencadenar fluctuaciones de presión y cambios en la densidad del fluido ya que el fluido necesita ser llenado cada cierto tiempo, y al contrario, las bombas de jeringa son consideradas libres de fluctuaciones y permiten que la presión y el flujo puedan ser controlados de forma más precisa. Por ello, se ha escogido una bomba de jeringa de alta presión modelo 260D del proveedor Teledyne Isco como la de la Figura 4.3, que se compone de un transductor de presión de tipo botón, integrado en la tapa del cilindro el cual asegura una excelente estabilidad y repetitividad de las pruebas y que posee a su vez una interfaz en serie para el control por computadora y el monitoreo de sus parámetros de operación mediante el Programa Lab View (Teledyne Isco, 2012).



Figura 4.3. Esquema de la bomba de alta presión 260D Teledyne Isco (Teledyne Isco, 2012).

Asimismo, el sistema de alta presión se compone de un regulador de alta presión que permitirá que el fluido entrante a alta presión sea convertido a una presión constante inferior, para continuar a las etapas finales del proceso.

4.2.3 Sección de precalentamiento e intercambio de calor

Para precalentar la mezcla a una temperatura elegida, se propone un intercambiador de calor compacto de tubo y coraza, con flujo contracorriente, que permita el aprovechamiento de la energía de los gases a la salida del reactor. A partir del método de las unidades de transferencia NTU, se evaluó el desempeño de una serie de intercambiadores compactos de alta presión para un rango de áreas determinadas para hallar el área de transferencia de calor adecuada, y con ello lograr reducir la temperatura de los gases producidos en el reactor, a valores de operación permisibles, obteniendo los perfiles de temperatura de la Figura 4.4.

La aplicación de este método resulta de los más conveniente para predecir las temperaturas de salida de ambos flujos, a partir del conocimiento de las temperaturas a la entrada y las propiedades de los fluidos. Estos perfiles de temperatura se obtuvieron mediante la aplicación del método en función de un área de transferencia de calor, fijando el coeficiente de transferencia de calor del agua supercrítica a un valor medio de $1500 \text{ W/m}^2 \text{ K}$ como un término medio ya que como se discutió en el apartado 3.6.1, el coeficiente aumenta cerca de la temperatura crítica y luego disminuye a temperaturas superiores a la temperatura crítica.

A partir de los perfiles de temperatura de salida de los flujos con respecto al área de transferencia de calor, se denota que para flujo a contracorriente, antes del cruce de las curvas del fluido caliente y del fluido frío, el área mínima para lograr esas condiciones es el área superior a $0,12 \text{ m}^2$ de transferencia de calor. Según el catálogo del proveedor seleccionado se elige el área que cumpla con ese requerimiento mínimo.

Para un área de transferencia de calor aproximada superior a $0,12 \text{ m}^2$ se obtie-

nen las temperaturas de salida para el fluido caliente de 597 K y de salida del fluido frío de 562 K. Se propone el modelo A21 del fabricante VPE que se ilustra en la Figura 4.5, el cual posee un área de transferencia de 0,1338 m².

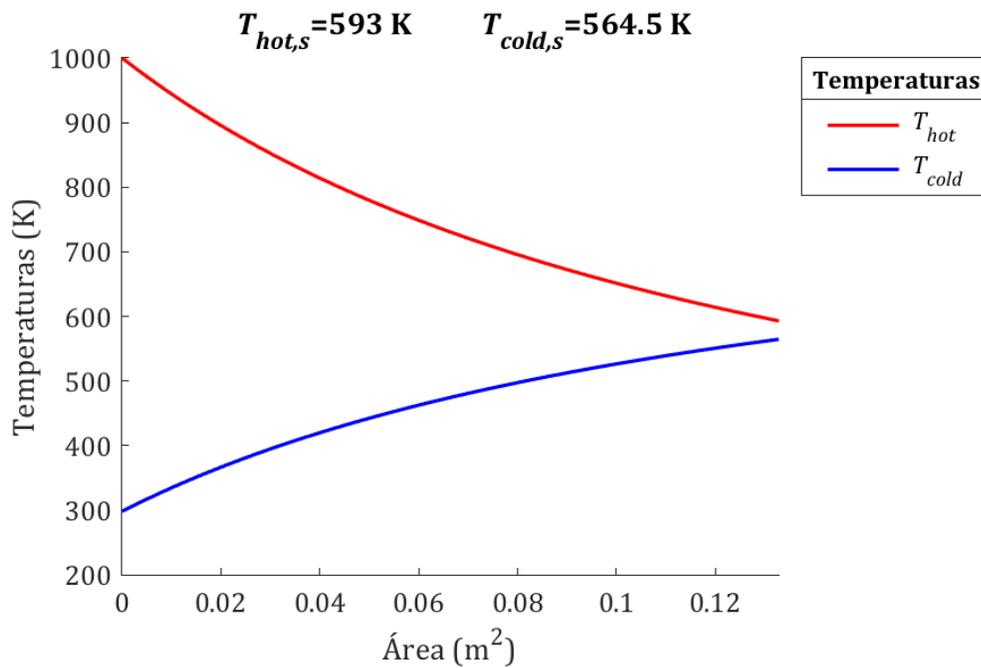


Figura 4.4. Perfil de temperatura de salida para el intercambiador de calor contracorriente con respecto al área total mediante el método de las unidades de transferencia.



Figura 4.5. Ilustración del intercambiador de calor de tubo y coraza Modelo A21.

4.2.4 Sección de reacción

La sección de reacción se compone del reactor de alta presión, y del horno tubular. Una limitante importante para la configuración de esta sección es el dimensionamiento del reactor mismo que debe ser en concordancia con las dimensiones del horno que se utilizará.

El modelo de horno tubular será el VST12-400 de la marca Carbolite Gero, perteneciente a la escuela de Ingeniería Química cuyas dimensiones de la superficie de calentamiento de 0,40 m permiten que el reactor MS-18 del proveedor Hip se ajuste al mismo. El reactor consiste en un micro reactor tubular cuyo material estándar de construcción es el acero inoxidable estándar 316 del proveedor Hip cuyas características se denotan en el Cuadro 4.1.

Cuadro 4.1. Dimensiones características del reactor.

Modelo	Capacidad	Presión	Di	Do	Profundidad	Largo
MS-18	65 mL	138 MPa	0,0142 m	0,0254 m	0,4064	0,4826

Para el análisis de la transferencia de calor a estas condiciones es importante considerar la influencia del fenómeno de flotabilidad, que se define como la influencia experimentada por los fluidos que se produce por la acción de la gravedad en presencia de densidad no uniforme; dado que el efecto del fenómeno de convección mixta es coadyuvante a condiciones supercríticas, y su incidencia en la configuración del reactor, se determina que la configuración del sistema será vertical como se ilustra en la Figura 4.6.

El reactor presenta conexiones con rosca y conos de alta presión de 1/4 diámetro interno en cada extremo, y presenta una profundidad de 0,40 m. El equipo permite instalar termocuplas fácilmente con el uso de adaptadores; en este caso se utilizarán varias termocuplas Tipo K del proveedor Omega Inc.

Con respecto a las especificaciones técnicas del reactor, se indica que las presiones de trabajo deberían reducirse en aproximadamente un 15% a la temperatura máxima de 700 K; sin embargo, tras una consulta con el departamento técnico de Hip

se indicó que el micro reactor está capacitado para soportar las condiciones de alta presión y de alta temperatura especificados.



Figura 4.6. Esquema del sistema horno y reactor.

El Cuadro 4.2 muestra un resumen de las propiedades del horno tubular Carbolite Gero VST12-400.

Cuadro 4.2. Propiedades del horno tubular Carbolite Gero VST12-400.

Propiedad	Valor
Temperatura máxima (°C)	1200
Tiempo de calentamiento (min)	45
Máximo diámetro externo del tubo de accesorio (mm)	110
Longitud de calentamiento (mm)	400
Longitud del cuerpo del horno (mm)	550
Largo recomendado del tubo para usar en aire (mm)	750
Largo recomendado del tubo para una atmósfera modificada (mm)	850
Máxima potencia (W)	2000
Potencia de retención (W)	900
Tipo de termocupla	N
Peso (kg)	26

4.2.5 Sección de condensación

La etapa de condensación permitirá reducir la temperatura de los componentes que salen del intercambiador de calor a temperaturas de operación permisibles para el ingreso al regulador de alta presión que tiene una temperatura máxima de operación de 373 K, así como permitir la separación de los condensables y los gases producto en la siguiente etapa del proceso. Se necesitan 1,5 m³/h de agua para cumplir con el requerimiento de transferencia de calor a partir del balance de masa y de energía.

De igual forma, a partir del método de las unidades de transferencia NTU, se evaluó el desempeño del tipo general de intercambio de calor, para $c=0$ que equivale a un análisis de cambio de fase o etapa de condensación, y se obtienen los perfiles de temperatura de la Figura 4.7.

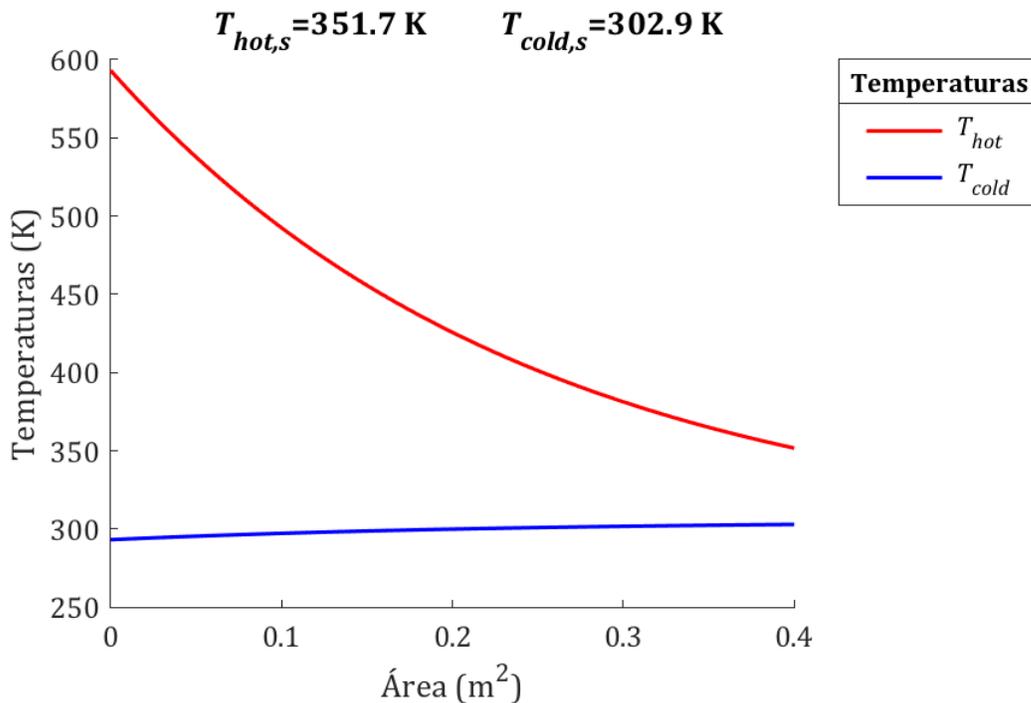


Figura 4.7 Perfil de temperatura de salida para el condensador con respecto al área mediante el método de las unidades de transferencia.

A partir de los perfiles de temperatura se muestra que se logra reducir la temperatura para el ingreso a la siguiente etapa mediante un área de transferencia de 0,4 m². Se procede a dimensionar un serpentín helicoidal a partir de las dimensiones para un diámetro interno de 3/8 in NPS cédula 5 para un espesor de 0,065 pulgadas; asimismo el pitch o el espacio entre dos vueltas consecutivas del serpentín es alrededor de 2 como el parámetro de diseño más común en este tipo de serpentín, pero en este caso se fija igual a 1,25 para reducir el largo del serpentín (Sinnott et al, 2005).

En el Cuadro 4.3 se proponen los parámetros de diseño del intercambiador de calor tipo serpentín helicoidal, de acero inoxidable, del proveedor Process Technology:

Cuadro 4.3. Parámetros de diseño de serpentín helicoidal.

Parámetro	Dimensión (m)
Área de transferencia de calor	0,40
Pitch	0,02
Holgura	0,008
Diámetro del serpentín	0,127
Largo del serpentín	0,406
Número de vueltas	20

4.2.6 Sección de control y reducción de presión

En el presente caso, los requerimientos del sistema necesitan asegurar que todos los equipos se encuentren a la presión de operación requerida de 25 MPa por lo que se hace necesario la instalación de un regulador de presión para lograrlo. Para la elección del regulador de alta presión, se analizó la capacidad para determinar el diseño adecuado del regulador del proveedor Swagelok, en términos de la curva de presión de entrada en función del flujo para una operación y desempeño constante, donde la máxima presión de entrada es equivalente al rango de control de presión, por lo que se elige un modelo como el de la Figura 4.8 cuyo rango de presión de operación es de 3,4 bar a 413 bar, y una temperatura máxima de 100 °C.



Figura 4.8. Regulador de alta presión del proveedor Swagelok.

4.2.7 Sección de separación de líquidos y gas

Una de las etapas clave del sistema es la obtención del syngas producto de la gasificación del proceso para su posterior análisis y estudio; se propone adjuntar al sistema de reacción un separador de líquido/gas de membrana, esto porque presenta algunas ventajas. El separador del proveedor Genie Filters (Figura 4.9) permite remover el 100 % del líquido y partículas en muestras de gas, lo que permite condicionar la mezcla de gases para la etapa de análisis. Entre las necesidades específicas para el separador líquido se tiene un sello de fluoroelastomero para sellar los compartimientos del mismo, un tipo de membrana tipo 6 que permite rechazar todo tipo de líquido y soporta una temperatura máxima de 350 K; se incluye la opción de bloqueo de líquido en caso de súbitas elevaciones de presión que previenen el forzado paso del líquido a través de la membrana para preservar su funcionamiento adecuado.

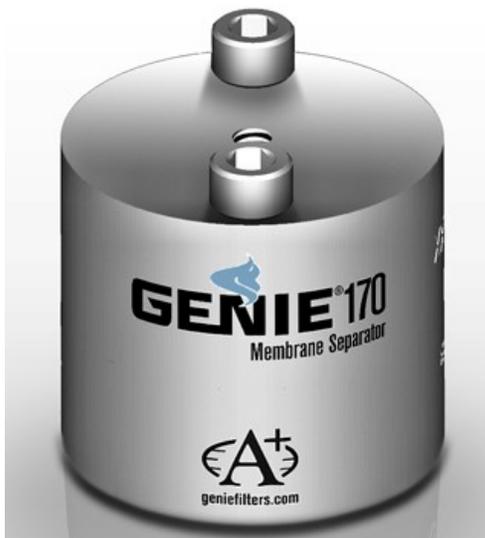


Figura 4.9. Separador líquido/gas de membrana del proveedor Genier Filters.

4.2.8 Sección de almacenamiento y análisis

El diseño de un sistema eficiente de almacenamiento del hidrógeno resulta complicado debido a su baja densidad, por lo que resulta una de las partes más importantes dentro del diseño de un sistema de energía renovable basado en este compuesto. Se pueden aplicar diversos métodos como el almacenamiento en cilindros de gas a presiones superiores a 80 MPa, o en hidrógeno líquido en tanques criogénicos a aproximadamente 21 K (Ozsaban et al, 2011).

Para el presente caso las muestras serán colectadas en bolsas Tedlar, ya que existen en el mercado diferentes tipos de bolsas que varían tanto en su capacidad y su forma como en el material de fabricación; por lo general la capacidad va de 1 a 15 litros y el material de confección es el tedlar. Todas las bolsas llevan incorporada una válvula para el llenado y vaciado y una pastilla de goma conocida como "septum" para poder extraer gas de su interior mediante una jeringa, para el posterior análisis de las pruebas mediante cromatografía de gases.

4.3 Diagrama de flujo del proceso y configuración del sistema de reacción

Se adjunta un diagrama de flujo del proceso 3D en la Figura 4.10, para mostrar la configuración del sistema de reacción y los demás equipos.

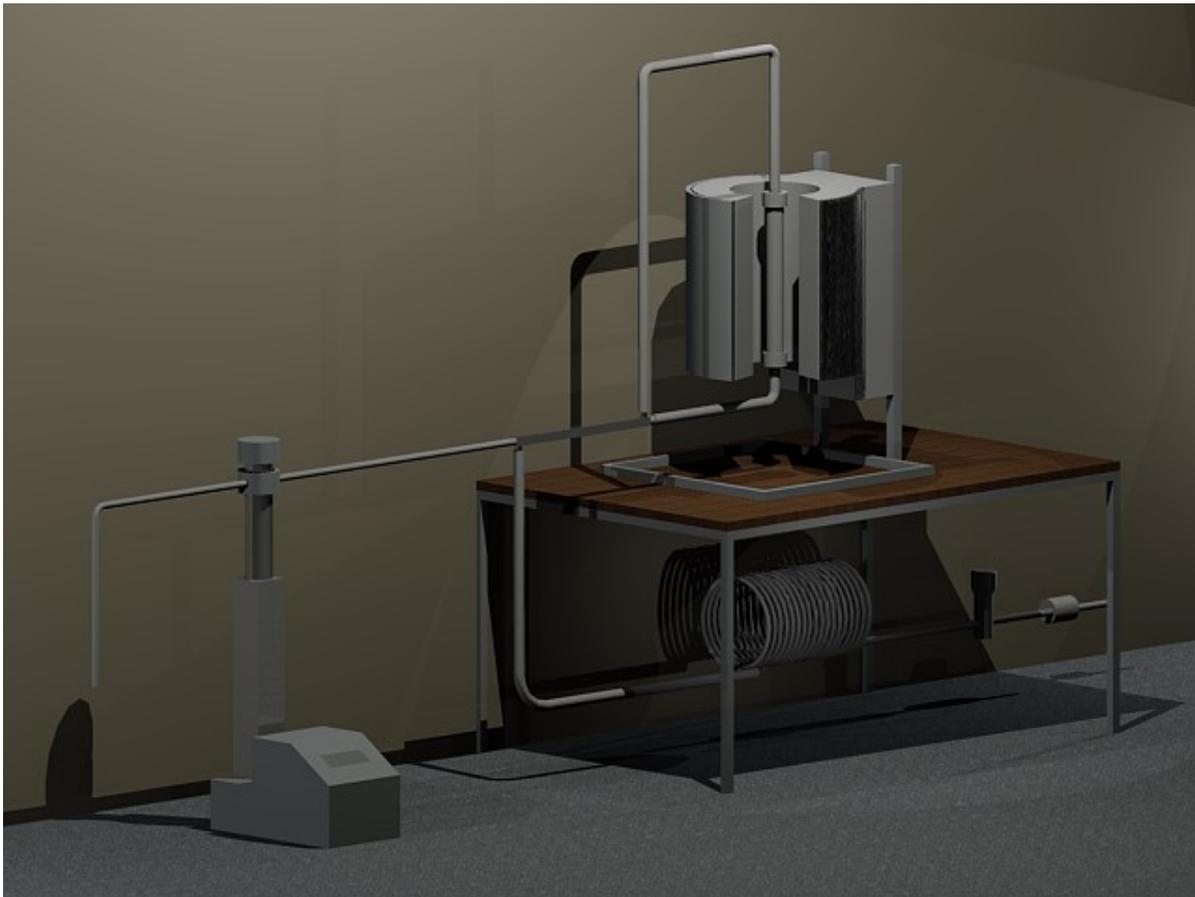


Figura 4.10. Diagrama de flujo propuesto para el reactor de gasificación de biomasa en agua a condiciones supercríticas.

De igual forma, se adjunta a continuación el diagrama de flujo de proceso del sistema de reacción.

Capítulo 5: Costeo del sistema de reacción

El objetivo de este capítulo es identificar y analizar el costo efectivo de la tecnología de producción de hidrógeno a partir de la gasificación de biomasa en agua supercrítica para este diseño en específico, calculado con base en criterios seleccionados como el costo capital, costos operativos fijos y costos variables de operación.

En este caso, el costo capital se considera como el costo del equipo y de su instalación, mientras que el costo variable se considera el costo de la materia prima, utilidades, electricidad, tratamiento de desechos y costos misceláneos.

Asimismo, es importante aclarar que no se realizará una evaluación financiera del proyecto como los costos totales y la rentabilidad económica del mismo analizando factores importantes como el VAN y el TIR dentro de la parte cuantitativa del estudio, ya que esto implicaría analizar la situación del mercado y las posibles opciones para la incursión del nuevo producto y la situación de la oferta y la demanda, y esto no aportaría una valoración significativa de la rentabilidad del proyecto principalmente porque la capacidad del sistema es baja.

5.1 Costos de operación fijos

El ajuste de los parámetros del costo de operación (por ejemplo, el precio de la biomasa, la tarifa eléctrica y la eficiencia eléctrica) se basa en los valores actuales y la tarifa vigente para el año 2019, dejando de lado la posibilidad de que los costos puedan variar significativamente según el mercado para el objetivo de este análisis.

Para hallar el costo de la tarifa eléctrica, se toma la potencia enumerada como la potencia máxima consumida por el aparato. En el caso del horno tubular Carbolite Gero VST 12-400, este posee un control de exceso de temperatura que es recomendado para una operación desatendida y para proteger las muestras en caso

de sobrecalentamiento, mediante el ajuste de un programa a través del controlador del horno. En este modelo, la potencia de salida depende de la fuente de voltaje de la alimentación, donde para un voltaje de 220 V la potencia de salida equivale a un 90 % de la potencia máxima del equipo, igual a 1800 W.

Para el caso de la bomba de alta presión Teledyne Isco 260D, se tiene que el amperaje máximo es de 0,75 A para un voltaje de 220; dado que la potencia no figura en el aparato, se puede estimar encontrando el consumo actual en amperios y multiplicándolo por el voltaje utilizado para una potencia de salida de 1500 W.

El costo de la tarifa eléctrica mensual se da a partir de la última modificación tarifaria del cargo por energía y costo del kWh publicado en Alcance N°123 del miércoles 27 de junio del año 2018. El costo de la materia prima se deriva de los costos de producción de la piña, que van a depender del productor directamente por lo que no se incluye en el análisis, pero se considera que un buen estimado para el costo es de \$3,35 por kilogramo de rastrojo.

Otro de los costos de operación a considerar se da en la etapa de enfriamiento de la mezcla de gases producto y condensación del agua, donde se tiene que para lograr el enfriamiento de la mezcla se necesitan 1,5 m³/h de agua para cumplir con el requerimiento de transferencia de calor a partir del balance de masa y de energía. En el Cuadro 5.1 se muestra un resumen de los costos de operación para el agua de enfriamiento y el costo de la electricidad para los equipos digitales, el molino, la bomba de alta presión y el horno tubular para un tiempo de operación aproximado de 8 horas al día.

Cuadro 5.1. Resumen de costos de operación mensuales para la gasificación.

Biomasa	Aspecto	Costo
Utilidades	Agua de enfriamiento	\$ 1 101,76
	Electricidad	\$ 52,56
		\$1 154,32

Se obtiene que para llevar a cabo el proceso de gasificación en agua supercrítica, mensualmente se tiene el costo de \$1 155 para un costo de producción aproximado de \$ 87 por kilogramo de hidrógeno producido.

Comercialmente, el hidrógeno es más caro que la electricidad con alrededor de \$ 0,1 por kilowatt para el promedio nacional en los E.E.U.U, mientras que el costo del kilogramo de hidrógeno actualmente se ubica alrededor de \$ 15 o \$ 0,45 por kilowatt hora, calculado en el año 2018 para los primeros vehículos de celdas de combustible de poca potencia disponibles en el mercado ese año, pero que sin embargo, se espera que el costo del hidrógeno disminuya con las economías de escala y la mejora en la utilización de las estaciones de reabastecimiento de hidrógeno (Lee et al, 2018).

En un análisis de costos operacionales para el diseño de una estación de servicio se determinó que se podría alimentar vehículos por un precio de \$ 9,62 por kilogramo de H₂ asumiendo un costo de entrega de \$7; esto es aproximadamente \$48 para un tanque de combustible de 5 kg con un alcance de aproximadamente 300 millas. Este precio de H₂ que es equivalente a pagar \$ 4 por galón de gasolina por un automóvil que obtiene 25 millas por galón (Richardson et al., 2015).

Por lo tanto, el valor de comercialización sería bastante elevado y poco competitivo para valores de producción de \$ 87 por kilogramo de H₂ producido mediante la gasificación en agua supercrítica, con respecto a los valores de comercialización que se manejan actualmente para otras tecnologías de producción de hidrógeno, ya que en el presente caso no se incluyen otros costos operacionales ni de distribución y aún así, el costo es muy superior lo que tendría un impacto negativo en el consumidor final de llegar a implementarse esta tecnología.

5.2 Costo de Capital

El costo capital de la inversión para la construcción del sistema se anota a continuación (Cuadro 5.2), donde el total es de \$ 38 940 dólares aproximadamente.

Cuadro 5.2.Resumen del costo capital de la inversión para la construcción del sistema.

Equipo	Fabricante	Precio (\$)
Molino analítico y accesorios	IKA	\$ 7 795,13
Bomba de alta presión	Teledyne Isco	\$ 21 625,00
Kit de válvula de llenado	Teledyne Isco	\$ 811,27
Kit de válvula de salida	Teledyne Isco	\$ 811,27
Programa LabView	Teledyne Isco	\$673,22
Cable para el controlador	Teledyne Isco	\$47,38
Adaptador de tubería de alta presión	Swagelok	\$702,66
Válvula check	Swagelok	\$482,42
Union T 1/4"	Swagelok	\$468,18
Tubería de acero inoxidable 316 sin soldadura	Swagelok	\$74,05
Regulador de alta presión de pistón	Swagelok	\$2 261,37
Conector macho	Swagelok	\$256,06
Adaptadores de termocupla para el reactor	Hip	\$70,30
Microreactor	HiP	\$865,0
Horno Tubular	Carbolite Gero	-
Medidor de panel 1/8 DIN para entrada de termopares	OMEGA Inc.	\$375,00
Cable para extensión de termopares tipo K	OMEGA Inc.	\$86,50
Conector tipo OSTW con tapa y abrazadera de cables	OMEGA Inc.	\$26,06
Medidor de panel 1/8 DIN para entrada de termopares.	OMEGA Inc.	\$405,00
Conector tipo OSTW con tapa y abrazadera de cables	OMEGA Inc.	\$49,16
Termómetro digital multi canales	OMEGA Inc.	\$335,00
Intercambiador de calor	VPE	
Filtro		
Condensador	Harrington Ind.	\$720,00
Separador líquido gas	Genie Filters	
Medidor de flujo de gas	Omega Inc.	
Bolsas Tedlar		
		\$38 940,03

Capítulo 6: Muestra de cálculo

El presente capítulo tiene como propósito servir de guía sobre los cálculos que se llevaron a cabo en la simulación del análisis termodinámico en el reactor, con mayor detalle.

6.1 Balance de masa para el análisis termodinámico en el reactor

El balance de masa estará sujeto a la conservación de la masa tal que la cantidad de cada uno de los elementos: carbono, hidrógeno y oxígeno, debe ser el mismo tanto en la corriente de entrada como en la corriente de salida del reactor.

6.1.1 Cálculo de la fórmula empírica para el rastrojo de piña

A partir del Cuadro 3.2 del Capítulo 3 correspondiente al análisis elemental cuantitativo para las hojas de piña, se tiene que para 100 kg de biomasa:

$$n_C = 100 \text{ Kg} \times \frac{42,4 \text{ kg}}{100 \text{ kg}} \times \frac{1 \text{ kmol}}{12,011 \text{ Kg}} \times \frac{1000 \text{ mol}}{1 \text{ kmol}} = 3530,1 \text{ mol}$$

$$n_H = 100 \text{ Kg} \times \frac{6,4 \text{ kg}}{100 \text{ kg}} \times \frac{1 \text{ kmol}}{1,0079 \text{ Kg}} \times \frac{1000 \text{ mol}}{1 \text{ kmol}} = 6349,8 \text{ mol}$$

$$n_O = 100 \text{ Kg} \times \frac{46,5 \text{ kg}}{100 \text{ kg}} \times \frac{1 \text{ kmol}}{15,9994 \text{ kg}} \times \frac{1000 \text{ mol}}{1 \text{ kmol}} = 2906,4 \text{ mol}$$

$$n_N = 100 \text{ Kg} \times \frac{0,8 \text{ kg}}{100 \text{ kg}} \times \frac{1 \text{ kmol}}{14,0067 \text{ kg}} \times \frac{1000 \text{ mol}}{1 \text{ kmol}} = 57,12 \text{ mol}$$

Se calcula la razón molar para cada uno de los elementos con respecto al carbono:

$$y = \frac{n_H}{n_C} = \frac{6349,8 \text{ mol}}{3530,1 \text{ mol}} = 1,79$$

$$z = \frac{n_O}{n_C} = \frac{2906,4 \text{ mol}}{3530,1 \text{ mol}} = 0,82$$

$$w = \frac{n_N}{n_C} = \frac{57,12 \text{ mol}}{3530,1 \text{ mol}} = 0,016$$

Por lo tanto, se tiene que $\text{CH}_{1,79}\text{O}_{0,82}$ es la fórmula empírica para el rastreo de piña. Su masa molar equivalente se obtiene:

$$1 \text{ mol C} \times \frac{12,011 \text{ g}}{1 \text{ mol C}} = 12,011 \text{ g}$$

$$1,79 \text{ mol H} \times \frac{1,0079 \text{ g}}{1 \text{ mol H}} = 1,8130 \text{ g}$$

$$0,82 \text{ mol O} \times \frac{15,9994 \text{ g}}{1 \text{ mol O}} = 13,1724 \text{ g}$$

$$0,016 \text{ mol N} \times \frac{14,0067 \text{ g}}{1 \text{ mol N}} = 0,226 \text{ g}$$

$$\text{P. M} = 12,011 \text{ g} + 1,8130 \text{ g} + 13,1724 \text{ g} + 0,226 \text{ g} = \frac{27,2 \text{ g}}{\text{mol}} \cong \frac{27 \text{ g}}{\text{mol}}$$

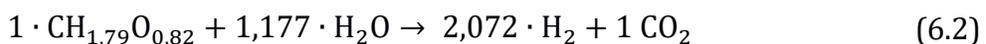
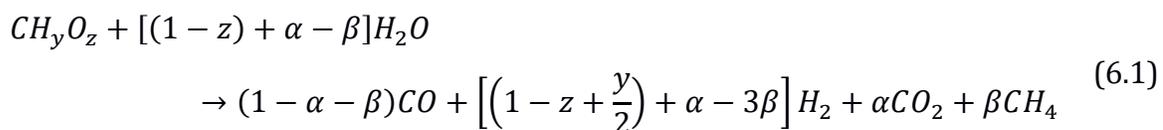
Para la simplificación de los cálculos, se elimina el factor del nitrógeno en la fórmula empírica debido al aporte reducido de su masa molar equivalente al peso molecular de la muestra.

6.1.2 *Relaciones estequiométricas para los máximos de conversión de H_2*

A partir de la ecuación general de la gasificación en agua a condiciones supercríticas, y considerando que cada tipo particular de biomasa posee una pseudo-

molécula asociada cuyos parámetros y y z son determinados, se evidencia que estos parámetros tienen una influencia directa en la estequiometría de la reacción.

Para un máximo de conversión, cuando $\alpha = 1$ y $\beta = 0$, se tiene que en el caso particular del rastrojo de piña cuyos parámetros son $y=1,79$ y $z=0,082$ tal que:



Lo anterior representa la mayor cantidad teórica que es posible obtener para este tipo particular de biomasa; para obtener conversiones inferiores, otras relaciones estequiométricas serán determinadas según el equilibrio químico, para cualquier otra combinación de α y β como las extensiones de reacción según el Cuadro 3.3.

6.2 Balance de masa para el análisis termodinámico

Para el análisis termodinámico, se tomará como base de cálculo la cantidad de 100 gramos de rastrojo como la cantidad inicial para facilitar la estequiometría de las reacciones involucradas.

Definiendo que la muestra se toma a partir del análisis elemental cualitativo de compuestos orgánicos final del carbono del Cuadro 3.2 el cual se encuentra en base seca; de la misma forma conociendo que el rastrojo se compone de una fracción de masa del 87,6 % de agua y de una fracción de masa de biomasa del 12,4 %, se adiciona la cantidad de agua:

$$m_{biomasa} = 0,1 \text{ kg} \times (0,124) = 0,0124 \text{ kg}$$

Fijando la concentración máxima del 12,4 % fracción masa de biomasa que puede ingresar al reactor, considerando el contenido de agua en el rastrojo, se obtiene la cantidad de agua agregada para lograr una dilución de la biomasa. Esta restricción se aplica debido a que se desea evitar agregar una etapa extra al proceso que implicaría el secado de la biomasa. Se calcula la cantidad de agua necesaria para obtener una concentración de 10 % fracción masa, y se resuelve tal que:

$$Cn = \frac{m_{biomasa}}{m_{H_2O} + m_{biomasa}} \quad (6.3)$$

$$0,10 = \frac{0,0124 \text{ kg}}{m_{H_2O} + 0,0124 \text{ kg}}$$

$$m_{H_2O} = 0,0111 \text{ kg}$$

$$n_{biomasa} = 0,0124 \text{ kg} \times \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \times \frac{1 \text{ mol}}{27 \text{ g}} = 0,459 \text{ mol}$$

$$n_{H_2O} = 0,0111 \text{ kg} \times \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \times \frac{1 \text{ mol}}{18,056 \text{ g}} = 6,180 \text{ mol H}_2\text{O}$$

$$n_{totales} = n_{biomasa} + n_{H_2O} = 0,459 \text{ mol} + 6,180 \text{ mol H}_2\text{O} = 6,64 \text{ mol}$$

Se plantea el balance de masa con respecto a los moles totales de carbono, hidrógeno y oxígeno tal que:

$$n_{CO} \cdot CO + n_{H_2O} \cdot H_2O \leftrightarrow \alpha \cdot CO_2 + n_{H_2} \cdot H_2 \quad (6.4)$$

$$n_{CO} \cdot CO + 3 \cdot n_{H_2} \cdot H_2 \leftrightarrow \beta \cdot CH_4 + n_{H_2O} \cdot H_2O \quad (6.5)$$

Se tiene que:

$$n_{biomasa} \cdot CH_{1,79}O_{0,82} + (1 - z) \cdot H_2O \rightarrow n_{CO} \cdot CO + n_{H_2} \cdot H_2 + \alpha CO_2 + \beta CH_4 \quad (6.6)$$

El resumen del balance se muestra en el Cuadro 6.1:

Cuadro 6.1. Balance de masa con respecto a los moles totales de carbono, hidrógeno y oxígeno.

Componente	Entra		Sale	
	CH _{1,79} O _{0,82}		H ₂ O	
C	$n_{biomasa} \cdot (1)$	+	0	= n_C
H	$n_{biomasa} \cdot (1,79)$	+	$n_{H_2O} \cdot (2)$	= n_H
O	$n_{biomasa} \cdot (0,82)$	+	$n_{H_2O} \cdot (1)$	= n_O
N	$n_{biomasa} \cdot (0,016)$	+	0	= n_N
S	$n_{biomasa} \cdot (0,01)$	+	0	= n_S

El balance anterior se complementa con el sistema de ecuaciones que involucra las fracciones masa de cada uno de los componentes.

$$n_{total}(x_{CO} + x_{CO_2} + x_{CH_4}) = n_C \quad (6.7)$$

$$n_{total}(2x_{H_2} + 4x_{CH_4} + x_{H_2O}) = n_H \quad (6.8)$$

$$n_{total}(x_{CO} + 2x_{CO_2} + x_{H_2O}) = n_O \quad (6.9)$$

$$x_{H_2O} + x_{CO} + x_{CO_2} + x_{H_2} + x_{CH_4} = 1 \quad (6.10)$$

Por lo tanto, para una muestra de cálculo de 0,456 mol de rastrojo, el balance de moles para cada uno de los componentes se reduce a:

$$n_C = 0,459 \text{ mol mol } CH_{1,79}O_{0,82} \times \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol } CH_{1,79}O_{0,82}} = 0,459 \text{ mol mol C}$$

$$n_H = 6,18 \text{ mol } H_2O \times \frac{2 \text{ mol H}}{1 \text{ mol } H_2O} + 1 \text{ mol } CH_{1,79}O_{0,82} \times \frac{1,79 \text{ mol H}}{1 \text{ mol } CH_{1,79}O_{0,82}}$$

$$n_H = 13,18 \text{ mol } H_2$$

$$n_O = 6,18 \text{ mol } H_2O \times \frac{1 \text{ mol O}}{1 \text{ mol } H_2O} + 1 \text{ mol } CH_{1,79}O_{0,82} \times \frac{0,82 \text{ mol O}}{1 \text{ mol } CH_{1,79}O_{0,82}}$$

$$n_O = 6,55 \text{ mol O}$$

6.2.1 Cálculo de los valores de las fracciones molares

Dado que el cálculo de los valores de fracción molar y coeficientes de fugacidad es un método iterativo, primero se resuelve para hallar los valores de las concentraciones en términos de los coeficientes de fugacidad para cada uno de los componentes φ_i igual a 1 como punto inicial.

$$K_{2.2} == \frac{(\varphi x)_{\text{CO}_2} \cdot (\varphi x)_{\text{H}_2}}{(\varphi x)_{\text{CO}} \cdot (\varphi x)_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{(1 \cdot x)_{\text{CO}_2} \cdot (1 \cdot x)_{\text{H}_2}}{(1 \cdot x)_{\text{CO}} \cdot (1 \cdot x)_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (6.11)$$

$$K_{2.3} == \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{-2} \frac{(\varphi x)_{\text{CH}_4} \cdot (\varphi x)_{\text{H}_2\text{O}}}{(\varphi x)_{\text{CO}} \cdot (\varphi x)_{\text{H}_2}^3} = \frac{(1 \cdot x)_{\text{CH}_4} \cdot (1 \cdot x)_{\text{H}_2\text{O}}}{(1 \cdot x)_{\text{CO}} \cdot (1 \cdot x)_{\text{H}_2}^3} \quad (6.12)$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones no lineales con las restricciones:

$$\beta \leq (1 - x_{\text{CO}_2} \cdot n_{\text{T}}) \quad (6.13)$$

$$x_{\text{CH}_4} \cdot n_{\text{T}} \leq \frac{1}{3} \left(1 - z + \frac{y}{2} + x_{\text{CO}_2} \cdot n_{\text{T}}\right) \quad (6.14)$$

Por último, en conjunto con las constantes de equilibrio planteadas en capítulos anteriores, se cuenta con un sistema de 6 ecuaciones y seis incógnitas.

$$n_{\text{total}}(x_{\text{CO}} + x_{\text{CO}_2} + x_{\text{CH}_4}) = n_{\text{C}} \quad (6.15)$$

$$n_{\text{total}}(2x_{\text{H}_2} + 4x_{\text{CH}_4} + 2x_{\text{H}_2\text{O}}) = n_{\text{H}} \quad (6.16)$$

$$n_{\text{total}}(x_{\text{CO}} + 2x_{\text{CO}_2} + x_{\text{H}_2\text{O}}) = n_{\text{O}} \quad (6.17)$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{CO}} + x_{\text{CO}_2} + x_{\text{H}_2} + x_{\text{CH}_4} = 1 \quad (6.18)$$

A continuación se comprueba el sistema de ecuaciones planteado:

$$7,05 \cdot (1,3 \% + 5,2 \% + 0 \%) = n_C$$

$$7,05 \cdot (2 \cdot 12,2 \% + 4 \cdot 0 \% + 2 \cdot 81,3 \%) = n_H$$

$$7,05 \cdot (1,3 \% + 2 \cdot 5,2 \% + 81,3 \%) = n_O$$

$$81,3 \% + 1,3 \% + 5,2 \% + 12,2 \% + 0 \% = 1$$

Y se obtiene los valores:

$$0,46 \text{ mol} = n_C$$

$$13,18 \text{ mol} = n_H$$

$$6,55 \text{ mol} = n_O$$

En el Cuadro 6.2 se muestra el resumen del balance de masa en términos de los componentes.

Cuadro 6.2. Resumen del balance de masa en el reactor.

Componente	Inicio	Consumo	Generación	Salida
H ₂ O	6,18	0,45	-	5,73
Biomasa	0,459	0,46	-	0
CO	-	-	0,09	0,09
CO ₂	-	-	0,37	0,37
H ₂	-	-	0,86	0,86
CH ₄	-	-	0,00	0,00
	6,639	0,91	1,32	7,05

Asimismo, para el flujo volumétrico determinado se presentan en el Cuadro 6.3 los flujos molares de cada uno de los componentes a la salida del reactor.

Cuadro 6.3.Fracciones molares obtenidos para el balance de masa.

Componente	x_i	mol	mol/kg	mol/h	m ³ /h
H ₂ O	81,3%	5,73	46,21	181,67	4,07
Biomasa					
CO	1,3%	0,09	0,72	2,84	0,06
CO ₂	5,2%	0,37	2,98	11,71	0,26
H ₂	12,2%	0,86	6,96	27,35	0,61
CH ₄	0,0%	0,00	0,00	0,01	0,00

6.2.1.1 Balance de masa para el análisis de la cinética de las reacciones

A partir de 0,124 kg como la cantidad de biomasa que ingresa al sistema, y con base en el Cuadro 3.1 sobre el resumen de los parámetros con respecto a cada uno de los componentes de la biomasa, se tiene entonces:

Para la celulosa:

$$m_{celulosa} = 0,0124 \text{ kg} \times 0,70 = 0,0868 \text{ kg}$$

$$n_{celulosa} = 0,0868 \text{ kg} \times \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \times \frac{1 \text{ mol}}{180,1 \text{ g}} = 0,049 \text{ mol}$$

Para la lignina:

$$m_{lignina} = 0,0124 \text{ kg} \times 0,155 = 0,0192 \text{ kg}$$

$$n_{lignina} = 0,0192 \text{ kg} \times \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \times \frac{1 \text{ mol}}{188 \text{ g}} = 0,010 \text{ mol}$$

6.2.2 Cálculo de los valores de los coeficientes de fugacidad

Una vez obtenidos los valores para la concentración, se procede a utilizar la ecuación de Peng Robinson (ecuación 6.19) en el análisis termodinámico para obtener los valores de composición de los componentes en el equilibrio, y los valores de los coeficientes de fugacidad.

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a \alpha}{V^2 + 2bV - b^2} \quad (6.19)$$

Y a su vez, se definen los parámetros críticos para cada uno de los componentes en el Cuadro 6.4:

Cuadro 6.4. Parámetros críticos para cada uno de los componentes en la mezcla

Componente	T_c (K)	P_c (Pa)	ω	Peso molecular
H ₂ O	647,1	22 064 000	0,34486	18,015
CO	132,92	3 499 000	0,04816	28,01
CO ₂	304,21	7 383 000	0,22362	44,01
H ₂	33,19	1 313 000	0,21599	2,016
CH ₄	190,56	4 599 000	0,01158	16,042

Donde a y α son los parámetros que definen el parámetro de atracción dependiente de la temperatura para cada uno de los componentes. Para la muestra de cálculo el componente seleccionado es el agua:

$$a = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$$

$$a = 0,45724 \times \frac{(8,314 \text{ J/mol K})^2 \cdot (647 \text{ K})^2}{22\,064\,000 \text{ Pa}} = 0,599 \frac{\text{J}}{\text{mol Pa}}$$

Para el parámetro b de repulsión independiente de la temperatura,

$$b = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c}$$

$$b = 0,07780 \times \frac{(8,314 \text{ J/mol K}) \cdot (647 \text{ K})}{22\,064\,000 \text{ Pa}} = 1,897 \times 10^{-5} \frac{\text{J}}{\text{mol Pa}}$$

El parámetro α y m se representan, respectivamente:

$$\alpha = \left[1 + m \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2 \quad (6.20)$$

$$m = 0,3796 + 1,54226\omega - 0,2699\omega^2$$

$$m = 0,3796 + 1,54226 \cdot (0,34486) - 0,2699 \cdot (0,34486)^2 = 0,8744$$

$$\alpha = \left[1 + 0,8744 \cdot \left(1 - \sqrt{\frac{1050 \text{ K}}{647,1 \text{ K}}} \right) \right]^2 = 0,57846$$

Una vez hallados los parámetros para cada uno de los componentes puros en la mezcla, que se detallan en el Cuadro 6.5, se procede a calcular los parámetros de la mezcla.

Cuadro 6.5. Parámetros termodinámicos para los componentes puros en la mezcla.

Componente	x_i	T_r	P_r	m	α	a	b
H ₂ O	0,8162	16,23	11,33	0,8744	0,57846	0,59989	1,90E-01
CO	0,0164	79,00	71,45	0,44829	0,035465	0,15961	2,46E-01
CO ₂	0,0487	34,52	33,86	0,70602	0,15551	0,39622	2,67E-01
H ₂	0,1186	31,64	19,04	0,02893	0,75032	0,02652	1,64E-01
CH ₄	0,0001	5,51	5,44	0,39241	0,22211	0,24959	2,68E-01

En el caso de la mezcla, se introduce un parámetro más conocido como parámetro de interacción binario k_{ij} , que se obtiene a partir de los valores del volumen molar crítico para la interacción binaria entre dos componentes; suponiendo que los números en la matriz representan la característica o parámetro del componente, como se muestra en el Cuadro 6.6. Cada elemento de esta matriz se puede representar como x_{ij} , donde i indica la fila y j indica la columna. Entonces, para la combinación $i=\text{H}_2\text{O}$ y $j=\text{CO}$:

$$k_{i,j} = 1 - 8 \frac{\sqrt{V_{c,i} \times V_{c,j}}}{(\sqrt[3]{V_{c,i}} + \sqrt[3]{V_{c,j}})^3} \quad (6.21)$$

$$k_{i,j} = 1 - 8 \frac{\sqrt{0,0559 \times 0,0944}}{(\sqrt[3]{0,0559} + \sqrt[3]{0,0944})^3} = 1 - 8 \cdot \frac{0,0727}{(0,3825 + 0,4553)^3} = 0,0113$$

Cuadro 6.6. Parámetro de interacción binario entre los componentes de la mezcla.

Componente	H ₂ O	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄
H ₂ O	0	0,0113	0,0111	0,0008	0,0133
CO	0	0	0,000	0,0062	0,0001
CO ₂	0	0	0	0,0061	0,0001
H ₂	0	0	0	0	0,0077
CH ₄	0	0	0	0	0

Para este caso, se realiza una multiplicación de elemento por elemento para cada una de las combinaciones posibles, en lugar de una multiplicación de matrices, utilizando el operador $.$ * en el programa de computación; estos resultados se muestran en el Cuadro 6.7. Por lo tanto, el parámetro $(1 - k_{ij})$ es:

$$(1 - k_{ij}) = 1 - 0,0113 = 0,9887$$

Cuadro 6.7. Parámetro $(1 - k_{ij})$ entre los componentes de la mezcla.

Componente	H ₂ O	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄
H ₂ O	0	0,9887	0,9889	0,9992	0,9867
CO	0	0	10.000	0,9938	0,9999
CO ₂	0	0	0	0,9939	0,9999
H ₂	0	0	0	0	0,9923
CH ₄	0	0	0	0	0

Una vez obtenidos los valores de interacción binario para todas las combinaciones posibles de los 5 componentes puros en la mezcla, y cuyas fracciones molares se han estimado, se procede con los parámetros de mezcla. Los parámetros de la mezcla se calculan de la siguiente forma:

$$(a \alpha)_m = \sum_i \sum_j [x_i x_j \sqrt{a_i a_j} \alpha_i \alpha_j (1 - k_{ij})] \quad (6.22)$$

Para la combinación $i=\text{H}_2\text{O}$ y $j=\text{CO}$:

$$(a \alpha)_{ij} = x_i x_j \sqrt{a_i a_j} \alpha_i \alpha_j (1 - k_{ij}) \quad (6.23)$$

$$(a \alpha)_{ij} = (0,8162 \times 0,0164) \times \sqrt{(0,5999 \times 0,1596) \times (0,5785 \times 0,0355)} \\ \times (1 - 0,9887)$$

$$(a \alpha)_{ij} = (0,0134) \times \sqrt{(0,0957) \times (0,0205)} \times (1 - 0,0113) = 0,0438$$

$$(a \alpha)_{ij} = (0,0134) \times \sqrt{0,00196} \times (1 - 0,0113) = 0,0006$$

De esta forma, dado que se trata de una matriz 5x5, se obtienen las combinaciones para generar los parámetros de mezcla que se muestran en el Cuadro 6.8:

Cuadro 6.8.Parámetro $(a \propto)_{ij}$ para cada una de las combinaciones de los componentes.

Componente	H ₂ O	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄
H ₂ O	0	0,0006	0,0057	0,0080	0,0000
CO	0	0	0,0000	0,0000	0,0000
CO ₂	0	0	0,0000	0,0002	0,0000
H ₂	0	0	0	0	0,0000
CH ₄	0	0	0	0	0

Tomando la ecuación 6.19 se realiza la suma y se obtiene el parámetro de la mezcla:

$$(a \propto)_m = 0,0006 + 0,0057 + 0,0080 + 0,0002 = 0,0146$$

De igual forma, para obtener el parámetro b_m :

$$b_m = \sum_i \sum_j [x_i x_j b_{ij}] \quad (6.24)$$

Donde,

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad (6.25)$$

$$b_{ij} = \frac{(0,1897 + 0,2457) \times 10^4}{2} = 0,2177 \times 10^4$$

Para las combinaciones posibles entre las composiciones de los componentes, se obtienen los parámetros que se muestran en el Cuadro 6.9:

Cuadro 6.9.Parámetro b_{ij} para cada una de las combinaciones de los componentes.

Componente	H ₂ O	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄
H ₂ O	0	0,2177	0,2281	0,1766	0,2289
CO	0	0	0,2561	0,2046	0,2569
CO ₂	0	0	0	0,215	0,2673
H ₂	0	0	0	0	0,2158
CH ₄	0	0	0	0	0

*Los valores tabulados se multiplican por un factor de 1×10^4 .

Luego, tomando la ecuación 6.21 se realiza el producto y se obtiene el parámetro de la mezcla, cuyos valores se muestran en el Cuadro 6.10:

$$x_i x_j b_{ij} = (0,8162 \times 0,0164) \times 0,2177 \times 10^{-4} = 0,0291 \times 10^{-4}$$

Cuadro 6.10. Parámetro $x_i x_j b_{ij}$ para cada una de las combinaciones de los componentes.

Componente	H ₂ O	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄
H ₂ O	0	0,0291	0,0907	0,171	0,0001
CO	0	0	0,002	0,004	0,0000
CO ₂	0	0	0	0,0124	0,0000
H ₂	0	0	0	0	0,0000
CH ₄	0	0	0	0	0

*Los valores tabulados se encuentran multiplicados por un factor de 1×10^4 .

Finalmente, aplicando la sumatoria:

$$b_m = (0,0291 + 0,0907 + 0,0020 + 0,1710 + 0,0040 + 0,0124 + 0,0001) \times 10^{-4} = 3,0937 \times 10^{-6}$$

Entonces, se tiene que:

$$A = \frac{(a \infty)_m P (0,0146 \text{ J/mol Pa}) \cdot 25\,000\,000 \text{ Pa}}{(RT)^2 (8,314 \text{ J/mol K})^2 \cdot (1050 \text{ K})^2} = 0,0048 \frac{\text{mol}}{\text{J}}$$

$$B = \frac{b_m P}{RT} = \frac{(3,0937 \times 10^{-6} \text{ J/mol Pa}) \cdot 25\,000\,000 \text{ Pa}}{(8,314 \text{ J/mol K}) \cdot (1050 \text{ K})} = 0,0089 \frac{\text{mol}}{\text{J}}$$

Reacomodando la ecuación 2.18 con respecto al coeficiente de compresibilidad

Z para el componente en estado puro, se obtiene:

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (6.26)$$

Por lo que se obtiene para el agua que:

$$Z^3 - (1 - 0,0089) \cdot Z^2 + (0,0048 - 3 \cdot (0,0089)^2 - 2 \cdot 0,0089) \cdot Z - (0,0048 \cdot 0,0089 - (0,0089)^2 - (0,0089)^3) = 0$$

Resolviendo se obtienen tres soluciones, la solución del medio no tiene valor físico por lo cual se selecciona el factor de compresión mayor, tal que:

$$Z(1) = 1,0042$$

$$Z(2) = -0,0154$$

$$Z(3) = 0,0024$$

Finalmente, es posible obtener el valor del coeficiente de fugacidad para cada uno de los componentes en la mezcla, a partir de:

$$\ln(\varphi) = \frac{b_i^*}{b_m} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \left(\frac{A}{2\sqrt{2}B} \right) \left(\frac{\sum_{j=1} x_j a_{ij}}{a_m} - \frac{b_i^*}{b_m} \right) \ln \left(\frac{Z + (1 + \sqrt{2})B}{Z - (1 - \sqrt{2})B} \right) \quad (6.27)$$

Donde,

$$b_i^* = 2 \cdot \sum_{j=1} x_j b_{ij} - b_m \quad (6.28)$$

Entonces, se realiza el cálculo del parámetro que incluye la sumatoria, tal que:

$$\sum_{j=1} x_j b_{ij} = (0,0036 + 0,1111 + 0,2010 + 0,0001) \times 10^{-4} = 0,03564 \times 10^{-4}$$

En el Cuadro 6.11, se adjunta el cálculo anterior para cada componente.

Cuadro 6.11. Sumatoria del parámetro $x_j b_{ij}$ para cada uno de los componentes.

Componente	H ₂ O	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	$\sum_{j=1} x_j b_{ij}$
H ₂ O	0	0,0036	0,0111	0,0210	0,0000	0,0357
CO	0,1777	0	0,0125	0,0243	0,0000	0,2145
CO ₂	0,1862	0,0042	0	0,0255	0,0000	0,2159
H ₂	0,1442	0,0034	0,0105	0	0,0000	0,1581
CH ₄	0,1868	0,0042	0,013	0,0256	0,0000	0,2296

*Los valores se multiplican por un factor de 1×10^5 .

Tomando como muestra de cálculo el valor para el H₂O,

$$b_i^* = 2 \cdot (0,3564 \times 10^{-5}) - 3,0937 \times 10^{-6} = 4,0343 \times 10^{-6}$$

De igual forma, se adjuntan los valores del parámetro b_i^* para cada uno de los componentes en el Cuadro 6.12.

Cuadro 6.12. Parámetro b_i^* para cada uno de los componentes de la mezcla.

Componente	b_i^*
H ₂ O	0,0403
CO	0,3980
CO ₂	0,4009
H ₂	0,2851
CH ₄	0,4283

*Los valores se multiplican por un factor de 1×10^4 .

Para el segundo factor $\sum_{j=1} x_j a_{i,j}$, que se puede resumir como a_i^* se calcula el término, para el H₂O:

$$a_i^* = 2 \cdot \sum_{j=1} x_j a_{i,j} \quad (6.29)$$

Primero se calcula la sumatoria de los parámetros $\sum_{j=1} x_j a_{i,j}$, tal que:

$$\sum_{j=1} x_j a_{ij} = (0,0164 \times 0,1596) + (0,0484 \times 0,3962) + (0,1184 \times 0,0265) \\ \times (0,000 \times 0,2494)$$

$$\sum_{j=1} x_j a_{i,j} = 0,0250$$

Se muestra el resumen de los parámetros $\sum_{j=1} x_j a_{i,j}$ en el Cuadro 6.13.

Cuadro 6.13. Sumatoria del parámetro $\sum_{j=1} x_j a_{i,j}$ para cada uno de los componentes de la mezcla.

Componente	H ₂ O	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	$\sum_{j=1} x_j a_{i,j}$
H ₂ O	0	0,0026	0,0193	0,0031	0,0000	0,0250
CO	0,4897	0	0,0193	0,0031	0,0000	0,5121
CO ₂	0,4897	0,0026	0	0,0031	0,0000	0,4954
H ₂	0,4897	0,0026	0,0193	0	0,0000	0,5116
CH ₄	0,4897	0,0026	0,0193	0,0031	0,0000	0,5147

Luego retomando la ecuación 6.26, se calcula el parámetro a_i^* para cada uno de los componentes como se muestra en el Cuadro 6.14.

Cuadro 6.14. Parámetro a_i^* para cada uno de los componentes de la mezcla.

Componente	$2 \sum_{j=1} x_j a_{i,j}$
H ₂ O	0,0501
CO	1,0242
CO ₂	0,9909
H ₂	1,0232
CH ₄	1,0294

Finalmente, sustituyendo en la ecuación para hallar el valor de phi, para el H₂O:

$$\ln(\varphi) = \frac{b_i^*}{b_m} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \left(\frac{A}{2\sqrt{2}B} \right) \left(\frac{\sum_{j=1} x_j a_{ij}}{a_m} - \frac{b_i^*}{b_m} \right) \ln \left(\frac{Z + (1 + \sqrt{2})B}{Z - (1 - \sqrt{2})B} \right) \quad (6.30)$$

$$\ln(\varphi) = \frac{0,0403 \times 10^{-4}}{3,0937 \times 10^{-6}} (1,0042 - 1) - \ln(1,0042 - 0,0089) - \left(\frac{A}{2\sqrt{2} \cdot 0,0089} \right) \left(\frac{0,0501}{0,0146} - \frac{0,0403 \times 10^{-4}}{3,0937 \times 10^{-6}} \right) \ln \left(\frac{1,0042 + (1 + \sqrt{2}) \cdot 0,0089}{1,0042 - (1 - \sqrt{2}) \cdot 0,0089} \right)$$

$$\ln(\varphi) = 5,471 \times 10^{-3} - 4,711 \times 10^{-3} - 0,0383 \cdot \ln \left(\frac{1,0256}{1,0078} \right) = 8,9440 \times 10^{-5}$$

$$\varphi = e^{8,9440 \times 10^{-5}} = 1,0001$$

Finalmente, se obtienen los valores de los coeficientes de fugacidad:

$$\varphi_{\text{H}_2\text{O}} = 1,0001$$

$$\varphi_{\text{CO}} = 0,8090$$

$$\varphi_{\text{CO}_2} = 0,8185$$

$$\varphi_{\text{H}_2} = 0,7833$$

$$\varphi_{\text{CH}_4} = 0,8147$$

Asimismo, se adjunta la Figura 6.1 que muestra los coeficientes de fugacidad de los componentes de la mezcla en función de la temperatura. En ese caso, a partir de los valores hallados se asume el factor de compresibilidad como un factor que permite introducir la desviación de la idealidad de la mezcla, y a su vez mediante el coeficiente

de fugacidad se evalúa la no idealidad de la fase vapor de cada componente. De la misma figura se puede inferir que las mayores desviaciones de la idealidad se alcanzan a presiones superiores y temperaturas superiores, donde el valor correspondiente para cada componente se aleja del valor unitario asumido para un comportamiento ideal.

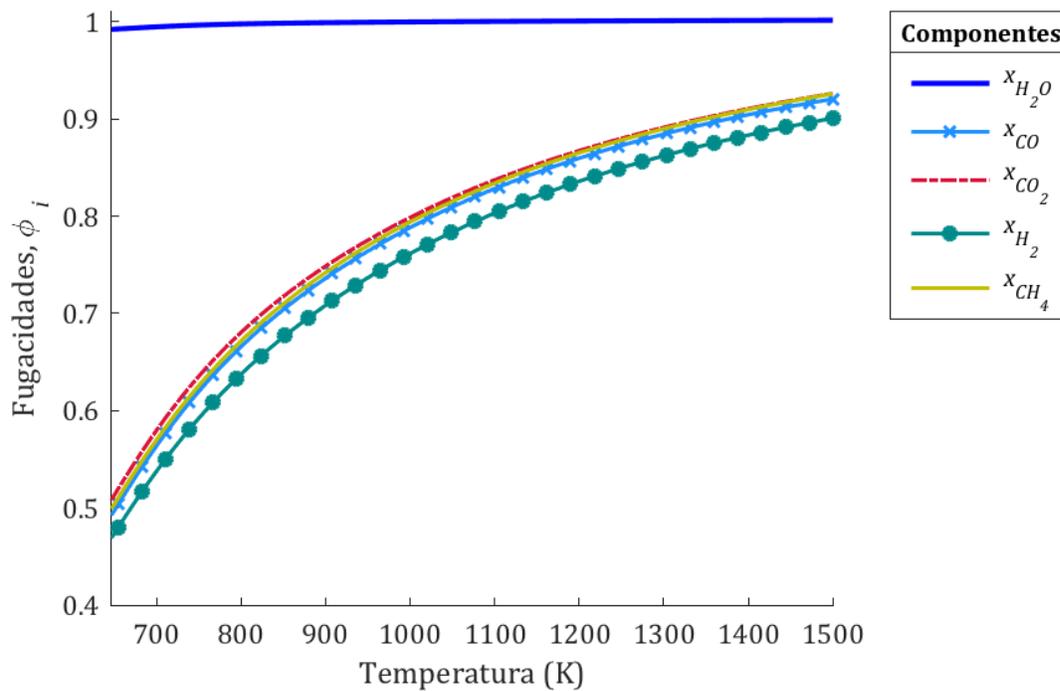
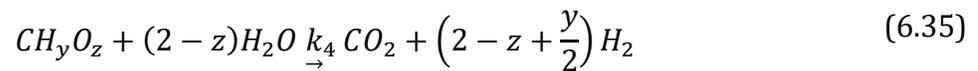
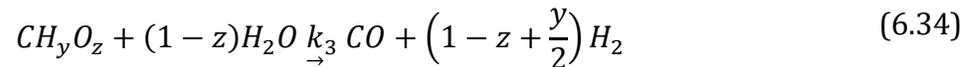
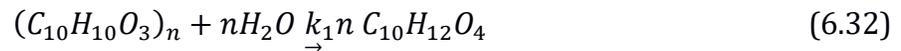
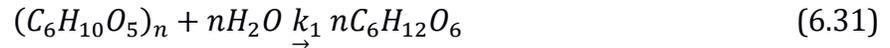


Figura 6.1. Coeficientes de fugacidad ϕ para cada uno de los componentes de la mezcla en función de la temperatura (P=25 MPa; fracción de masa= 10 %).

6.2.3 Detalles de los mecanismos de reacción para el análisis de la cinética

6.2.3.1 Descomposición de glucosa y lignina

Basado en el modelo de descomposición propuesto por Resende y Savage (2010), se tiene que las reacciones involucradas son las siguientes:





A los efectos de este modelo, se supone que la hidrólisis conduce directa y exclusivamente a los monómeros. El monómero para celulosa es glucosa.

6.2.3.2 Leyes de velocidad de reacción

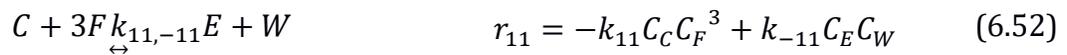
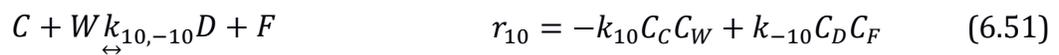
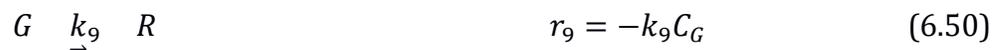
En el Cuadro 6.15 se muestran las constantes de velocidad de las reacciones a partir del estudio de Resende y Savage (2010).

Cuadro 6.15. Constantes de velocidad de reacción.

Constante	Celulosa	Lignina
$k_2, (\text{min}^{-1})$	$2,00 \times 10^0$	$1,67 \times 10^0$
$k_3, (\text{L mol}^{-1}\text{min}^{-1})$	$1,16 \times 10^{-3}$	$5,00 \times 10^{-4}$
$k_4, (\text{L mol}^{-1}\text{min}^{-1})$	$0,00 \times 10^0$	$2,73 \times 10^{-3}$
$k_5, (\text{min}^{-1})$	$2,47 \times 10^{-1}$	$5,39 \times 10^{-1}$
$k_6, (\text{min}^{-1})$	$4,25 \times 10^{-1}$	$7,67 \times 10^{-1}$
$k_7, (\text{min}^{-1})$	$1,11 \times 10^{-1}$	$9,42 \times 10^{-1}$
$k_8, (\text{min}^{-1})$	$2,68 \times 10^{-3}$	$0,00 \times 10^0$
$k_9, (\text{min}^{-1})$	$4,65 \times 10^{-1}$	$9,38 \times 10^{-1}$
$k_{10}, (\text{L mol}^{-1}\text{min}^{-1})$	$6,11 \times 10^{-3}$	$2,80 \times 10^{-3}$
$k_{10r}, (\text{L mol}^{-1}\text{min}^{-1})$	$1,19 \times 10^{-3}$	$1,05 \times 10^{-3}$
$k_{11}, (\text{L mol}^{-1}\text{min}^{-1})$	$0,00 \times 10^0$	$7,71 \times 10^{-2}$
$k_{11r}, (\text{L mol}^{-1}\text{min}^{-1})$	$0,00 \times 10^0$	$7,52 \times 10^{-6}$

Para un mejor entendimiento del sistema de reacciones, se agrega una numeración para cada una de las reacciones anteriores:





Para simplificar las reacciones involucradas se utilizará la simbología que se detalla en el Cuadro 6.16.

Cuadro 6.16. Resumen de la simbología para los componentes.

Componente	Nombre	Símbolo
$C_6H_{12}O_6$	Glucosa	G
$C_{10}H_{12}O_4$	Lignina	L
H_2O	Agua	W
CO	Monóxido de carbono	I
CO_2	Dióxido de carbono	D
CH_4	Metano	E
H_2	Hidrógeno	F
Monómero	Monómero	M
Carbón	Carbón	R

6.2.3.3 Balances molares

Se tiene que el balance de moles para un PFR en estado estacionario, para cada uno de los componentes se detalla como:

$$\frac{dF_j}{dV} = r_j \quad (6.53)$$

La forma diferencial debe emplearse cuando hay caída de presión en el reactor o intercambio de calor entre el PFR y los alrededores. En ausencia de ambos, se usa la forma integral.

6.2.3.4 Estequiometria

Se supone que no hay caída de presión, y que la operación es isotérmica, la concentración se calcula en términos de los flujos de cada uno de los componentes

$$C_j = C_{T0} \frac{F_j}{F_T} \quad (6.54)$$

Donde,

$$C_{T0} = \frac{P_0}{RT_0} \quad (6.55)$$

Relacionando las leyes de velocidades de formación de cada especie, se obtiene que para la formación del intermediario:

$$\frac{r_{2M}}{-1} = \frac{r_G}{1} \quad (6.56)$$

Para las reacciones de reformado del agua,

$$\frac{r_{3G}}{-1} = \frac{r_{3W}}{-(1-z)} = \frac{r_{3I}}{1} = \frac{r_{3F}}{\left(1-z+\frac{y}{2}\right)} \quad (6.57)$$

$$\frac{r_{4G}}{-1} = \frac{r_{4W}}{-(2-z)} = \frac{r_{4D}}{1} = \frac{r_{4F}}{\left(1-z+\frac{y}{2}\right)} \quad (6.58)$$

$$F_T = F_G + F_L + F_W + F_I + F_D + F_E + F_F + F_M + F_R \quad (6.59)$$

Es posible expresar las leyes de velocidad de reacción en los términos descritos en la ecuación 2.19; el algoritmo para reacciones múltiples en un PFR y los pasos de combinación entre el balance de moles, leyes de velocidad y estequiometría se resuelven con un paquete numérico con un programa capaz de resolver de ecuaciones diferenciales ordinarias.

6.2.4 Distribución del fluido a partir de la bomba

La bomba de alta presión Teledyne Isco 260 D posee un sistema de flujo controlable, para el cual se define como el flujo estándar de la bomba el de 65 mL/min, tal que:

$$\dot{Q} = 65 \frac{\text{mL}}{\text{min}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{1 \text{ m}^3}{1 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ min}}{3600 \text{ s}} = 1,805 \times 10^{-5} \frac{1 \text{ m}^3}{\text{s}}$$

6.2.5 Balance de masa de agua de enfriamiento en el serpentín

Para un flujo constante de la bomba equivalente a 65 mL/min:

$$\dot{V} = 65 \frac{\text{mL}}{\text{min}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{1 \text{ m}^3}{1 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ min}}{3600 \text{ s}} = 1,805 \times 10^{-5} \frac{1 \text{ m}^3}{\text{s}}$$

Para las condiciones de entrada a 25 MPa y 598 K, se tiene que la densidad es de 695,02 kg/m³, entonces

$$\dot{V} = 1,805 \times 10^{-5} \frac{1 \text{ m}^3}{\text{s}} \times 695,02 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 0,0125 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

$$\dot{Q} = \dot{m}_h \times C_{p,h} \times (T_{in,h} - T_{out,h})$$

$$\dot{Q} = 0,0125 \frac{\text{kg}}{\text{s}} \times 5718,4 \frac{\text{J}}{\text{kg K}} \times (598 - 300)\text{K} = 21\,306 \text{ W}$$

Entonces para hallar el flujo de masa que se necesita para el intercambio de calor para que el agua se mantenga constante a 310 K:

$$21\,306\text{ W} = \dot{m}_c \times C_{p,c} \times (T_{in,c} - T_{out,c})$$

$$\dot{m}_c = \frac{21\,306\text{ W}}{4181,9 \frac{\text{J}}{\text{kg K}} \times (310 - 298)\text{K}} = 0,4299 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

Para el agua a 101 325 Pa y 298 K,

$$\dot{V} = \frac{0,4299 \frac{\text{kg}}{\text{s}}}{997,05 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} = 4,31 \times 10^{-4} \frac{\text{m}^3}{\text{s}}$$

$$\dot{V} = 4,31 \times 10^{-4} \frac{\text{m}^3}{\text{s}} \times \frac{3600\text{ s}}{1\text{ h}} = 1,55 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$$

6.2.6 Cálculo de las propiedades de los fluidos

Para determinar las propiedades del agua, se consideran las siguientes relaciones a partir de la bibliografía (Coker & Ludwig, 2007).

6.2.6.1 Densidad de líquidos

A partir de las correlaciones para la densidad de los líquidos, tal que:

$$\rho = A \cdot B^{-\left(1-\frac{T}{T_c}\right)^n} \frac{\text{g}}{\text{mL}} \quad (6.60)$$

Para el agua líquida, a las condiciones de operación iniciales:

$$\rho = 0,3471 \cdot 0,274^{-\left(1-\frac{T}{T_c}\right)^{0,28571}} \frac{\text{g}}{\text{mL}}$$

$$\rho = 0,3471 \cdot 0,274^{-\left(1-\frac{298,15 \text{ K}}{647,13 \text{ K}}\right)^{0,28571}} = 1,0275 \frac{\text{g}}{\text{mL}}$$

$$\rho = 1,0275 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \times \frac{1000 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} = 1027,5 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

6.2.6.2 Viscosidad del líquido

A partir de las correlaciones para obtener la viscosidad en μP , se tiene que :

$$\log_{10}\mu_{liq} = A + \frac{B}{T} C \cdot T + D \cdot T^2 \quad (6.61)$$

$$\log_{10}\mu_{liq} = -10,2158 + \frac{1792,5}{T} 0,01773 \cdot T + (-1,2631 \times 10^5) \cdot T^2$$

$$\mu_{liq} = 10^{-0,0404} = 0,9111 \mu\text{P}$$

$$\begin{aligned}\mu_{liq} &= 0,9111 \times 10^{-6} \text{ P} \times \frac{1 \text{ cP}}{1 \times 10^{-2} \text{ P}} \times \frac{1 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}}{1 \text{ cP}} \\ &= 9,111 \times 10^{-8} \text{ Pa} \cdot \text{s}\end{aligned}$$

6.2.7 *Calculo del régimen de flujo*

Para el análisis de la potencia requerida de la bomba para alcanzar las condiciones de presión, se toma en cuenta la configuración del sistema con las dimensiones reales de la bomba de alta presión, el reactor y el horno, cuyas condiciones de operación se han definido y se han mencionado anteriormente.

A partir del número de Reynolds, se determina el criterio de que aproximadamente el flujo es laminar a 2 100, y que entre el rango $2\ 100 < \text{Re} < 5\ 000$ ocurre una transición a flujo turbulento.

$$\text{Re} = \frac{Dv\rho}{\mu} = \frac{4Q\rho}{\pi D\mu} \quad (6.62)$$

$$\text{Re} = \frac{4 \times \left(1,805 \times 10^{-5} \frac{1 \text{ m}^3}{\text{s}}\right) \times 1027,5 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}}{\pi(0,0022 \text{ m}) \times (9,111 \times 10^{-8} \text{ Pa} \cdot \text{s})} = 8,48 \times 10^{-9}$$

6.2.7.1 Cálculo del factor de fricción para flujo laminar

Para flujo laminar, el factor de fricción es independiente del diámetro y de la rugosidad de la tubería, en términos del factor de fricción de Fanning.

$$f = \frac{16}{\text{Re}} = \frac{16}{8,48 \times 10^{-9}} = 1,884 \times 10^9 \quad (6.63)$$

El factor de fricción de Fanning no debe ser confundido con el factor de fricción de Darcy, que se utiliza en la expresión de la resistencia y es cuatro veces mayor, tal que:

$$R_1 = \frac{4fL}{D} + \sum K_f \quad (6.64)$$

La mayoría de los valores publicados para las pérdidas menores se aplican para flujo turbulento, debido a que para flujo turbulento a altos valores del número de Reynolds se ha hallado que K es independiente de Re y se consideran los valores de la Tabla 6-5 del Perry (2008) para valores de $Re < 50$, que se incluyen en el Cuadro 6.17.

Cuadro 6.17. Pérdidas menores para flujo laminar.

Equipo	Modelo	K_f
Válvulas de alta presión, bidireccionales	209-0098-05	24
Válvula check de bola	CV4NFB15	55
Válvula de bola serie FKB	SS-6FKBF4	30
$\sum K_f$		109

Se analizará el sistema inicial como un sistema de tuberías con ramificación con un punto de unión B, para el cual se utilizará un balance de energía para cada elemento de la rama y asumiendo la dirección del flujo en cada elemento. Dado que la bomba de alta presión utiliza Valco o acoples SSI, se utiliza estas dimensiones.

Un sistema de bombeo incluye válvulas de alta presión bidireccionales que conectan la entrada de bomba a los depósitos de fluidos, y las salidas de la bomba al sistema, así como contienen todos los tubos y el hardware necesarios para la instalación de la válvula. Se muestran las propiedades de las líneas de tubería en el Cuadro 6.18.

Cuadro 6.18. Propiedades de las líneas de tubería del sistema.

Línea de tubería	Diámetro interno	Largo (m)	K_f
Línea 1 (A-B)	0,0022	0,45	24
Línea 2 (B-C)	0,0018	1,19	24
Línea 3 (C-D)	0,0015	2,46	55

Para ello se plantean los siguientes balances de energía mecánica, para el cual el valor de los parámetros de flujo se muestran en el Cuadro 6.19.

Cuadro 6.19.Valores de los parámetros de flujo en el sistema.

Línea de tubería	Reynolds	f	Resistencia
Línea 1 (A-B)	8,488	1,885,E+09	5,439,E+21
Línea 2 (B-C)	6,945,E-09	2,304,E+09	4,795,E+21
Línea 3 (C-D)	5,788,E-09	2,764,E+09	2,960,E+23

Se plantea el balance de masa:

$$\frac{dm_{vc}}{dt} = \sum_{\text{entrada}} \rho_e \langle v_e \rangle A_e - \sum_{\text{salida}} \rho_s \langle v_s \rangle A_s \quad (6.65)$$

Se plantea el balance de energía:

$$\begin{aligned} \frac{d[u + \frac{1}{2}v^2 + gz]}{dt} &= \dot{Q}_{VC} + \dot{W}_{VC} \\ &+ \sum_{\text{entrada}} \left[(\rho_e \langle v_e \rangle A_e) \left\{ u_e + \frac{P_e}{\rho_e} + \frac{1}{2} [v_e]^2 + gz_e \right\} \right] \\ &- \sum_{\text{salida}} \left[(\rho_s \langle v_s \rangle A_s) \left\{ u_s + \frac{P_s}{\rho_s} + \frac{1}{2} [v_s]^2 + gz_s \right\} \right] \\ &- (\rho_e \langle v_e \rangle A_e)_{AC} \cdot H_f + \varepsilon_{m_{vc}} \cdot G + \sum E_{\text{otras}} \end{aligned} \quad (6.66)$$

Se adjuntan algunas suposiciones para el volumen de control:

- Volumen de control: el líquido
- Flujo incomprensible: densidad constante: $\rho_e = \rho_s$
- Volumen de control fijo: $v_{VC} = 0$
- Proceso isotérmico a temperatura y presión constantes
- $\frac{d(u_{vc})}{dt} = 0$ $\dot{Q}_{VC} = 0$ $G = 0$ $\sum E_{\text{otras}} = 0$
- Pérdidas por fuerza de fricción despreciables

Para el diagrama de la Figura 6.2, realizando un balance desde A hasta el Punto C:

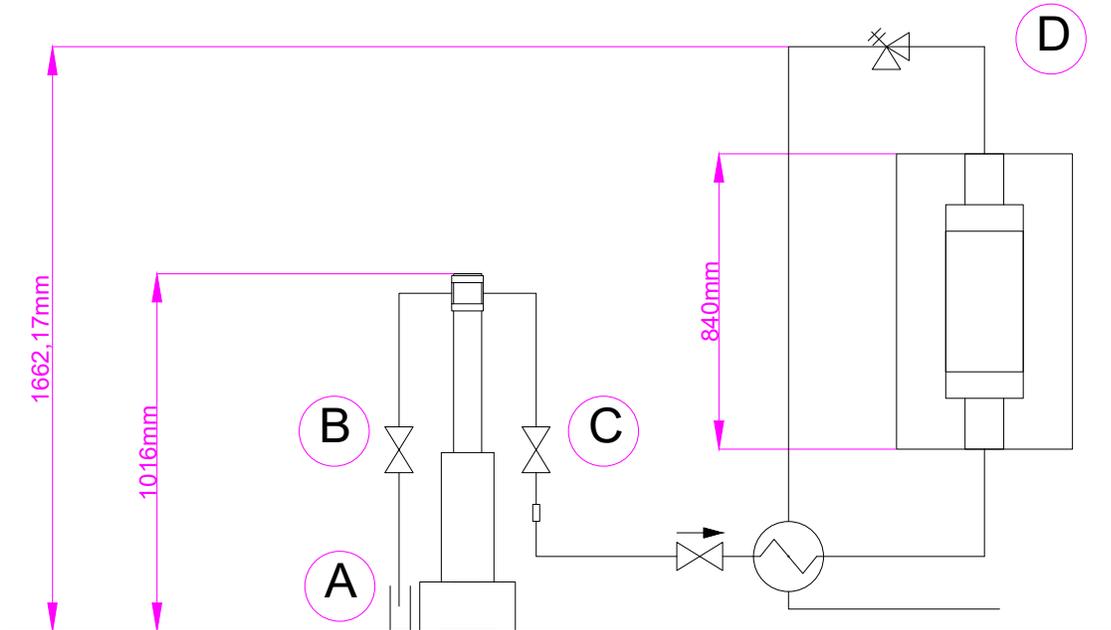


Figura 6.2. Esquema de la configuración del equipo.

$$\begin{aligned}
 (\rho_e \langle v_e \rangle A_e) \left[\frac{P_e}{\rho_e} + \frac{1}{2} [v_e]^2 + g(z_e) \right] + \eta \cdot \dot{W}_s \\
 = (\rho_e \langle v_e \rangle A_e) \left[\frac{P_s}{\rho_s} + \frac{1}{2} [v_s]^2 + g(z_s) + H_f \right]
 \end{aligned}
 \tag{6.67}$$

Donde:

$$\eta = \frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{W}_s}$$

$$\left[\frac{P_e}{\rho_e} + \frac{1}{2} [v_e]^2 + g(z_e) \right] + \frac{\eta \cdot \dot{W}_s}{(\rho_e \langle v_e \rangle A_e)} = \frac{P_s}{\rho_s} + \frac{1}{2} [v_s]^2 + g(z_s) + H_f
 \tag{6.68}$$

Por la ecuación de continuidad, para un fluido compresible:

$$(\rho_e \langle v_e \rangle A_e) = (\rho_s \langle v_s \rangle A_s)$$

$$\langle v_e \rangle A_e = \langle v_s \rangle A_s$$

$$\langle v_e \rangle = \langle v_s \rangle \frac{A_s}{A_e} \approx 0$$

$$\left[\frac{P_e}{\rho_e} + (z_e) \right] + \frac{\eta \cdot \dot{W}_s}{(g\rho \langle v \rangle A)} = \left[\frac{P_s}{\rho_s} + (z_s) \right] + \frac{1}{2g} [v_s]^2 + H_f \quad (6.69)$$

$$\left[\frac{P_e}{\rho_e} + (z_e) \right] + H_p = \left[\frac{P_s}{\rho_s} + (z_s) \right] + \frac{1}{2g} [v_s]^2 + \frac{H_f}{g} \quad (6.70)$$

Donde,

$$H_f = \left(4 \frac{fL}{D} + \sum K_f \right) \frac{[v_s]^2}{2}$$

$$v_s = \frac{Q}{A} = \frac{4Q}{\pi D^2}$$

$$\left[\frac{P_e}{\rho_e} + (z_e) \right] + H_p = \left[\frac{P_s}{\rho_s} + (z_s) \right] + \frac{1}{2g} [v_s]^2 + \left(4 \frac{fL}{D} + \sum K_f \right) \frac{[v_s]^2}{2g} \quad (6.71)$$

$$\left[\frac{P_e}{\rho_e} + (z_e) \right] + H_p = \left[\frac{P_s}{\rho_s} + (z_s) \right] + \left(1 + 4 \frac{fL}{D} + \sum K_f \right) \frac{8Q^2}{g\pi^2 D^4} \quad (6.72)$$

En términos sólo del flujo:

$$\left[\frac{P_e}{\rho_e} + (z_e) \right] + H_p = \left[\frac{P_s}{\rho_s} + (z_s) \right] + \left(\frac{8}{g\pi^2 D^4} + \frac{32fL}{g\pi^2 D^5} + \sum K_f \frac{8}{g\pi^2 D^4} \right) Q^2 \quad (6.73)$$

Para satisfacer la ecuación de continuidad, dado que el diámetro cambia entre las dos tuberías y ocurre una expansión, se cuenta con dos resistencias:

$$\left[\frac{P_e}{\rho_e} + (z_e) \right] + H_p = \left[\frac{P_s}{\rho_s} + (z_s) \right] + \left(1 + R_i + \sum K_f \right) \frac{8Q^2}{g\pi^2 D^4} \quad (6.74)$$

6.2.7.2 Cálculo de las resistencias

Por lo tanto, para el sector de la tubería o Línea 1, se tiene que

$$R_1 = \frac{4 \cdot (1,884 \times 10^9) \cdot 1,8 \text{ m}}{0,0022 \text{ m}} = 6,1686 \times 10^{12}$$

6.2.7.3 Cálculo de la cabeza piezométrica de la bomba

$$\left[\frac{P_e}{\rho_e} + (z_e) \right] + H_p = \left[\frac{P_s}{\rho_s} + (z_s) \right] + \left(\frac{8}{g\pi^2 D^4} + \frac{32fL}{g\pi^2 D^5} + \sum K_f \frac{8}{g\pi^2 D^4} \right) Q^2 \quad (6.75)$$

$$[0 + 0] + H_p = \left[\frac{25\,000\,000 \text{ Pa}}{1027,5 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} + (1,16 \text{ m}) \right] + (3,062 \times 10^{23}) \cdot \left(1,805 \times 10^{-5} \frac{1 \text{ m}^3}{\text{s}} \right)^2$$

$$H_p = 5,5269 \times 10^{18} \text{ m}$$

$$H_p = \frac{\eta \cdot \dot{W}_s}{(g\rho(v)A)} \Rightarrow \dot{W}_s = \frac{(g\rho(v)A) \cdot H_p}{\eta} \quad (6.76)$$

$$\dot{W}_s = \frac{9,81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \cdot 1027,5 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 1,805 \times 10^{-5} \frac{1 \text{ m}^3}{\text{s}} \cdot 5,5269 \times 10^{18} \text{ m}}{0,85}$$

$$\dot{W}_s = 1,18 \times 10^{18} \text{ W}$$

6.3 Balances de energía en el reactor

La corriente de entrada al reactor para la gasificación de biomasa se da a 473,15 K y la salida a 950 K, por lo que se desea calcular el calor generado en el reactor por kg de biomasa que ingresa al mismo.

6.3.1 Balance de masa en el punto de entrada al reactor

A partir de las condiciones de reacción definidas en el Cuadro 3.5, se plantea el siguiente balance de masa en el punto de entrada al reactor, en términos de los dos componentes principales: el agua y la biomasa, para lograr una fracción de masa de rastrojo a la entrada del reactor igual al 10 %. Fijando para este análisis el tiempo de residencia $\tau=60$ s, para el volumen del reactor a adquirir se tiene que:

$$Q = \frac{65 \text{ mL}}{\text{min}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ L}} \times \frac{60}{1 \text{ h}} = 0,0039 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \quad (6.77)$$

Dado que el componente principal de la mezcla es el agua, se asume que la densidad de la mezcla no cambia con la composición y solamente cambia con la temperatura. Por lo tanto, a 298,15 K se obtiene el flujo másico definiendo que la corriente de entrada se compone de una fracción de masa del 90 % de agua y de una fracción de masa de biomasa del 10 %:

$$\dot{m} = 0,0039 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \times 1027,5 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 4,007 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \quad (6.78)$$

$$\dot{m}_{\text{biomasa}} = 4,007 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \times 0,10 = 0,40 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \quad (6.79)$$

$$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} = 4,007 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \times 0,90 = 3,60 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \quad (6.80)$$

$$\dot{n}_{\text{biomasa}} = 0,40 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \times \frac{1 \text{ kmol}}{27 \text{ kg}} \times \frac{1000 \text{ mol}}{1 \text{ kmol}} = 14,84 \frac{\text{mol}}{\text{h}} \quad (6.81)$$

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} = 3,60 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \times \frac{1 \text{ kmol}}{18,056 \text{ kg}} \times \frac{1000 \text{ mol}}{1 \text{ kmol}} = 199,7 \frac{\text{mol}}{\text{h}} \quad (6.82)$$

Para un tiempo de reacción de 60 segundos se obtiene que el flujo másico de los componentes en la corriente de productos es (Cuadro 6.20).

Cuadro 6.20. Flujo másico de los componentes en la corriente de productos.

Componente	mol	mol/kg	mol/s	kg/s	Tau= 60 s
H ₂ O	5,73	46,21	0,0505	9,09,E-04	55,70
CO	0,09	0,72	0,0008	2,21,E-05	1,515
CO ₂	0,37	2,98	0,0033	1,43,E-04	8,503
H ₂	0,86	6,96	0,0076	1,53,E-05	0,926
CH ₄	0,00	0,00	2,72E-06	4,36,E-08	0,001

6.3.2 Cálculo de calores de formación

6.3.3 Estimación del HHV y LVH para la biomasa y los gases producto de la gasificación.

Entonces, a partir de las correlaciones halladas por Yin (2011) se procede a realizar la estimación del valor de calentamiento superior HHV, tal que:

$$HHV = 0,2449 \cdot C + 0,8250 \cdot H \quad (6.83)$$

En términos del análisis elemental del rastrojo de pinya para el porcentaje de las

fracciones masa en base seca del carbono y el hidrógeno, se tiene que:

$$HHV = 0,2449 \cdot 42,4 + 0,8250 \cdot 6,4 = 15,66 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}} \quad (6.84)$$

El valor de LHV a presión constante se obtiene al eliminar el contenido de humedad del combustible, y por tanto el calor de vaporización del agua según la relación (Basu, 2010):

$$LHV = HHV - h_g \cdot \left(\frac{9 \cdot H}{100} + \frac{M}{100} \right) \quad (6.85)$$

Donde,

HHV es el valor de calentamiento más alto, J/kg

h_g , es el calor latente del vapor, 2260×10^3 J/kg

H es el porcentaje de hidrógeno en la muestra, adimensional

M es el porcentaje de humedad en la muestra, adimensional

$$LHV = 15,66 \times 10^6 \text{ J/kg} - 2260 \times 10^3 \text{ J/kg} \times \left(\frac{9 \cdot 6,4}{100} + \frac{12,4}{100} \right)$$

$$LHV = 1,4679 \times 10^7 \text{ J/kg}$$

Se puede hallar el calor de reacción a cualquier temperatura T en términos del calor de reacción a una temperatura de referencia generalmente 298 K y el término de los parámetros del polinomio expresado para la capacidad calorífica.

Para cada especie, el valor de los calores o entalpía de formación se combinaron con los calores sensibles para obtener la entalpía asignada.

Para cada caso se tiene por definición:

$$\Delta H^\circ(T) = \Delta H_{f,i}^\circ(298,15 \text{ K}) + [\Delta H^\circ(T) - \Delta H^\circ(298,15 \text{ K})] \quad (6.86)$$

Lo cual es equivalente a:

$$\Delta H_{r,i}(T) = \Delta H_{f,i}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} C_{p,i} dT \quad (6.87)$$

A partir de la entalpía del fluido a la entrada, donde la sumatoria de los componentes se toman a partir del agua y de la biomasa sólida, tal que, por definición la entalpía molar de reacción a partir del sólido es el opuesto del LHV del material orgánico, por lo que a partir del análisis elemental de la biomasa se obtiene su valor de LHV para luego obtener su entalpía estándar de formación (Marias et al., 2011), tal que:

$$\Delta H_{f,biomasa}^\circ = -LHV = -1,4679 \times 10^7 \text{ J/kg} \quad (6.88)$$

Asimismo, el valor calorífico de la materia orgánica a presión constante se considera constante igual a 1000 J/kg K.

$$\Delta H_{r,i}(T) = \Delta H_{f,i}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} C_{p,i}(T) dT \quad (6.89)$$

$$\Delta H_{f,biomasa}^\circ(T) = -1,4679 \times 10^7 \frac{\text{J}}{\text{kg}} + \int_{298,15}^{473,15} 1000 (T) dT$$

$$\Delta H_{f,biomasa}^\circ(T) = -1,4679 \times 10^7 \frac{\text{J}}{\text{kg}} + 1000 \frac{\text{J}}{\text{kg}} (473,14 - 298,15) \text{ K}$$

$$\Delta H_{f,biomasa}^\circ(T) = -1,450 \times 10^7 \frac{\text{J}}{\text{kg}}$$

$$\Delta H_{f,biomasa}^{\circ}(T) = -1,450 \times 10^7 \frac{\text{J}}{\text{kg}} \times \frac{1\text{kg}}{1000\text{ g}} \times \frac{27\text{ g}}{\text{mol}} = 391\,500 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H_{f,biomasa}^{\circ}(T) = 391\,500 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Por lo tanto, para la entrada al reactor los valores de la entalpía de formación se muestran en el Cuadro 6.21:

Cuadro 6.21.Entalpía de formación para los componentes en la entrada.

Componente	$\Delta H^{\circ}(T)$ (J/mol)
H ₂ O	-232 695
Biomasa	-391 500

Para cada componente, el valor de las capacidades caloríficas molares Cp (kJ/kmol K) se obtienen a partir de un polinomio en función de la temperatura, a partir de las bases de datos de los coeficientes de la Nasa, que se componen de una librería que contiene datos para más de 2000 sólidos, líquidos y gases para rangos de temperatura que van desde 200 hasta los 20 000 K (McBride et al., 2002). Estos valores se detallan en el Cuadro 6.22.

Cuadro 6.22.Parámetros del polinomio para determinar las capacidades caloríficas molares de los productos.

i	q1	q2	q3	q4	q5	q6	q7
H ₂ O	-39479,61	575,57	0,93	0,0072	-7,34E-06	4,96E-09	-1,34E-12
CO	14890,45	-292,23	5,72	-0,0082	1,46E-05	-1,09E-08	3,03E-12
CO ₂	49436,51	-626,41	5,30	0,0025	-2,13E-07	-7,69E-10	2,85E-13
H ₂	40783,23	-800,92	8,21	-0,0127	1,75E-05	-1,20E-08	3,37E-12
CH ₄	-176685,10	2786,18	-12,03	0,0392	-3,62E-05	2,03E-08	-4,98E-12

Por lo tanto, para cualquier componente la base de datos de los coeficientes de la Nasa sugiere por conveniencia el cálculo de los parámetros, tal que:

$$\frac{C_{p,i}(T)}{R} = a_1 \cdot T^{-2} + a_2 \cdot T^{-1} + a_3 + a_4 \cdot T + a_5 \cdot T^2 + a_6 \cdot T^3 + a_7 \cdot T^4 \quad (6.90)$$

$$\frac{H_i(T)}{RT} = -a_1 \cdot T^{-2} + a_2 \cdot \frac{\ln(T)}{T} + a_3 + a_4 \cdot T/2 + a_5 \cdot T^2/3 + a_6 \cdot T^3/4 + a_7 \cdot T^4/5 + b_1/T \quad (6.91)$$

Integrando:

$$C_{p,i} = R \int_{T_1}^{T_2} (a_1 \cdot T^{-2} + a_2 \cdot T^{-1} + a_3 + a_4 \cdot T + a_5 \cdot T^2 + a_6 \cdot T^3 + a_7 \cdot T^4) dT \quad (6.92)$$

$$C_{p,i} = R \int_{298,15}^{1050} (-39479,61 \cdot T^{-2} + 575,57 \cdot T^{-1} + 0,93 + 0,0072 \cdot T + -7,34E - 06 \cdot T^2 + 4,96E - 09 \cdot T^3 + -1,34E - 12 \cdot T^4) dT \quad (6.93)$$

De esta forma, para cada uno de los componentes se calcula el valor de C_p entre la temperatura de referencia y la temperatura de reacción, para obtener las entalpías de formación que se resumen en Cuadro 6.23.

Cuadro 6.23. Entalpía de formación para los componentes en la salida.

Componente	$\Delta H_{f,i}^\circ(T_{ref})$	$\Delta H_{f,i}^\circ(T)$
H ₂ O	-241 826	-215 821
CO	-110 535,1	-88 846
CO ₂	-393 510	-360 108
H ₂	0	20 680
CH ₄	-74 600	-35 913

Una vez obtenidos los calores de formación para las especies a la entrada y a la salida del reactor, para el balance de energía en el reactor, los valores termodinámicos

se tomaron con base en la formulación de la Asociación Internacional de las Propiedades del Agua y el Vapor, que se han distribuido para uso general y científico de las propiedades termodinámicas del agua, donde la ecuación básica para hallar las propiedades en esta región es la ecuación fundamental (ecuación 6.95) que se expresa en forma adimensional y se divide en una parte de gas ideal y una parte residual; todas las propiedades termodinámicas usando la respectiva combinación de términos para la parte ideal ϕ° y la parte residual ϕ^r (Wagner & Pruß, 2002).

$$\frac{f(\rho, T)}{RT} = \phi(\delta, \tau) = \phi^\circ(\delta, \tau) \phi^r(\delta, \tau) \quad (6.94)$$

Planteando el balance de energía, tal que:

$$\begin{aligned} \frac{d[u + \frac{1}{2}v^2 + gz]}{dt} &= \dot{Q}_{VC} + \dot{W}_{VC} \\ &+ \sum_{\text{entrada}} \left[(\rho_e \langle v_e \rangle A_e) \left\{ u_e + \frac{P_e}{\rho_e} + \frac{1}{2} [v_e]^2 + g z_e \right\} \right] \\ &- \sum_{\text{salida}} \left[(\rho_s \langle v_s \rangle A_s) \left\{ u_s + \frac{P_s}{\rho_s} + \frac{1}{2} [v_s]^2 + g z_s \right\} \right] \\ &- (\rho_e \langle v_e \rangle A_e)_{AC} \cdot H_f + \mathcal{E}_{m_{vc}} \cdot G + \sum E_{\text{otras}} \end{aligned} \quad (6.95)$$

$$\begin{aligned} \frac{dE_{VC}}{dt} &= \dot{Q}_{VC} - \dot{W}_{VC} + \sum_e (\dot{m}_e) \left[\frac{P_e}{\rho_e} + \frac{1}{2} [v_e]^2 + g(z_e) \right] \\ &= \sum_s (\dot{m}_s) \left[\frac{P_s}{\rho_s} + \frac{1}{2} [v_s]^2 + g(z_s) \right] \end{aligned} \quad (6.96)$$

Donde:

$$h = \frac{P_e}{\rho_e}$$

$$\dot{Q}_{VC} - \dot{W}_{VC} + \sum_e \dot{m}_e \left(h_e + \frac{1}{2} [v_e]^2 + g(z_e) \right) = \sum_s \dot{m}_s \left(h_s + \frac{1}{2} [v_s]^2 + g(z_s) \right)$$

6.3.4 Consideraciones, aproximaciones y suposiciones

Se hacen las siguientes consideraciones, aproximaciones y suposiciones para el balance de energía en el reactor:

- Volumen de control: el líquido
- Flujo incomprensible: densidad constante: $\rho_e = \rho_s$
- Volumen de control fijo: $v_{VC} = 0$
- Proceso isotérmico a temperatura y presión constantes
- $\frac{d(u_{VC})}{dt} = 0$ $\dot{Q}_{VC} = 0$ $G = 0$ $\sum \dot{E}_{otras} = 0$
- Pérdidas por fuerza de fricción despreciables

Para el diagrama de la Figura 6.2, realizando un balance desde A hasta el Punto C:

$$Q_{VC} + \sum_e m_e (h_e) = \sum_s m_s (h_s)$$

$$Q_{VC} = H_s - H_e \quad (6.97)$$

Dado que es preciso conocer el balance de materia del problema antes de obtener el balance de energía, se resolvió el problema a partir del análisis termodinámico con las condiciones de entrada al reactor para la muestra de cálculo determinada, y los valores a la entrada se muestran en el Cuadro 6.24.

Cuadro 6.24. Balance de energía para los componentes en la entrada del reactor.

Componente	mol	$\Delta H_{f,i}^\circ$ (J/mol)	H_e (J)
H ₂ O	6,18	-232 695	-1 438 055
Biomasa	0,46	-391 500	-180 090
			-1 618 145

Entonces, en la entrada para el componente H₂O:

$$n_{e,H_2O} \cdot (h_{e,H_2O}) = 6,18 \text{ mol} \times -232 695 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = -1 438 055 \text{ J} \quad (6.98)$$

De la misma forma se realiza el cálculo para los componentes a la salida, que se adjuntan en el Cuadro 6.25.

Cuadro 6.25. Balance de energía para los componentes en la salida del reactor.

Componente	mol	$\Delta H_{f,i}^{\circ}$ (J/mol)	H_s (J)
H ₂ O	5,730	-215 821	-1 236 743
CO	0,090	-88 846	-7 952
CO ₂	0,370	-360 108	-133 063
H ₂	0,863	20 680	17 844
CH ₄	0,000	-35 914	-11
			-1 359 925

Se realiza el balance de energía para el reactor como el volumen de control:

$$\dot{Q}_{VC} = -1\,359\,925\text{ J} - (-1\,618\,145)\text{ J} = 258\,220\text{ J}$$

La energía requerida en el reactor por kilogramo de biomasa alimentada es de:

$$Q_{VC} = \frac{258\,220\text{ J}}{100\text{ g rastrojo}} \times \frac{1000\text{ g rastrojo}}{1\text{ kg rastrojo}}$$

$$Q_{VC} = 2\,582 \frac{\text{kJ}}{\text{kg rastrojo}}$$

La energía requerida en el reactor para producir un mol de hidrógeno es de:

$$Q_{VC} = \frac{258\,220\text{ J}}{100\text{ g rastrojo}} \times \frac{100\text{ g rastrojo}}{1\text{ mol rastrojo}} \times \frac{1\text{ mol rastrojo}}{2,072\text{ mol H}_2}$$

$$Q_{VC} = 34,77 \frac{\text{kJ}}{\text{mol H}_2}$$

6.3.5 Cálculo del poder calorífico para los productos de gasificación de la biomasa

6.3.5.1 Energía del gas producido

Cálculo del volumen molar ideal:

$$PV = nRT \Rightarrow \frac{V}{n} = \frac{RT}{P} \quad (6.99)$$

Se supone que el volumen molar ideal es igual para todos los componentes, lo que implica que las fracciones molares son iguales a las fracciones volumétricas. Para evitar confusiones, es común que el volumen molar se exprese en términos de Nm^3 que representa la cantidad de gas que ocuparía un metro cúbico a condiciones normales, es decir, a 101,3 kPa y 0 °C (Barbir, 2005). Entonces, a condiciones normales se tiene que:

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \times 273,15 \text{ K}}{101,3 \times 10^3 \text{ Pa}} = 0,0224 \frac{\text{Nm}^3}{\text{mol}}$$

Ahora se calcula el poder calorífico inferior de la mezcla de gases, tomando los valores de LHV a partir de los valores tabulados en la bibliografía, y que se muestran en el Cuadro 6.26 (Papavinasam, 2014).

$$E_{out} = n_{gas} \cdot V_m \cdot \sum_i y_i \cdot LHV_i \quad (6.100)$$

Cuadro 6.26. Poder calorífico inferior de la mezcla de los productos de la gasificación.

Componente	LHV (J/m^3)	Fracción masa	$y_i \cdot LHV_i$ (J/m^3)
CO	11 959 000	6,76%	809 554
H ₂	10 230 000	65,3%	6 676 101
CH ₄	33 936 000	0,002%	780,5

Entonces, multiplicando el valor calorífico LHV por cada uno de los constituyentes del producto de la gasificación, se obtiene que:

$$LHV = V_m \cdot \sum_i y_i \cdot LHV_i = 0,0224 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \times 7\,485\,306 \frac{\text{J}}{\text{m}^3}$$

$$LHV = 167\,961 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Entonces, a partir del balance de masa mostrado en el Cuadro 6.2 se tiene que el total de moles de gas producto es equivalente a:

$$n_{gas} = n_{total} - n_{H_2O} = 7,05 \text{ mol} - 5,73 \text{ mol} = 1,32 \text{ mol}$$

A partir de la muestra de cálculo, de 0,1 kg de rastrojo se tiene la cantidad de moles de gas que se generan por kilogramo de biomasa:

$$n_{gas} = \frac{1,32 \text{ mol}}{0,1 \text{ kg}} = 13,2 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$$

Finalmente, a partir de la ecuación 6.101 se obtiene que:

$$E_{out} = LHV_{gas} = 167\,961 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \times 13,2 \frac{\text{mol}}{\text{kg}} = 2\,220\,734 \frac{\text{J}}{\text{kg}}$$

6.3.5.2 Energía del H₂ producido

De igual forma, a partir del poder calorífico inferior de la mezcla de gases, tomando los valores de LHV a partir de los valores tabulados en la bibliografía en el **Cuadro 6.26** pero para el hidrógeno solamente, se tiene que:

$$LHV_{H_2} = V_m \cdot \sum_i y_i \cdot LHV_i = 0,0224 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \times 6\,676\,101 \frac{\text{J}}{\text{m}^3}$$

$$LHV_{H_2} = 149\,545 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Entonces, a partir del balance de masa mostrado en el Cuadro 6.2 se tiene que el total de moles de hidrógeno es equivalente a:

$$n_{H_2} = 0,86 \text{ mol de } H_2$$

A partir de la muestra de cálculo, de 0,1 kg de rastrojo se tiene la cantidad de moles de gas que se generan por kilogramo de biomasa:

$$n_{H_2} = \frac{0,86 \text{ mol } H_2}{0,1 \text{ kg}} = 8,6 \frac{\text{mol } H_2}{\text{kg}}$$

Finalmente, a partir de la ecuación 6.101 se obtiene que:

$$E_{H_2} = LHV_{H_2} = 149\,545 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \times 8,6 \frac{\text{mol}}{\text{kg}} = 1\,286\,087 \frac{\text{J}}{\text{kg}}$$

6.3.6 Cálculo de la eficiencia fría del proceso de gasificación

La energía total a la entrada equivale al valor calorífico de los componentes en la entrada, tal que:

$$\eta_i = \frac{LHV_{gas}}{LHV_{biomasa}} \quad (6.101)$$

$$\eta_i = \frac{2\,220\,734 \frac{\text{J}}{\text{kg}}}{13\,790\,860 \frac{\text{J}}{\text{kg}}} \times 100 = 16,1 \%$$

6.3.6.1 Eficiencia del H₂ producido

$$\eta_{\text{H}_2} = \frac{LHV_{\text{H}_2}}{Q_{VC}} \quad (6.102)$$

$$\eta_{\text{H}_2} = \frac{1\,286\,087 \frac{\text{J}}{\text{kg}}}{2\,582\,200 \frac{\text{J}}{\text{kg}}} \times 100 = 50 \%$$

6.3.7 *Cálculo de la eficiencia térmica del proceso*

$$\eta_t = \frac{LHV_{\text{gas}}}{LHV_{\text{biomasa}} + Q_{VC}} \quad (6.103)$$

$$\eta_t = \frac{2\,220\,734 \frac{\text{J}}{\text{kg}}}{13\,790\,860 \frac{\text{J}}{\text{kg}} + 2\,582\,000 \frac{\text{J}}{\text{kg}}} = 13,6 \%$$

6.3.8 Cálculo del costo de la materia prima

Primeramente, para fijar una relación razonable entre la masa de la planta y el cultivo obtenido por hectárea, se utilizó el estudio del autor Brenes (2005) en el cual realiza una caracterización vegetativa y productiva del cultivo de piña MD-2 bajo las condiciones climáticas de Turrialba; aquí describe los parámetros de parcelas útiles de 50 plantas por tratamiento en cada repetición que realiza.

Con base en este estudio se usó la siguiente información sobre el cultivo de la piña, donde aproximadamente la masa de una planta equivale a 2,6 kg, y la masa de la fruta a 1,5 kg. Asimismo, en el cultivo de la piña se recomiendan densidades de siembra desde 39 335 hasta 70 000 plantas por hectárea con la consecuencia de que el aumento en el número de plantas por hectárea disminuye el peso medio del fruto; sin embargo la producción total aumenta (Brenes, 2005).

Asumiendo que se utiliza una plantación de 50 000 plantas sembradas por hectárea, se toma la siguiente relación:

$$\frac{m_{fruta}}{m_{planta}} = \frac{1,5 \text{ kg de fruta}}{2,6 \text{ kg de planta}} = 0,58 \quad (6.104)$$

$$\frac{50\,000 \text{ plantas}}{\text{ha.}} \times \frac{2,6 \text{ kg}}{1 \text{ planta}} = 130\,000 \frac{\text{kg de planta}}{\text{ha.}} \quad (6.105)$$

$$130\,000 \frac{\text{kg de planta}}{\text{ha.}} \times \frac{0,58 \text{ kg de fruta}}{\text{kg planta}} = 75\,400 \frac{\text{kg fruta}}{\text{ha.}} \quad (6.106)$$

Se obtiene entonces la masa de rastrojo por hectárea de la siguiente forma:

$$130\,000 \frac{\text{kg de planta}}{\text{ha.}} - 75\,400 \frac{\text{kg de fruta}}{\text{ha.}} = 54\,600 \frac{\text{kg de rastrojo}}{\text{ha.}} \quad (6.107)$$

A partir de un estudio de la Universidad EARTH en conjunto con la Agencia Española de Cooperación Internacional para el Desarrollo, determinó los costos involucrados en el proceso de producción de piña orgánica. Se consideraron los gastos operativos, de la preparación de terrenos, gastos de fertilización, siembra y protección del cultivo, así como los costos de la cosecha; se determinó que el costo equivalente por hectárea de cultivo de piña orgánica es de \$ 16 272.68 (EARTH, 2010).

Entonces, el costo de producción por kilogramo de piña es de:

$$\frac{130\,000 \frac{\text{kg de planta}}{\text{ha.}}}{\frac{\$ 16\,273}{\text{ha.}}} = \frac{\$ 7,9}{\text{kg de planta}}$$

Considerando que el rastrojo equivale a un 42 % del peso de la planta, el costo de producción del residuo no valorizado es de:

$$\frac{\$ 7,9}{\text{kg de planta}} \times 0,42 = \frac{\$ 3,35}{\text{kg de rastrojo}}$$

Capítulo 7: Conclusiones y Recomendaciones

7.1 Conclusiones

- Se concluye que el diseño de un reactor compacto es el más adecuado, de forma que este permita ajustar varios parámetros de diseño con el objetivo de realizar diseños experimentales para obtener una validación de los aspectos relacionados con las condiciones de operación del proceso.
- Se determinó que las condiciones de operación para el reactor con base en el equilibrio químico serán una temperatura de 950 K, una presión de 25 MPa, una fracción de masa del 10 % en la disolución de entrada y un tiempo de reacción de 120 segundos para los cuales se favorece la producción de hidrógeno como el producto principal.
- Se determinó que la energía requerida en el reactor por kg de biomasa alimentada es de 2 582 kJ.
- Se determinó que el valor inferior de calentamiento (LHV) del gas que deja el reactor es de 2221 kJ.
- Se determinó que la gasificación de rastrojo de piña presenta eficiencias inferiores al 20 %, debido a la magnitud de la energía requerida para lograr la temperatura del proceso, que no es equivalente a una variación proporcional en la energía de los productos de la gasificación.
- El costo de la inversión capital del proyecto está valorado en aproximadamente \$ 38 940.
- El costo de operación total es de \$1 155, para un costo aproximado de \$87 por kilogramo de hidrógeno producido mediante la gasificación en agua a condiciones supercríticas.

7.2 Recomendaciones

- Simular el proceso para ajustar varios parámetros de diseño con el objetivo de realizar diseños experimentales y con ello obtener una validación de los aspectos relacionados con las condiciones de operación para el proceso.
- Evaluar en estudios secundarios el banano de rechazo u otro insumo como biomaterial con un potencial interesante de bioenergía que puede ser aprovechado.
- Evaluar e implementar un catalizador que permite aumentar los rendimientos del producto principal.
- Ampliar el estudio de la transferencia de calor del agua a condiciones supercríticas, para determinar el comportamiento del coeficiente de transferencia de calor de la mezcla a estas condiciones.
- Implementar un sistema de recuperación de la energía del sistema para la producción de electricidad con el objetivo de mejorar la eficiencia del proceso de gasificación
- Se recomienda adjuntar el diseño de un sistema de control de proceso que permita asegurar el cumplimiento de los parámetros de operación y aumentar el factor de seguridad del proceso.

Nomenclatura

Letras romanas mayúsculas

A, es el parámetro de mezcla Van der Waals, adimensional

B, parámetro de mezcla Van der Waals, adimensional

C, es la concentración de la especie i, adimensional

D, es el dióxido de carbono en el análisis cinético, adimensional

E, es el metano en el análisis cinético, adimensional

F, es el hidrógeno en el análisis cinético, adimensional

G, es la glucosa en el análisis cinético, adimensional

I, es el monóxido de carbono en el análisis cinético, adimensional

K, es la constante de equilibrio para la reacción

L, es la lignina en el análisis cinético, adimensional

M, es el monómero en el análisis cinético, adimensional

P, es la presión del sistema, Pa

T, es la temperatura del sistema, K

R, representa el carbono en el análisis cinético, adimensional

R, es la constante universal de los gases, kJ/mol K

V, es el volumen del fluido, m³

Y, es el rendimiento del gas, mol/kg

Z, es el coeficiente de fugacidad de la ecuación de estado, adimensional

Letras romanas minúsculas

a , es el parámetro de atracción de la ecuación de Peng Robinson, N m⁴/mol²

b es el parámetro de repulsión de la ecuación de Peng Robinson, m³/mol

k es el parámetro de la velocidad de reacción

k , es el parámetro de interacción binario de la ecuación de Van der Waals

r , es la velocidad de reacción de una especie i

x , es la fracción molar del componente i

Letras griegas

α , es el coeficiente de actividad del componente i

ζ , es la coordenada de reacción, mol

ν , es el coeficiente estequiométrico de la especie i, en la reacción j

φ , es el coeficiente de fugacidad para el componente i

ω , es el factor acéntrico del componente i,

Subíndices

a, es el coeficiente estequiométrico para el carbono C en el componente gaseoso, adimensional

b, es el coeficiente estequiométrico para el hidrógeno H el componente gaseoso, adimensional

c, es el coeficiente estequiométrico para el oxígeno O el componente gaseoso, adimensional

c, se refiere al estado crítico, adimensional

i, se refiere al componente de la mezcla, adimensional

j, es el coeficiente estequiométrico de la especie i, en la reacción j

k, es el coeficiente estequiométrico para el oxígeno O, adimensional

m, es el coeficiente estequiométrico para el hidrógeno H, adimensional

m, se refiere a la mezcla, adimensional

n, es el coeficiente estequiométrico para el carbono C, adimensional

x, es el coeficiente estequiométrico para el carbono C en el componente líquido de la pirolisis, adimensional

y, es el coeficiente estequiométrico para el carbono H en el componente líquido de la pirolisis, adimensional

z, es el coeficiente estequiométrico para el oxígeno O el componente líquido de la pirolisis, adimensional

Bibliografía

- Adschiri, T. (2014). Biomass Conversion in Supercritical Water. En *Supercritical Fluid Technology for Energy and Environmental Applications* (pp. 89–98). Amsterdam: Elsevier. Recuperado de <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444626967000046>
- Aida, T. M., Shiraishi, N., Kubo, M., Watanabe, M., & Smith, R. L. (2010). Reaction kinetics of d-xylose in sub- and supercritical water. *The Journal of Supercritical Fluids*, 55(1), 208–216. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.08.013>
- Alic, J. A., & Sarewitz, D. (2016). Rethinking innovation for decarbonizing energy systems. *Energy Research & Social Science*, 21, 212–221. <https://doi.org/10.1016/j.erss.2016.08.005>
- Ali, S. (2014). Heat Exchanger Solver (Versión 1.0).
- Alves, H. J., Bley Junior, C., Niklevicz, R. R., Frigo, E. P., Frigo, M. S., & Coimbra-Araújo, C. H. (2013). Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(13), 5215–5225. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.02.057>
- Aswathanarayana, U., Harikrishnan, T., & Thayyib Sahini, K. M. (Eds.). (2010). *Green energy: technology, economics, and policy*. Boca Raton, FL: CRC Press.
- Badeau, J.-P., & Levi, A. (Eds.). (2009). *Biomass gasification: chemistry, processes, and applications*. Hauppauge, N.Y: Nova Science Publishers.
- Balat, H., & Kirtay, E. (2010). Hydrogen from biomass – Present scenario and future prospects. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(14), 7416–7426. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.04.137>
- Barakat, A., Mayer-Laigle, C., Solhy, A., Arancon, R. A. D., de Vries, H., & Luque, R. (2014). Mechanical pretreatments of lignocellulosic biomass: towards facile and environmentally sound technologies for biofuels production. *RSC Adv.*, 4(89), 48109–48127. <https://doi.org/10.1039/C4RA07568D>
- Barbir, F. (2005). *PEM fuel cells theory and practice*. Amsterdam; Boston: Elsevier Aca-

- demic Press. Recuperado de <http://cmich.idm.oclc.org/login?url=http://site.ebrary.com/lib/cmich/Doc?id=10138196>
- Baskar, C., Baskar, S., & Dhillon, R. S. (Eds.). (2012). *Biomass conversion: the interface of biotechnology, chemistry and materials science*. Berlin ; New York: Springer.
- Basu, P. (2006). *Combustion and gasification in fluidized beds*. Boca Raton: CRC/Taylor & Francis.
- Basu, P. (2010). *Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory*. Burlington, MA: Academic Press.
- Basu, P. (2013). *Biomass gasification, pyrolysis, and torrefaction: practical design and theory* (Second edition). Amsterdam ; Boston: Academic Press is and imprint of Elsevier.
- Brenes, S. (2005). Caracterización vegetativa y productiva del cultivar MD-2 de piña (*Ananas Comosus*) bajo las condiciones climáticas de Turrialba), *VI*, 27–34.
- Brown, R. C. (Ed.). (2011). *Thermochemical processing of biomass: conversion into fuels, chemicals and power*. Chichester: Wiley.
- Brown, R. C., & Brown, T. R. (2014). *Biorenewable resources: engineering new products from agriculture*. Chichester, West Sussex, UK: John Wiley & Sons Inc.
- CANAPEP. (2016). Estadísticas. Recuperado de <http://canapep.com/estadisticas/>
- Caputo, G., Dispenza, M., Rubio, P., Scargiali, F., Marotta, G., & Brucato, A. (2016). Supercritical water gasification of microalgae and their constituents in a continuous reactor. *The Journal of Supercritical Fluids*, *118*, 163–170. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.08.007>
- Cardu, M., & Baic, M. (2011). Hydrogen - The Ecologically Ideal Energy Vector. En M. Manzanera (Ed.), *Alternative Fuel*. InTech. Recuperado de <http://www.intechopen.com/books/alternative-fuel/hydrogen-the-ecologically-ideal-energy-vector>
- Castello, D., & Fiori, L. (2015). Supercritical water gasification of biomass: A stoichio-

- metric thermodynamic model. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(21), 6771–6781. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.03.120>
- Cohce, M. K., Rosen, M. A., & Dincer, I. (2011). Efficiency evaluation of a biomass gasification-based hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(17), 11388–11398. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.02.033>
- Coker, A. K., & Ludwig, E. E. (2007). *Ludwig's applied process design for chemical and petrochemical plants*. Amsterdam; Boston: Elsevier Gulf Professional Pub. Recuperado de <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpLAPDCPP1/ludwigs-applied-process>
- Coto Chinchilla, O. (2013). Evaluación de la Generación de Residuos Agrícolas Orgánicos (RAO) en Costa Rica e Identificación del Sector Prioritario). Iniciativa Nacional para la Sostenibilidad Piñera. Recuperado de http://www.pnp.cr/sites/default/files/coto_o_2013_evaluacion_de_la_generacion_de_residuos_agricolas_organicos_rao_en_costa_rica_e_identificacion_de_sector_prioritario.pdf
- Crocker, M. (Ed.). (2010). *Thermochemical conversion of biomass to liquid fuels and chemicals*. Cambridge: RSC Publishing.
- EARTH. (2010). Costos de producción de la piña orgánica. Recuperado de <http://usi.earth.ac.cr/glas/sp/DocTecnicos/Promes/Pina10.pdf>
- Fayaz, H., Saidur, R., Razali, N., Anuar, F. S., Saleman, A. R., & Islam, M. R. (2012). An overview of hydrogen as a vehicle fuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(8), 5511–5528. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.06.012>
- Fellows, P. (2011). *Food Processing Technology: Principles and Practice*. Boca Raton: CRC Press.
- Font Palma, C. (2013). Model for Biomass Gasification Including Tar Formation and Evolution. *Energy & Fuels*, 27(5), 2693–2702. <https://doi.org/10.1021/ef4004297>
- Galvagno, A., Chiodo, V., Urbani, F., & Freni, F. (2013). Biogas as hydrogen source for

- fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(10), 3913–3920. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.083>
- Gandía, L. M., Arzamedi, G., & Diéguez, P. M. (Eds.). (2013). *Renewable hydrogen technologies: production, purification, storage, applications and safety*. Amsterdam ; Boston: Elsevier.
- Gavrilyuk, A. (Ed.). (2013). *Hydrogen Energy for Beginners* (1st Edition). New York: Pan Stanford Publishing. Recuperado de <http://www.crcnetbase.com/doi/book/10.1201/b15456>
- Goodwin, A. K., & Rorrer, G. L. (2010). Reaction rates for supercritical water gasification of xylose in a micro-tubular reactor. *Chemical Engineering Journal*, 163(1-2), 10–21. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.07.013>
- Guo, L., Lu, Y., Zhang, X., Ji, C., Guan, Y., & Pei, A. (2007). Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: A systematic experimental and analytical study. *Catalysis Today*, 129(3-4), 275–286. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.05.027>
- Guo, S., Guo, L., Cao, C., Yin, J., Lu, Y., & Zhang, X. (2012). Hydrogen production from glycerol by supercritical water gasification in a continuous flow tubular reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(7), 5559–5568. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.12.135>
- Gupta, R. B. (2009). *Hydrogen fuel: production, transport, and storage*. Boca Raton: CRC Press. Recuperado de <http://www.crcnetbase.com/isbn/9781420045772>
- Higman, C., & Burgt, M. van der. (2008). *Gasification* (2nd ed). Amsterdam ; Boston: Gulf Professional Pub./Elsevier Science.
- Hodes, M., Marrone, P. A., Hong, G. T., Smith, K. A., & Tester, J. W. (2004). Salt precipitation and scale control in supercritical water oxidation—Part A: fundamentals and research. *The Journal of Supercritical Fluids*, 29(3), 265–288. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(03\)00093-7](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(03)00093-7)
- Holmgren, M. (2006). XStem for Matlab (Versión 2.5).

- Honnery, D., & Moriarty, P. (Eds.). (2012). *Hydrogen production: prospects and processes*. New York: Nova Science Publishers.
- Hornung, A. (2014). *Transformation of biomass: theory to practice*. Recuperado de <http://catalogimages.wiley.com/images/db/jimages/9781119973270.jpg>
- HyBalance project in Denmark to demo green hydrogen energy. (2016). *Fuel Cells Bulletin*, 2016(3), 8–9. [https://doi.org/10.1016/S1464-2859\(16\)30055-4](https://doi.org/10.1016/S1464-2859(16)30055-4)
- IKA. (2016). Manual de uso MF 10. IKA-Werke GmbH & Co. Recuperado de https://www.ika.com/owa/ika/catalog.get_file?iProduct=0002836000&iDoc=0000000000000020000005396&iType=ma&iLang=000
- Irias, A., & Lutz, G. (2014). Composición química de la biomasa residual de la planta de piña variedad MD2 proveniente de Guácimo, Limón. *Ciencia y Tecnología*, 30(2), 27–34.
- Jackson, J. D. (2017). Models of heat transfer to fluids at supercritical pressure with influences of buoyancy and acceleration. *Applied Thermal Engineering*, 124, 1481–1491. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.03.146>
- Jin, F. (Ed.). (2014). *Application of Hydrothermal Reactions to Biomass Conversion*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. Recuperado de <http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-54458-3>
- Keirstead, J., & Shah, N. (Eds.). (2013). *Urban energy systems: an integrated approach*. Abingdon, Oxon ; New York, NY: Routledge.
- Konno, N., Mizuno, S., Nakaji, H., & Ishikawa, Y. (2015). Development of Compact and High-Performance Fuel Cell Stack. *SAE International Journal of Alternative Powertrains*, 4(1). <https://doi.org/10.4271/2015-01-1175>
- Lachos-Pérez, D., M. Prado, J., P., T.-M., Forster-Carneiro, T., & Angela A. Meireles, M. (2015). Supercritical Water Gasification of Biomass for Hydrogen Production: Variable of the Process. *Food and Public Health*, 6(3), 92–101. <https://doi.org/10.5923/j.fph.20150503.05>
- Larminie, J., & Dicks, A. (2003). *Fuel Cell Systems Explained* (2nd Edition). West Sussex,

- England: John Wiley & Sons. Recuperado de <http://doi.wiley.com/10.1002/9781118878330>
- Lee, D.-Y., Elgowainy, A., Kotz, A., Vijayagopal, R., & Marcinkoski, J. (2018). Life-cycle implications of hydrogen fuel cell electric vehicle technology for medium- and heavy-duty trucks. *Journal of Power Sources*, 393, 217–229. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.05.012>
- Lei, X., Li, H., Zhang, W., Dinh, N. T., Guo, Y., & Yu, S. (2017). Experimental study on the difference of heat transfer characteristics between vertical and horizontal flows of supercritical pressure water. *Applied Thermal Engineering*, 113, 609–620. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.11.051>
- Levin, D. B., & Chahine, R. (2010). Challenges for renewable hydrogen production from biomass. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(10), 4962–4969. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.08.067>
- Li, S., Guo, L., Zhu, C., & Lu, Y. (2013). Co-precipitated Ni–Mg–Al catalysts for hydrogen production by supercritical water gasification of glucose. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(23), 9688–9700. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.05.002>
- Li, X. (Ed.). (2011). *Green energy: basic concepts and fundamentals*. London: Springer.
- Machrafi, H. (2012). *Green energy and technology*. Oak Park, Ill.: Bentham Science. Recuperado de <http://site.ebrary.com/id/10601796>
- Marcus, Y. (2012). *Supercritical water: a green solvent, properties and uses*. Hoboken, N.J.: Wiley. Recuperado de <http://public.ebib.com/choice/publicfullrecord.aspx?p=875918>
- Marias, F., Letellier, S., Cezac, P., & Serin, J. P. (2011). Energetic analysis of gasification of aqueous biomass in supercritical water. *Biomass and Bioenergy*, 35(1), 59–73. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.08.030>
- Marrone, P. A., Hodes, M., Smith, K. A., & Tester, J. W. (2004). Salt precipitation and scale control in supercritical water oxidation—part B: commercial/full-scale

- applications. *The Journal of Supercritical Fluids*, 29(3), 289–312.
[https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(03\)00092-5](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(03)00092-5)
- McBride, B. J., Zehe, M. J., & Gordon, S. (2002). *NASA Glenn Coefficients for Calculating Thermodynamic Properties of Individual Species*. Ohio: Glenn Research Center.
- Michaelides, E. (2012). *Alternative energy sources*. Heidelberg ; New York: Springer.
- Møller, K. T., Jensen, T. R., Akiba, E., & Li, H. (2017). Hydrogen - A sustainable energy carrier. *Progress in Natural Science: Materials International*, 27(1), 34–40.
<https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2016.12.014>
- Nanda, S., Isen, J., Dalai, A. K., & Kozinski, J. A. (2016). Gasification of fruit wastes and agro-food residues in supercritical water. *Energy Conversion and Management*, 110, 296–306. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.11.060>
- Nicholas, K. (2014). *Selective catalysis for renewable feedstocks and chemicals*. New York, NY: Springer Berlin Heidelberg.
- Odu, S. O., Koster, P., van der Ham, A. G. J., van der Hoef, M. A., & Kersten, S. R. A. (2016). Heat Transfer to Sub- and Supercritical Water Flowing Upward in a Vertical Tube at Low Mass Fluxes: Numerical Analysis and Experimental Validation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(51), 13120–13131.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b03268>
- Oka, Y. (Ed.). (2010). *Super light water reactors and super fast reactors: supercritical-pressure light water cooled reactor*. New York ; London: Springer.
- O’neal Coto,K. (2018, junio 21). UCR investiga y aporta soluciones a polémico cultivo en Costa Rica. Recuperado de <https://www.ucr.ac.cr/noticias/2018/06/21/ucr-investiga-y-aporta-soluciones-a-polemico-cultivo-en-costa-rica.html>
- Ozsaban, M., Midilli, A., & Dincer, I. (2011). Exergy analysis of a high pressure multi-stage hydrogen gas storage system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(17), 11440–11450. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.087>
- Pairojpiriyakul, T., Kiatkittipong, W., Assabumrungrat, S., & Croiset, E. (2014). Hydro-

- gen production from supercritical water reforming of glycerol in an empty Inconel 625 reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(1), 159–170. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.09.148>
- Pandey, A. (Ed.). (2011). *Biofuels: alternative feedstocks and conversion processes*. Burlington, MA: Academic Press.
- Pandey, A. (2013). *Biohydrogen*. Amsterdam: Elsevier Science & Technology. Recuperado de <https://ebookcentral-proquest-com.ezproxy.sibdi.ucr.ac.cr/lib/sibdilibro-ebooks/detail.action?docID=1214330>
- Papavinasam, S. (2014). *Corrosion control in the oil and gas industry*. Amsterdam: Gulf Professional.
- Reddy, S. N., Nanda, S., Dalai, A. K., & Kozinski, J. A. (2014). Supercritical water gasification of biomass for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(13), 6912–6926. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.02.125>
- REN21. (2016). Renewables 2016 Global Status Report. Renewable Policy Network for the 21st century. Recuperado de http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2016/06/GSR_2016_Full_Report.pdf
- Resende, F. L. P., & Savage, P. E. (2009). Expanded and Updated Results for Supercritical Water Gasification of Cellulose and Lignin in Metal-Free Reactors. *Energy & Fuels*, 23(12), 6213–6221. <https://doi.org/10.1021/ef9007278>
- Richardson, I. A., Fisher, J. T., Frome, P. E., Smith, B. O., Guo, S., Chanda, S., ... Leachman, J. W. (2015). Low-cost, transportable hydrogen fueling station for early market adoption of fuel cell electric vehicles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(25), 8122–8127. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.04.066>
- Rodríguez-Olalde, N., Mendoza-Chávez, E., Castro-Montoya, A., Saucedo-Luna, J., Maya-Yescas, R., Rutiaga-Quiñones, J., & Ortega, J. (2015). Simulation of Syngas Production from Lignin Using Guaiacol as a Model Compound. *Energies*, 8(7), 6705–6714. <https://doi.org/10.3390/en8076705>

- Simsek, N. (2012). Organic reactions in subcritical and supercritical water. *Tetrahedron*, 68(4), 949–958. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2011.10.070>
- Sinnott, R. K., Coulson, J. M., & Richardson, J. F. (2005). *Coulson & Richardson's chemical engineering. Vol. 6, Vol. 6.* Amsterdam; Boston: Elsevier Butterworth-Heinemann.
- Smith, R. (2005). *Chemical process design and integration*. West Sussex, England: John Wiley & Sons Ltd.
- Sørensen, B. (2011). *Life-cycle analysis of energy systems: from methodology to applications*. Chambridge: Royal Society of Chemistry.
- Stern, A. G. (2018). A new sustainable hydrogen clean energy paradigm. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(9), 4244–4255. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.12.180>
- Stokke, D. D., Wu, Q., & Han, G. (2014). *Introduction to wood and natural fiber composites*. Recuperado de <http://catalogimages.wiley.com/images/db/jimages/9780470710913.jpg>
- Susanti, R. F., Veriansyah, B., Kim, J.-D., Kim, J., & Lee, Y.-W. (2010). Continuous supercritical water gasification of isooctane: A promising reactor design. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(5), 1957–1970. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.12.157>
- Teledyne Isco. (2012). *Supercritical Fluids in Reaction Engineering. Syringe Pump Application Note AN5*.
- Tojo, S., & Hirasawa, T. (2014). *Research approaches to sustainable biomass systems*. Amsterdam: Elsevier, Academic Press.
- Tushar, M. S. H. K., Dutta, A., & Xu, C. (Charles). (2015). Simulation and kinetic modeling of supercritical water gasification of biomass. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(13), 4481–4493. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.02.033>
- UNFCCC. (2005). Clarifications of definition of biomass and consideration of changes

in carbon pools due to a CDM project activity, *EB-20*(Apendix 8).

- Vargas, D. (2013). Envíos de piña convierten a Costa Rica en el mayor exportador mundial de frutas. *Revista Productor Agropecuario*, (Nº 35), 7–8.
- Vargas-Moreno, J. M., Callejón-Ferre, A. J., Pérez-Alonso, J., & Velázquez-Martí, B. (2012). A review of the mathematical models for predicting the heating value of biomass materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(5), 3065–3083. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.02.054>
- Vega, B., Grigoray, O., Gustafsson, J., & Fardim, P. (2015). Chapter 4. Advances in Sugar-based Polymers: Xylan and its Derivatives for Surface Modification of Pulp Fibres. En D. Murzin & O. Simakova (Eds.), *Biomass Sugars for Non-Fuel Applications* (pp. 134–158). Cambridge: Royal Society of Chemistry. Recuperado de <http://ebook.rsc.org/?DOI=10.1039/9781782622079-00134>
- Veriansyah, B., Kim, J., Kim, J.-D., & Lee, Y.-W. (2008). Hydrogen Production by Gasification of Isooctane Using Supercritical Water. *International Journal of Green Energy*, 5(4), 322–333. <https://doi.org/10.1080/15435070802229084>
- Wagner, W., & Pruß, A. (2002). The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 31(2), 387–535. <https://doi.org/10.1063/1.1461829>
- Xie, H., & Gathergood, N. (2013). *The role of green chemistry in biomass processing and conversion*. Hoboken, N.J.: Wiley. Recuperado de <https://ebookcentral-proquest-com.ezproxy.sibdi.ucr.ac.cr/lib/sibdilibro-ebooks/detail.action?docID=947723>
- Yakaboylu, O. (2016). *Supercritical Water Gasification of Wet Biomass: Modeling and Experiments*. Recuperado de [doi:10.4233/uuid:99a7d296-3e4e-4c9c-a01b-41d2ba2863a9](https://doi.org/10.4233/uuid:99a7d296-3e4e-4c9c-a01b-41d2ba2863a9)
- Yakaboylu, O., Yapar, G., Recalde, M., Harinck, J., Smit, K. G., Martelli, E., & de Jong, W. (2015). Supercritical Water Gasification of Biomass: An Integrated Kinetic

- Model for the Prediction of Product Compounds. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(33), 8100–8112. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02019>
- Yin, C.-Y. (2011). Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses. *Fuel*, 90(3), 1128–1132. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.11.031>
- Yong, T. L.-K., & Matsumura, Y. (2012). Reaction Kinetics of the Lignin Conversion in Supercritical Water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(37), 11975–11988. <https://doi.org/10.1021/ie300921d>
- Yong, T. L.-K., & Matsumura, Y. (2013). Kinetic Analysis of Lignin Hydrothermal Conversion in Sub- and Supercritical Water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(16), 5626–5639. <https://doi.org/10.1021/ie400600x>
- Yong, T. L.-K., & Yukihiro, M. (2013). Kinetic Analysis of Guaiacol Conversion in Sub- and Supercritical Water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(26), 9048–9059. <https://doi.org/10.1021/ie4009748>
- Yu, S., Li, H., Lei, X., Feng, Y., Zhang, Y., He, H., & Wang, T. (2013). Experimental investigation on heat transfer characteristics of supercritical pressure water in a horizontal tube. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 50, 213–221. <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2013.06.011>
- Zhang, F., Zhao, P., Niu, M., & Maddy, J. (2016). The survey of key technologies in hydrogen energy storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(33), 14535–14552. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.293>
- Zhang, J., Jiang, X., Ye, X., Chen, L., Lu, Q., Wang, X., & Dong, C. (2016). Pyrolysis mechanism of a beta-O-4 type lignin dimer model compound: A joint theoretical and experimental study. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 123(1), 501–510. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-4944-y>
- Zhou, B., Dichiara, A., Zhang, Y., Zhang, Q., & Zhou, J. (2018). Tar formation and evolution during biomass gasification: An experimental and theoretical study. *Fuel*,

234, 944–953. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.07.105>

Zhu, C., Wang, R., Jin, H., Lian, X., Guo, L., & Huang, J. (2016). Supercritical water gasification of glycerol and glucose in different reactors: The effect of metal wall. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(36), 16002–16008. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.085>

Anexos

Anexo A. Cotización de tuberías de alta presión y accesorios Swagelok.



Cédula: 3-101-415726
 Teléfono: 2453-5000
 Fax: 24532992
 Correo Electrónico: ventas@facility.cr
 Apartado Postal: 130 - 4300

Facility & Supply

Cotización #: CT0418-196 Fecha: 17/04/2018

Datos del Cliente

Cliente: UNIVERSIDAD DE COSTA RICA
 Referencia:

Contacto: ORLANDO MATA
 Fax: 2253-7017
 Teléfono: 2253-7017
 Correo: orl1289@gmail.com

Condiciones de la Venta

Moneda: Dólar
 Suministro: Local
 Garantía: 1 año
 Tiempo de Entrega: SEGUN OBSERVACIONES

Vigencia de la oferta: 30 días.
 Forma de Pago: 30 días

Detalle de la cotización

Código	Descripción	Cantidad	Precio	Total
029902	Male connector SS-4FK0-1-4	1.00	256.06	256.06
029905	Tees Union 1/4" SS-4FK0-3	1.00	468.18	468.18
030191	2-Way FKB Series Ball Valves SS-6FKBF4	1.00	2,261.37	2,261.37
032685	High-Pressure Tube Fitting SS-440-6-200	1.00	702.66	702.66
032686	316 Stainless Steel Heavy-Wall Annealed Seamless Tub SS-T4FK-S-095-20-S (Precio por pie)	1.00	74.05	74.05
032687	Ball-seal poppet Check valve CV4NFB15	1.00	482.42	482.42
032688	High-Pressure Piston-Sensing Back-Pressure Regulators (KHB Series) KHB1WOA6C2P6000	1.00	2,261.37	2,261.37

Observaciones:

Tiempo de entrega:
 SS-440-6-200: 14 a 15 semanas después de recibida la OC
 SS-T4FK-S-095-20-S: 3 a 4 semanas después de recibida la OC
 CV4NFB15: 4 a 5 semanas después de recibida la OC
 SS-4FK0-3: 14 a 15 semanas después de recibida la OC
 SS-6FKBF4: 4 a 5 semanas después de recibida la OC
 KHB1WOA6C2P6000: 7 a 8 semanas después de recibida la OC
 SS-4FK0-1-4: 2 a 3 semanas después de recibida la OC
 Atentos a cualquier consulta,

Subtotal:	\$ 6,506.11
Impuesto:	\$ 845.79
Total:	\$ 7,351.90

ORVILLE ARIAS ZUNIGA
 87027003
 EMAIL: 87027003@facility.cr
 Notas:

Anexo B. Cotización de la bomba de alta presión y accesorios Teledyne Isco.



Federal ID No: 95-4888283

Quote No: 00034722 Rev: 2 Print Date: 6/1/2018

Sold To:
 Universidad de Costa Rica
 Sede Rodrigo Facio, San Pedro
 de Montes De Oca
 San Jose, Costa Rica 2060
 Costa Rica

Proforma Invoice

Bill To:
 Universidad de Costa Rica
 Sede Rodrigo Facio, San Pedro
 de Montes De Oca
 San Jose, Costa Rica 2060
 Costa Rica

Ship To:
 Universidad de Costa Rica
 Sede Rodrigo Facio, San Pedro
 de Montes De Oca
 San Jose, Costa Rica 2060
 Costa Rica

Customer Reference	Customer Contact	Email	Delivery Terms
260D SYRINGE PUMP	ORLANDO MATA MONGE	orl1289@gmail.com	Carriage, Insurance Paid To Destination (S&H Added)
Quotation Valid Until	Teledyne Contact	Teledyne Phone	Payment Terms
7/1/2018	Kempkes-Frye, Jennifer Lynne	402-465-3032	Pending Credit
SUBMIT ORDERS TO:			Named Destination
Teledyne Instruments, Inc., dba: Teledyne Isco. IscoOrders@teledyne.com or 800-228-4373			Juan Santamaria International Airport
			Creation Date
			6/1/2018

Line	Item Number	Description	U/M	Quantity	Unit Price	Amount
------	-------------	-------------	-----	----------	------------	--------

All prices quoted are in U.S. Dollars.
 Following Incoterms 2010.
 Dimensions & Weight:
 1 @ 24x32x51 – 61.24 kgs

0	671240520	671240520 Lead time: 21 Days ARO	ea	1.00	21,625.05	21,625.05
	ISCO15775	671240520 – 260D Pump W/Controller 621240037 – 260D Syringe Pump 621240114 – Controller – Ethernet/USB				
		Jurisdiction: EAR US Schedule B: 8413.50.0090			ECCN: EAR99	
0	681247077	KIT RFL KB Manual Refill valve kit (10,000 psi rated) for Models, 260D, 100DM, and 100DX. Lead time: 21 Days ARO	ea	1.00	811.27	811.27
		Jurisdiction: EAR US Schedule B: 8413.91.9520			ECCN: EAR99	
0	681247078	PKG OTLT V KB Manual Outlet Valve Kit (10,000 psi rated) for Models, 260D, 100DM, and 100DX. Lead time: 21 Days ARO	ea	1.00	811.27	811.27
		Jurisdiction: EAR US Schedule B: 8413.91.9520			ECCN: EAR99	

These items are controlled by the U.S. government and authorized for export only to the country of ultimate destination for use by the ultimate consignee or end-user(s) herein identified. They may not be resold, transferred, or otherwise disposed of, to any other country or to any person other than the authorized ultimate consignee or end-user(s), either in their original form or after being incorporated into other items, without first obtaining approval from the U.S. government or as otherwise authorized by U.S. law and regulations.

Continued***

Seller's Offer, and any order issued by Buyer to Seller for the goods and/or services specified herein, is strictly limited to Seller's Terms and Conditions of Sale, which can be found at the applicable Teledyne company internet website listed below. Teledyne ISCO, Teledyne Tekmar, Teledyne Laeman Labs, Teledyne Hanson and Teledyne Cetac are registered business names of Teledyne Instruments, Inc., a subsidiary of Teledyne Technologies Incorporated. Teledyne Ethics Line 1-877-666-6968



Federal ID No: 95-4888283

Quote No: 00034722 Rev: 2 Print Date: 6/1/2018

Sold To:
Universidad de Costa Rica
Sede Rodrigo Facio, San Pedro
de Montes De Oca
San Jose, Costa Rica 2060
Costa Rica

Proforma Invoice

Bill To:
Universidad de Costa Rica
Sede Rodrigo Facio, San Pedro
de Montes De Oca
San Jose, Costa Rica 2060
Costa Rica

Ship To:
Universidad de Costa Rica
Sede Rodrigo Facio, San Pedro
de Montes De Oca
San Jose, Costa Rica 2060
Costa Rica

Customer Reference	Customer Contact	Email	Delivery Terms
260D SYRINGE PUMP	ORLANDO MATA MONGE	orl1289@gmail.com	Carriage, Insurance Paid To Destination (S&H Added)
Quotation Valid Until	Teledyne Contact	Teledyne Phone	Payment Terms
7/1/2018	Kempkes-Frye, Jennifer Lynne	402-465-3032	Pending Credit
SUBMIT ORDERS TO:			Named Destination
Teledyne Instruments, Inc., dba: Teledyne Isco. IscoOrders@teledyne.com or 800-228-4373			Juan Santamaria International Airport
			Creation Date
			6/1/2018 0

Line	Item Number	Description	U/M	Quantity	Unit Price	Amount
0	480799600	CA SER DB9F-DB25M RS232 Null-modem cable DB9 Female to DB25 Male, 6 feet Lead time: 3 Days ARO Jurisdiction: EAR US Schedule B: 8544.20.0000	ea	1.00	47.38	47.38
0	605364496	LABVIEW TOOLKIT Lead time: 3 Days ARO Jurisdiction: EAR US Schedule B:	ea	1.00	673.22	673.22

Airfreight Charges (DB Schenker, Door to Airport): 342.00
Insurance Charges: 88.00

These items are controlled by the U.S. government and authorized for export only to the country of ultimate destination for use by the ultimate consignee or end-user(s) herein identified. They may not be resold, transferred, or otherwise disposed of, to any other country or to any person other than the authorized ultimate consignee or end-user(s), either in their original form or after being incorporated into other items, without first obtaining approval from the U.S. government or as otherwise authorized by U.S. law and regulations.

Total Amount 24,398.19 USD

Seller's Offer, and any order issued by Buyer to Seller for the goods and/or services specified herein, is strictly limited to Seller's Terms and Conditions of Sale, which can be found at the applicable Teledyne company internet website listed below. Teledyne ISCO, Teledyne SSI, Teledyne Tekmar, Teledyne Leeman Labs, Teledyne Hanson and Teledyne Cetac are registered business names of Teledyne Instruments, Inc., a subsidiary of Teledyne Technologies Incorporated. Teledyne Ethics Line 1-877-666-6968

Anexo C. Cotización del molino IKA y sus accesorios.



Tecnología Aplicada Internacional, S. A.
Cédula jurídica 3-101-162608
San José, Costa Rica
Tel: (506) 2297 1011 Fax: (506) 2297 2231
Apartado Postal 1581-2150
www.taisa.co.cr

No. Cotización
2018-16393

Facturar

Cédula:

4-000-042149-36

Nombre:

Universidad de Costa Rica

Teléfono:

2511-0000

Dirección:

Facultad de Ingeniería, Ciudad Universitaria Rodrigo Facio.

Entregar

Nombre:

Ingeniería Química

Contacto:

Orlando Mata Monge

Teléfono:

8334-1915

E-Mail:

orl1289@gmail.com

Dirección:

Facultad de Ingeniería, Ciudad Universitaria Rodrigo Facio.

Moneda	Forma de pago	Ejecutivo de cuenta	Fecha	Válido hasta
Dólares de EEUU	Crédito a 30 días	Andrés Ulloa	17/9/2018	29/10/2018

Item	No. Parte	Presentación	Garantía	Entrega	Cant.	Precio lista	%Desc	%V	Precio neto	Total
1	2836001	Unidad	12 meses	45 días hábiles	1	4,407.26	0.00%	0.00%	4,407.26	4,407.26

Producto: Molino triturador universal de funcionamiento continuo, modelo MF 10 (SIN CABEZAL)

Modelo: MF 10

Marca: IKA

Proveedor: IKA WORKS, Inc

Descripción:

- Potente accionamiento
- Superficie de trabajo de acero inoxidable fácil de limpiar
- Opcionalmente pueden utilizarse 2 cabezales de molienda distintas
- Cabezales de molienda fáciles de intercambiar

Especificaciones:

- Potencia del motor consumo 1.000 W
- Potencia del motor suministro 500 W
- Rango de velocidad 3.000 - 6.500 rpm

Velocidad periférica:

Cabezal de molienda por corte 22,5 m/s

Cabezal de molienda por impacto 31,4 m/s

- Materiales en contacto con el producto Acero inox. (AISI 316L)
- Ciclo de trabajo (ON/ OFF) 120 / 30 min
- Protección contra sobrecarga si
- Peso 9,7 kg
- Dimensiones (An x Pr x Al) 320 x 300 x 380 mm
- Temperatura ambiente admisible 5 - 40 °C
- Humedad relativa admisible 80 %
- Clase de protección según DIN EN 60529 IP 22



Imagen con carácter ilustrativo

Item	No. Parte	Presentación	Garantía	Entrega	Cant.	Precio lista	%Desc	%V	Precio neto	Total
2	2870900	Unidad	12 meses	45 días hábiles	1	2,701.27	0.00%	0.00%	2,701.27	2,701.27

Producto: MF 10.1 Cabezal de molienda por corte

lunes, 17 de septiembre de 2018

Página 1 de 3

11:33



Modelo: MF 10.1
Marca: IKA
Proveedor: IKA WORKS, Inc

Descripción:

Para triturar sustancias fibrosas como el papel o un material vegetal, pero también para plásticos o materiales similares con un peso específico reducido. Antes de salir, el material de molienda pasa por un tamiz. Este tamiz puede intercambiarse por otros con orificios de diferentes tamaño (no incluidos en el suministro). Así, por ejemplo, el material de molienda puede recogerse en un recipiente de esmerilado estándar NS 29.



Especificaciones:

- Cabezal MF 10.1
- Velocidad periférica 22,5 m/s
- Tamaño del grano introducido max. 15 mm
- Dimensiones, incl. MF 10 basic 320 x 300 x 560 mm
- Peso incl. MF 10 basic 10,5 kg
- Materiales en contacto con el producto Acero inox.
- Cámara de molienda y tapa (AISI 304)
- Ouchilla (AISI 440B)

Item	Nb. Parte	Presentación	Garantía	Entrega	Cant.	Precio lista	%Desc	%IV	Precio neto	Total
3	2939000	Unidad	6 meses	45 días hábiles	1	443.30	0.00%	0.00%	443.30	443.30

Producto: Tamiz de acero de 0.5 mm
Modelo: MF 0.5
Marca: IKA
Proveedor: IKA WORKS, Inc



Item	Nb. Parte	Presentación	Garantía	Entrega	Cant.	Precio lista	%Desc	%IV	Precio neto	Total
4	2939200	Unidad	6 meses	45 días hábiles	1	443.30	0.00%	0.00%	443.30	443.30

Producto: Tamiz de acero de 1.0 mm
Modelo: MF 1.0
Marca: IKA
Proveedor: IKA WORKS, Inc





Tecnología Aplicada Internacional, S. A.
Cédula jurídica 3-101-162608
San José, Costa Rica
Tel: (506) 2297 1011 Fax: (506) 2297 2231
Apartado Postal 1581-2150
www.talsa.co.cr

No. Cotizacion
2018-16393

Léase

siete mil novecientos noventa y cinco Dólares de EEUU con 13/100

Sub-total SIN I.V.	7,995.13
Descuento	0.00
Impuesto de Ventas	0.00
Total	7,995.13

Revisado por

Visto Bueno cliente



Anexo D. Cotización accesorios de medición Omega Inc.

Reference **E-Quote# WC490141** when you are ready to order on the web or by phone (888-826-6342). Remember to use your E-Quote# to assure your order is processed expediently and with accuracy!

Your Information

Orlando Mata
Universidad de Costa Rica
Universidad de Costa Rica
San Pedro, Other 11501
Costa Rica
+506 83341915
Quote Date: 11/17/2018

To order or change the quote,
click [here](#)

Qty	Partnumber	Delivery	Price	Item Total
1	DP25B-TC-230-A	In Stock	\$375.00	\$375.00
2	OSTW-CC-K-M-5	In Stock	\$24.58	\$49.16
1	HH912T	3 Weeks	\$335.00	\$335.00
1	EXGG-K-16-SLE-25	In Stock	\$86.50	\$86.50
1	OSTW-CC-K-F-5	In Stock	\$26.06	\$26.06
1	DP6070-6R2	5 Weeks	\$405.00	\$405.00
1	ILD24-UTP	1 Week	\$865.00	\$865.00
BUY NOW ! >			Total	\$2,141.72

* Orders shipping to Connecticut, New Jersey and California are charged appropriate sales tax unless tax exempt.

* Shipping cost depends on your shipping method.

* Delivery is subject to availability at time of order.

* All pricing shown in U.S. dollars.

This quotation is valid for 30 days and subject to [OMEGA's Standard Terms & Conditions](#), limited liability, and warranty statements.

Anexo E. Cotización accesorios de medición Omega Inc.

11/20/18 08:27 AM PST Harrington Ind Plast Harrington Ind Page 2 of 2 #4483260 E

Harrington Industrial Plastics
 1789 Northwest 79th Avenue
 Doral FL 33126
 786-441-7730
 786-441-7731 Fax

Quotation# 10200539
 Written: MHM
 Quote Date 11/20/18
 Expire Date 12/20/18
 Page 1 OF 1

Quotation

108000
 CASH SALES-TERRITORY 1021

Ship To:
 TO BE DETERMINED

1789 NORTHWEST 79TH AVENUE
 DORAL, FL 33126

DORAL, FL 33126

Job: RFQ# ORLANDO MATA

=====
 Contact: Orlando Mata Ship Via: UPS GROUND
 Phone#: FOB / Delivery ARO: SHIPPING POINT
 Fax: Frt-Terms: CHRG INBOUND & OUTBOUND
 =====

Product/Description	Quantity	Price	U/M	Extension

IF ORDERED, PLEASE PROVIDE
 ADDRESS FOR FREIGHT
 FORWARDER AS WE CANNOT SHIP
 DIRECTLY TO COSTA RICA.

ORDER WILL NEED TO BE PREPAID
 VIA CREDIT CARD OR WIRE
 TRANSFER.

*8099 ACCESSORIES MISC #SCH4.5-5-16-F-R10, 4.5SQFT, 5"Dx16" HELICAL COIL, 316SS PRODUCT IS NON-RETURNABLE ITEMS MAY NOT BE CANCELLED	1	719.00 EA		719.00
--	---	-----------	--	--------

***PLEASE NOTE THAT SHIPPING
 COST IS NOT INCLUDED AND WILL
 BE ADDITIONAL***

Merchandise	Tax	Est.Freight / Handling	Net Quote Total
719.00	50.33	0.00	769.33

 Thanks For Thinking Harrington.
 Respectfully Mirta H. Mencia
 All Quotations are subject to review upon placement of order.
 Freight/Handling and applicable taxes if not listed above will be added.
 Harrington standard terms and conditions apply to this quote.

Anexo F. Simulación del análisis termodinámico en el sistema algebraico computacional MATLAB.

El programa principal se basa en la búsqueda de un mínimo de función multivariable no lineal restringida.

F1. Función de las restricciones de igualdad no lineal

```
function F= constraints(x)

global P Po K2 K3 M_C M_H M_O fhi_H2O fhi_CO fhi_CO2 fhi_H2 fhi_CH4

F=[((fhi_CO2*x(3)*fhi_H2*x(4))*(fhi_CO*x(2)*fhi_H2O*x(1))^-1)-K2;
(((P/Po)^-2)*(fhi_CH4*x(5)*fhi_H2O*x(1))*((fhi_CO*x(2))^-1)*(fhi_H2*x(4))^-3)-K3;

%El número total de moles de cada átomo debe ser igual que a la entrada del reactor.

x(6)*x(2) + x(6)*x(3) + x(6)*x(5)- M_C;
2*x(6)*x(4) + 4*x(6)*x(5) + 2*x(6)*x(1)- M_H;
x(6)*x(2) + 2*x(6)*x(3) + x(6)*x(1)- M_O;
x(1)+x(2)+x(3)+x(4)+x(5)-1];

end
```

F2. Función de restricciones no lineales

%Deben devolver dos salidas. La primera salida corresponde a las desigualdades no lineales, y la segunda corresponde a las igualdades no lineales.

```
function [c,ceq] = fminconstr(x)
c(1)= x(6)*x(5)-(1-x(6)*x(3));
c(2)= x(6)*x(5)-((1/3)*(1-z +(y/2)+x(6)*x(3)));

ceq= constraints(x); % the fsolve objective is fmincon constraints

end
```

F3. Ecuación de Peng Robinson

```
function [Tr,Pr,m,alfa,a,b,A,B,Z_i,fhi] = PengRobinson(Tc,Pc,w,MW,Liquido)

global P R T

% Variables reducidas
Tr = T/Tc ;
Pr = P/Pc ;

% Parámetros de la EOS
m =0.37464 + 1.54226*w - 0.26992*w.^2;
alfa = (1 + m.*(1 - sqrt(Tr))).^2;
a = ((0.45724*(R*Tc).^2)/Pc); %*alfa;
```

```

b = (0.0778*R*Tc)/Pc;
A = (a.*alfa*P)/(R*T).^2;
B = (b*P)/(R*T);

% Factor de compresibilidad
%Devuelve la raíz del polinomio representado por una columna del vector
Z_i = roots([1 -(1-B) (A-2*B-3*B.^2) -(A*B-B.^2-B.^3)]);
ZR = [];
%Se obtienen tres soluciones; la del medio no tiene significado físico
for i = 1:3
    if isreal(Z_i(i));
        ZR = [ZR Z_i(i)];
    end
end

if Liquido == 1
    Z_i = min(ZR);
else
    Z_i = max(ZR);
end

% Coeficiente de fugacidad
fhi = exp(Z_i - 1 - log(Z_i-B) - A/(2.*B*sqrt(2))*log((Z_i+(1+sqrt(2))*B)/(Z_i+(1-sqrt(2))*B)));

%if isreal(fhi)
% density = [];
% density = @(MW,Z)P*MW/(Z*R*T);

%result = [Z,fhi, density];
%else
%'No real solution for "fhi" is available in this phase'
%result=['N/A' 'N/A' 'N/A'];
% end

end

```

F4. Análisis termodinámico principal

```

%% Se llaman los codigos base para calcular los valores de phi

if k == 1;
%% Se llaman los códigos base para calcular los valores de phi

fun = @(x)0;
nonlcon = @fminconstr_idealGas;
opts= optimoptions('fmincon','Algorithm','interior point','FiniteDifferenceType','forward','MaxFunctionEvaluation',6000);
%'SpecifyObjectiveGradient',true,'SpecifyConstraintGradient',true,'OptimalityTolerance',1e-
6),'SubproblemAlgorithm','GradObj','on','CheckGradients',true,'HessianFcn',@hessianfcn,'cg','FunctionTolerance',1e-
5,'StepTolerance',1e-5,'FiniteDifferenceStepSize',1e-5,'CheckGradients',true,

[x,fval,exitflag] = fmincon(fun,[1e-3,1e-3,1e-3,1e-3,1e-3,1e-3],[],[],[],[0,0,0,0,0,0],[],nonlcon,opts);
xi_initial= [x(1),x(2),x(3),x(4),x(5)];

```

Anexo G. Simulación del análisis sobre la cinética de las reacciones en el sistema algebraico computacional MATLAB.

G1. Resolver ecuaciones diferenciales no rígidas: método de orden medio

```
%% Se definen las variables independientes del problema
%Se define el intervalo de integración, en cuyo caso se trata del volumen

tspan = [0 V]; % [ L]      %% [ mol/L]*[L/min]=[mol/min]

FA0=CA0*vo;
FB0=CB0*vo;
FC0=CC0*vo;

%Se definen las condiciones iniciales del problema; una condición inicial para cada ecuación definida en odefun.

u01=[FA0 FB0 FC0 0 0 0 0]; % [mol/min]

%% Se definen el sistema de ecuaciones diferenciales del problema
opts = odeset('NonNegative',1:8);
% [L, (mol/min)]
[t,u] = ode45(@(t,u) glucosa_lignina_volumen(t,u,yt,z_t_l,z_t_l,Cto), tspan,u01,opts);
```

Anexo H. Simulación del análisis energético en el sistema algebraico computacional MATLAB.

H1. Capacidad calorífica

```
function [Cp1] = heat_Capacity_entrada(q1,q2,q3,q4,q5,q6,q7)

global R T_e
%Use POWER (^) for elementwise power.
fun= @(x)q1*x^-2 + q2*x^-1 + q3 + q4*x^1 + q5*x^2 + q6*x^3 + q7*x^4;

Cp1_R=feval(fun,T_e);
Cp1=R*(Cp1_R); %[J/mol*K]

end
```

H2. Entalpía

```
function [H1] = entalpy_entrada(q1,q2,q3,q4,q5,q6,q7,b1,Hjo)

global T R T_e Tref
%Use POWER (^) for elementwise power.
fun= @(x)-q1*x^-2 + q2*(log(x)/x) + q3 + (q4*x)/2 + (q5*x^2)/3 + (q6*x^3)/4 + (q7*x^4)/5 + b1/x;

H=feval(fun,T_e);
H0=feval(fun,Tref);

H1=Hjo + (H*R*T_e)-(H0*R*Tref);

End
```

H3. Cálculo del HHV y LHV

```
%% Se calcula tanto el HHV como el LHV para la biomasa, a partir del HHV

%**HHV**
HHV=(0.2449*Carbono+0.8250*Hidrogeno)*10^6; % J/Kg

%Calor latente del vapor de Agua a 100 degC /Saturated vapour enthalpy
h_g= XSteam('hV_T',100); %% [ kJ/kg]

%**LHV**
LHV_biom=HHV-h_g*1000*((9*Hidrogeno/100)+(M/100)); % J/Kg
```

Anexo I. Simulación del intercambio de calor por medio del método NTU en el sistema algebraico computacional MATLAB.

En este apartado se incluye el aporte de un programa que permite la importación de los valores para las propiedades físicas del agua de la Asociación Internacional de las Propiedades del Agua y el Vapor, las cuales se agregan al sistema algebraico computacional MATLAB usando una implementación denominada XSteam (Holmgren, 2006).

I1. Propiedades físicas del agua

%Se definen las propiedades de los componentes constantes

```
T_hot= Celcius_T(T_hot_in);
T_cold= Celcius_T(T_cold_in);

Cp_hot=XSteam('Cp_pT',250,T_hot);
k_hot=XSteam('Tc_pT',250,T_hot);
rho_hot=XSteam('rho_pT',250,T_hot);
ent_hot=XSteam('h_pT',250,T_hot);
v1_hot= XSteam('v_pT',250,T_hot);
u_hot=XSteam('my_pT',250,T_hot);
```

De igual forma, para la implementación del método NTU se importa al sistema algebraico computacional MATLAB un programa elaborado que integra las relaciones para varios tipos de intercambiadores compactos (Ali, 2014).

I1. Método NTU

```
function
[T_hot_out,T_cold_out,NTU,epsilon,Q_max,C_r]=HeatExchanger(m_dot_hot,c_p_hot,T_hot_in,m_dot_cold,c_p_cold,T_cold_in,U,A,HE_Type);

% [T_hot_out,T_cold_out]=HeatExchanger(c_p_hot,m_dot_hot,T_hot_in,c_p_cold,m_dot_cold,T_cold_in,U,A,HE_Type);
% This function calculates the outlet temperatures of a heat exchanger
% using Epsilon-NTU method. This function uses effectiveness.m as a
% function and should have access to that function.
%
% The inputs are as follows:
% Hot Flow: c_p_hot, m_dot_hot, T_hot_in.
```

```

% Cold Flow: c_p_cold, m_dot_cold, T_cold_in.
% Heat exchanger design parameters: U,A, HE_Type.
%
% HE_Type defines the type of heat exchanger: (see reference)
% 'Parallel Flow'
% 'Counter Flow'
% 'One Shell Pass'
% 'N Shell Pass'
% 'Cross Both Unmixed'
% 'Cross Cmax Mixed'
% 'Cross Cmin Mixed'
%
% Reference:
% Frank P. Incropera, Introduction to heat transfer. New York:Wiley, 1985, Section 11.4.
% Programmer: Seyyed Ali Hedayat Mofidi (seyyed4li@yahoo.com)

C_hot = (m_dot_hot/60)*c_p_hot;
C_cold = (m_dot_cold/60)*c_p_cold;
C_min = min(C_hot,C_cold); % finds the flow with lower heat capacity and higher temperature change.
C_max = max(C_hot,C_cold); % finds the flow with higher heat capacity and lower temperature change.
C_r=C_min/C_max;

%To calculate NTU:
NTU = U*A/C_min;

%To calculate the Area

epsilon = effectiveness (NTU,C_r,HE_Type);
Q_max = C_min*(T_hot_in-T_cold_in);
Q = epsilon * Q_max ;
% epsilon=Q/Q_max;
T_hot_out = T_hot_in - Q/C_hot;
T_cold_out = T_cold_in + Q/C_cold;

end

```