



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA

FACULTAD DE INGENIERÍA

MODELADO ORIENTADO AL CONTROL
DE GASIFICADORES

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

INGENIERÍA ELÉCTRICA - CAMPO CONTROL

P R E S E N T A:

ULISES BADILLO HERNÁNDEZ

TUTOR:

DR. LUIS A. ÁLVAREZ-ICAZA LONGORIA

MÉXICO, D.F. 2009

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Jesus Álvarez Calderon
Secretario: Dr. Jaime Alberto Moreno Pérez
Vocal: Dr. Luis Agustín Álvarez-Icaza Longoria
1er. Suplente: Dr. William Vicente Rodríguez
2o. Suplente: Dr. Javier Eduardo Aguillón Martínez

La Tesis se realizó en:
Instituto de Ingeniería-UNAM

TUTOR DE TESIS:

Dr. Luis A. Álvarez-Icaza Longoria

*A mis padres por mostrarme el camino
de la dedicación.*

*A las amigas y amigos que me enseñaron que las dificultades
son oportunidades.*

Agradecimientos

Agradezco el apoyo económico brindado por el CONACYT para la realización de los estudios de maestría.

De igual manera, expreso mi gratitud con la Coordinación de Estudios de Posgrado de la UNAM por el otorgamiento de la beca para la realización de esta tesis.

Índice general

| | |
|--|-----------|
| Índice de figuras | VI |
| Índice de cuadros | VIII |
| 1. Introducción y generalidades del proceso de gasificación | 3 |
| 1.1. Clasificación de los gasificadores. | 7 |
| 1.2. Descripción de los Procesos Fisicoquímicos que ocurren en la Gasificación. | 14 |
| 1.2.1. Calentamiento del sólido y evaporación de la humedad. | 14 |
| 1.2.2. Pirólisis o devolatilización. | 14 |
| 1.2.3. Reacciones de oxidación y reducción de los volátiles y del carbonizado. | 16 |
| 1.3. Problemas generales de afectación al medio ambiente por la generación de energía de combustibles fósiles. | 17 |
| 1.4. Tecnologías actuales de gasificación aplicadas a la generación de energía. | 18 |
| 1.5. Objetivo general. | 20 |
| 1.6. Hipótesis. | 20 |
| 1.7. Motivación. | 20 |
| 1.8. Contribuciones. | 21 |
| 1.9. Organización del trabajo. | 23 |
| 2. Metodologías de modelado de gasificadores. | 26 |
| 2.1. Antecedentes del modelado general de gasificadores. | 27 |
| 2.1.1. Modelo Euleriano para las dos fases. | 28 |
| 2.1.2. Modelo Euleriano para la fase gaseosa y modelo Lagrangiano para el sólido. | 32 |
| 2.1.3. Modelos de la hidrodinámica y cinética química de los gasificadores. | 32 |
| 2.2. Antecedentes del modelado orientado al control. | 35 |
| 2.2.1. Modelo de un gasificador de lecho fijo de dos etapas para carbón mineral. | 35 |
| 2.2.2. Modelado de un gasificador de biomasa para control. | 37 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 2.2.3. | Control de un Sistema Integrado de Gasificación para generación de energía. | 39 |
| 2.2.4. | Modelado y control de gasificadores. | 41 |
| 2.2.5. | Modelado y control de gasificadores basado en sistemas expertos. | 42 |
| 2.2.6. | Estrategias de control industrial aplicadas a gasificadores. | 45 |
| 2.2.7. | Problemas sin resolver en control de gasificadores. | 46 |
| 2.3. | Modelo unidimensional de un gasificador de lecho fijo. | 47 |
| 2.3.1. | Conservación de las especies químicas y de continuidad. | 52 |
| 2.3.2. | Conservación de energía (entalpía). | 54 |
| 2.3.3. | Ecuación de estado termodinámico. | 54 |
| 2.3.4. | Ecuaciones constitutivas de la cinética química. | 54 |
| 2.3.5. | Coefficientes de Transferencia de Masa en la Interfase. | 60 |
| 2.3.6. | Coefficientes de Transferencia de Calor en la Interfase. | 60 |
| 2.3.7. | Propiedades de transporte del sistema. | 61 |
| 2.3.8. | Condiciones de frontera macroscópicas. | 64 |
| 3. | Deducción de un modelo dinámico para propósitos de control. | 66 |
| 3.1. | Simplificación de las ecuaciones diferenciales parciales. | 68 |
| 3.1.1. | Especies químicas de las dos fases. | 69 |
| 3.1.2. | Entalpías (Temperaturas) de las fases. | 70 |
| 3.1.3. | Continuidad del gas (Ecuación de velocidad del gas). | 74 |
| 3.1.4. | Densidad del carbonizado (Ecuación de la velocidad del sólido). | 75 |
| 3.2. | Semidiscretización con diferencias finitas. | 76 |
| 3.3. | Semidiscretización por medio de volumen finito. | 80 |
| 3.3.1. | Continuidad del gas (Ecuación de velocidad del gas). | 83 |
| 3.3.2. | Densidad del carbonizado (Ecuación del cambio de volumen del sólido y gas). | 83 |
| 3.3.3. | Especies de la fase sólida. | 85 |
| 3.3.4. | Especies de la fase gaseosa. | 86 |
| 3.3.5. | Temperatura de la fase gaseosa. | 87 |
| 3.3.6. | Temperatura de la fase sólida. | 89 |
| 4. | Análisis de resultados de simulación. | 91 |
| 4.1. | Simulaciones de estado en equilibrio (condiciones operacionales). | 92 |
| 5. | Conclusiones | 113 |
| 5.1. | Trabajo futuro. | 116 |
| A. | Conceptos de Termodinámica | 118 |

| | |
|--|------------|
| B. Modelado de fenómenos de transporte. | 124 |
| C. Modelado de fenómenos de transporte de fluidos en una fase. | 145 |
| D. Modelado de fenómenos de transporte en sistema de dos fases. | 148 |
| D.1. Promediado de las ecuaciones locales instantáneas de conservación. | 152 |
| E. Ecuaciones de conservación macroscópicas fundamentales. | 161 |
| E.1. Conservación de momento lineal | 161 |
| E.2. Conservación de masa total | 162 |
| E.3. Conservación de las especies químicas. | 163 |
| E.4. Conservación de energía del sistema. | 168 |
| E.5. Ecuaciones de conservación de las propiedades fundamentales de transporte en una dimensión. | 180 |
| F. Tabla de parámetros de cinética química, entalpías de reacción, composición de hidrocarburos y propiedades de transporte constantes. | 183 |

Índice de figuras

| | | |
|------|---|----|
| 1.1. | Velocidades de transición del régimen de fluidización rápida. | 10 |
| 1.2. | Regímenes Hidrodinámicos de Operación en Gasificadores. | 11 |
| 1.3. | Diferentes lechos sólido-gas formados como consecuencia del régimen hidrodinámico de operación: a) Lecho fijo de partículas con flujo de gas. b) Lecho fluidizado burbujeante. c) Lecho fluidizado turbulento. d) Lecho de transporte | 12 |
| 1.4. | Esquema de modelado para diseño de controladores de un tipo de gasificadores. La sección encerrada en las líneas punteadas abarca los pasos de la metodología que son abordados en este trabajo. | 22 |
| 2.1. | Modelado de flujos separados. | 30 |
| 2.2. | Modelado de mezcla (drift-flux model). | 31 |
| 2.3. | Vista frontal de un gasificador de lecho fijo con flujo descendente de biomasa y aire. | 48 |
| 2.4. | Esquema del gasificador de lecho fijo y flujo descendente de biomasa. | 50 |
| 3.1. | Reactor discretizado espacialmente en volúmenes de control con malla estructurada. | 81 |
| 3.2. | Volumen de control i con variables de interconexión con los volúmenes de control contiguos. | 82 |
| 4.1. | Perfil espacial de la temperatura del gas y de la fase sólida en estado de operación de referencia. | 93 |
| 4.2. | Perfil espacial de las fracciones másicas de las especies químicas del gas en estado de operación de referencia. | 94 |
| 4.3. | Perfil espacial de las densidades aparentes(masa de la especie/volumen ocupado por ambas fases) de las componentes de la fase sólida en estado de operación de referencia. | 95 |
| 4.4. | Perfil espacial de las velocidades de las fases en estado de operación de referencia. | 95 |
| 4.5. | Perfiles temporal(arriba) y espacial(abajo) de la temperatura del gas. | 96 |
| 4.6. | Perfiles temporal(arriba) y espacial(abajo) de la velocidad de la partícula de carbonizado. | 97 |

| | |
|--|-----|
| 4.7. Perfiles temporal(arriba) y espacial(abajo) de la velocidad del gas bajo el esquema de discretización propuesto. | 98 |
| 4.8. Perfiles espaciales de las concentraciones de H_2 y H_2O en el estado en equilibrio y operación correspondientes a 3 mallas espaciales de discretización. | 101 |
| 4.9. Perfiles espaciales de las concentraciones de CO y CO_2 en el estado en equilibrio y operación obtenidos con las 3 mallas espaciales de discretización propuestas. | 102 |
| 4.10. Perfiles espaciales de las concentraciones de T (Alquitranes) y CH_4 en el estado en equilibrio y operación correspondientes a las 3 mallas espaciales de discretización. | 103 |
| 4.11. Perfiles espaciales de las densidades de biomasa cruda y biomasa carbonizada en el estado en equilibrio y operación utilizando distintas mallas de discretización espacial. | 104 |
| 4.12. Perfiles espaciales de la temperatura del gas y del combustible sólido en el estado en equilibrio y operación utilizando distintas mallas de discretización espacial. | 105 |
| 4.13. Perfiles espaciales de la velocidad de gas y de la partícula de carbonizado en el estado en equilibrio y operación utilizando distintas mallas de discretización espacial. | 106 |
| 4.14. Perfil espacial de los frentes de reacción de los distintos procesos fisicoquímicos en estado en equilibrio y operación. | 107 |
| 4.15. Perfil espacial de las propiedades de conversión termoquímica, número de densidad y tamaño de la partícula en el estado en equilibrio y operación. | 108 |
| 4.16. Perfil espacial de los flujos volumétricos bajo condiciones actuales y condiciones normalizadas ($T_g = 273K$ y $P = 1atm$) resultantes de la simulación de dos modelos: A) El modelo dinámico propuesto con una malla exponencial de 40 nodos, B) El modelo resultante al despreciar las reacciones de combustión de alquitranes y la gasificación por hidrógeno: $Rc1$ y $Rg2$ en el modelo de A). | 109 |
| 4.17. Perfil espacial de los flujos másicos de las dos fases y el flujo total en el estado de equilibrio con el modelo propuesto (EXP 40) y el estado de equilibrio de referencia (REF 107). | 110 |
| 4.18. Perfil espacial de los flujos volumétricos actuales de las dos fases en el estado de equilibrio. | 112 |
| D.1. Metodología de modelado de sistema bifásico. | 148 |
| D.2. Volumen de control fijo de un sistema de dos fases separadas. | 149 |

Índice de cuadros

| | | |
|------|---|-----|
| 1.1. | Tabla comparativa de las características de los distintos tipos de gasificadores de acuerdo al modo de contacto entre el sólido y el gas. . . . | 13 |
| 1.2. | Tabla comparativa de las emisiones contaminantes generadas en las plantas de generación de energía a partir de combustibles fósiles. . . . | 24 |
| 1.3. | Tabla de fuentes de las especies químicas contaminantes presentes en los gasificadores. | 25 |
| 2.1. | Niveles de complejidad en los modelos de gasificadores | 27 |
| 2.2. | Condiciones de frontera macroscópicas del gasificador. | 65 |
| A.1. | Propiedades fundamentales termodinámicas de los sistemas. | 120 |
| A.2. | Propiedades derivadas termodinámicas de los sistemas. | 121 |
| A.3. | Ecuaciones del trabajo para distintos procesos termodinámicos. . . . | 122 |
| A.4. | Ecuaciones de calor para distintos procesos termodinámicos. | 123 |
| B.1. | Razones adimensionales de fenómenos de transporte de difusión. . . . | 130 |
| B.2. | Tipos de Velocidades Características para un sistema monofásico. . . | 131 |
| B.3. | Densidades de flujo totales de los diferentes fenómenos de transporte. . | 133 |
| B.4. | Relaciones de las densidades de flujo de masa moleculares y advectivas para distintas velocidades características. | 134 |
| B.5. | Densidades de flujo entrante/saliente de interfase. | 135 |
| B.6. | Razones adimensionales de Transporte de Interfase | 136 |
| B.7. | Escalas de tiempo para los diferentes tipos y formas de transporte. . . | 137 |
| F.1. | Tabla de parámetros de cinética química y entalpías de reacción. . . . | 184 |
| F.2. | Composición del carbonizado, la biomasa, los alquitranes, el aire y propiedades de transporte constantes. | 185 |

Resumen

En el presente trabajo se propone una metodología de modelado empleada en la deducción de un modelo dinámico de dimensión finita de un gasificador de lecho fijo concurrente de biomasa que sirva como base para diseño de esquemas de control de las dos variables características de este tipo de reactores: la temperatura, composición y valor calórico del gas de síntesis con el objetivo de optimizar el desempeño y garantizar la seguridad del proceso termoquímico ante cambios de condiciones de operación. La metodología de modelado del fenómeno de gasificación considera un proceso de dos fases(sólido-gas) unidimensional con ayuda de un enfoque Euleriano-Euleriano suponiendo que ambas fases son continuas. Se plantean las ecuaciones de conservación fundamentales de masa, energía y de las especies químicas para cada fase de manera independiente y se incluye el intercambio de masa entre las fases por medio de las relaciones constitutivas de los procesos de calentamiento y secado, pirólisis o devolatilización, reacciones heterogéneas de gasificación y de combustión. Adicionalmente, se incorpora un término de intercambio de calor convectivo entre las fases a fin de modelar la tendencia del sistema al equilibrio térmico observado experimentalmente. Se omite la dinámica de la velocidad de ambas fases por considerarla muy rápida respecto a las demás variables. Posteriormente, se realiza una deducción de dos modelos dinámicos de alto orden que aproximen el sistema dinámico de dimensión infinita formado por las ecuaciones de balances de las variables de temperatura, masa y velocidad de las fases empleando dos métodos de discretización: diferencias finitas y volumen finito. Finalmente, se realiza una búsqueda de una malla espacial suficientemente pequeña y que sea capaz de reproducir los aspectos físicos esenciales del sistema dinámico original de dimensión infinita, a fin de reducir el orden del modelo dinámico deducido para propósitos de control. Se incluyen simulaciones del modelo obtenido, donde se observa que aproximan de manera adecuada los resultados obtenidos con modelos dinámicos continuos(con parámetros distribuidos espacialmente) reportados en la literatura.

Capítulo 1

Introducción y generalidades del proceso de gasificación

La gasificación es un conjunto de procesos en los que una fuente de carbono sólida o líquida reacciona con oxígeno y vapor de agua produciendo un gas de síntesis compuesto en su mayoría por monóxido de carbono, dióxido de carbono, vapor de agua, metano e hidrógeno que es empleado en diversas aplicaciones: generación de energía eléctrica, de vapor de agua, como materia prima para la industria química, petroquímica y de refinación. Al complementar la definición de Basu (2006) con la provista por Ochoa (2001) un gasificador es definido de la siguiente manera:

Un gasificador es un reactor de conversión termoquímica donde un combustible sólido/líquido reacciona con un agente oxidante/gasificante produciendo un combustible gaseoso con una composición simple (mezcla de los gases H_2 , CO y CO_2 principalmente), un valor calórico utilizable y de fácil manejo conocido como gas de síntesis.

Reed y Das (1988) sitúan los orígenes del proceso de gasificación en Francia e Inglaterra en el siglo XIX donde se empleaba para la manufactura de un gas combustible cuyo uso era doméstico (iluminación pública y cocina). Durante la Primera Guerra Mundial su uso se extendió en la fabricación de motores alimentados por biomasa o carbón para vehículos automotores, barcos, trenes y generadores de energía eléctrica de pequeña escala. Sin embargo, la llegada de combustibles fósiles relativamente baratos y de “quemado” fácil como la gasolina desplazaron a los gasificadores de la industria energética. En el inicio de la Segunda Guerra Mundial surgió un interés por formas alternativas de producir combustibles, retomando el uso de gasificadores en la industria automotriz. Un caso destacable de este hecho surgió en Suecia, donde en 1943 alrededor del 90 % de los vehículos contaban con un motor basado en gasificador. En el periodo de la posguerra, la baja en los precios de la gasolina motivo el abandono del desarrollo de tecnologías de gasificación por parte de la industria automotriz.

No obstante, debido al agotamiento de los combustibles y a la alza en los precios del petróleo, las tecnologías de gasificación han sido redescubiertas recientemente como una fuente de energía alternativa que ofrece varias ventajas sobre la combustión o quemado directo de combustibles fósiles como la gasolina y el carbón. De manera que el proceso de gasificación resulta atractivo debido a que es posible utilizar materiales de escaso valor comercial para generar energía eléctrica con alta eficiencia y baja producción de gases de efecto invernadero a un costo capital relativamente bajo. Cada una de tales ventajas es explicada y justificada a continuación:

Flexibilidad en los combustibles sólidos utilizados en el gasificador. El proceso general de gasificación ofrece la posibilidad de utilizar una gran variedad de residuos sólidos biomásicos: desechos de la industria maderera, bosques naturales, subproductos agrícolas, agroindustriales y desechos sólidos municipales, así como residuos provenientes de la industria de refinación y destilación del petróleo y del carbón mineral conocidos en su conjunto como **coque**. En general, se clasifican los tipos de combustibles citados en la literatura en dos grupos:

1. **Biomasa.** Di Blasi (2008) la define como cualquier combustible sólido que tenga origen vegetal. Desde el punto de vista de la química, es todo material compuesto por una mezcla de material orgánico: hemicelulosa, celulosa, lignina y extractos diversos, y material inorgánico: una mezcla de potasio, silicio, sodio, calcio, fósforo y magnesio denominada genéricamente en la literatura como cenizas (desde 1 % en madera hasta 25 % en residuos agrícolas) con proporción (composición) y estructura química afectadas por la variedad. El más representativo de este tipo de fuente de energía es la madera. Su relativamente bajo contenido de carbono (40 % – 50 % de biomasa seca y sin cenizas) y su alto contenido de volátiles lo hacen un combustible con bajo poder calórico sin embargo, ofrece una ventaja significativa sobre el carbón mineral: su contenido de azufre y nitrógeno es bajo. También está caracterizada por la alta anisotropía de sus propiedades físicas debido a su complejidad estructural.
2. **Carbón mineral.** Higman y van der Burgt (2008) Es un combustible fósil formado a partir de restos de plantas (biomasa) preservados por el agua y el fango, de la oxidación y biodegradación, y sometidos a presiones y temperaturas altas a lo largo del tiempo. Análogamente a la biomasa, su composición y estructura varían de acuerdo a la edad del carbón (roca lignita, sub-bituminosa, bituminosa, antracita y grafito).
3. **Coque de petróleo y de carbón mineral.** Caracterizados por un alto contenido de azufre, nitrógeno y materiales pesados, un bajo valor comercial y por su toxicidad para el medio ambiente. Ochoa (2001) afirma que este último constituye un problema fundamental en la industria de refinación mexicana debido al incremento paulatino en su producción como consecuencia de un aumento

en el peso molecular de los crudos de petróleo por la naturaleza de sus fuentes y a que actualmente no se aprovecha su potencial energético completamente.

Bajas emisiones de gases de efecto invernadero.

Según Beér (2007) actualmente se ha favorecido el desarrollo de tecnologías de generación de energía que cumplan con las fuertes restricciones impuestas a las emisiones de gases de impacto ambiental por parte de organismos internacionales regulatorios. En este sentido, los gasificadores incorporan reacciones químicas o procedimientos físicos de secuestro y/o separación de Dióxido de Carbono(CO_2), Óxidos de Azufre(SO_x) y Óxidos de Nitrogeno(NO_x) que en su conjunto son denotados como procesos de limpieza del gas de síntesis. Cabe destacar que una de las principales reacciones químicas que se llevan a cabo en cualquier gasificador es la separación de CO_2 por medio de vapor de agua:



Los gasificadores de lecho fluidizado son capaces de absorber el dióxido de azufre dentro del reactor al agregar un compuesto absorbente al flujo másico entrante de combustible sólido: piedra caliza (hasta un 90 % del óxido de azufre (SO_x) es capturado según Basu (2006)).

En cuanto a las emisiones de óxidos de nitrógeno, se ha observado experimentalmente que son muy bajas: 36–145 *ppm* de NO_x y 40–70 *ppm* de N_2O en gasificadores de lecho fluidizado circulante según resultados reportados en Beér (2007).

Proceso de Alta eficiencia energética.

En Higman y van der Burgt (2008) se analizan las entalpías de reacción de los procesos heterogéneos que se llevan a cabo en el gasificador y se concluye que sólo es necesario utilizar el 28 % del valor calórico del carbón puro para convertir el carbono sólido en gas CO , por lo que el 72 % del valor calórico se conserva y si se agrega el valor calórico de otros productos en el gas de síntesis como el hidrógeno se pueden obtener eficiencias térmicas del orden del 88 %. La eficiencia térmica está definida como la cantidad de energía térmica del gas de síntesis sobre la cantidad de energía térmica del combustible de alimentación del gasificador (biomasa o carbón). En términos generales dicha eficiencia se define en función de dos medidas de energía calórica definidas en Reed y Das (1988):

1. Valor Calórico más Alto (HHV por sus siglas en inglés: Higher Heating Value). Definido como la cantidad de calor liberado por la reacción de oxidación del combustible dentro de un calorímetro cuando los productos de la combustión regresan a la temperatura inicial de 25 °C. A este Valor Calórico también se le conoce como Calor de Formación de los productos de combustión a temperatura estándar (25 °C). Sus unidades en el Sistema Internacional son kJ/kg.

Esta medida de eficiencia energética es usada cuando se acopla el gasificador a un motor de combustión interna para generación de energía eléctrica o mecánica. Se alcanza una eficiencia en gasificadores actuales de 85 % en este tipo de medición.

2. Valor Calórico más Bajo (LHV por sus siglas en inglés: Lower Heating Value). Es la cantidad de calor liberado por la reacción de oxidación del combustible dentro de un calorímetro cuando los productos de la combustión se mantienen a una temperatura de 150 °C. Es decir, toma en cuenta el calor latente de evaporación del agua principalmente, mientras que el valor calórico HHV involucra adicionalmente: el calor sensible liberado al disminuir la temperatura desde los 150 °C hasta los 100 °C, el calor latente de condensación del agua a los 100 °C y el calor sensible producido al disminuir la temperatura de 100 a 25 °C. En gasificadores de lecho fluidizado circulante se puede alcanzar eficiencias en el rango de 97.5 a 99.5 %.

En términos de generación de potencia eléctrica se establece el concepto de eficiencia de conversión energética o eficiencia de generación eléctrica:

$$\eta = \frac{E_{\text{eléctrica}}}{E_{\text{térmica}}} * 100 \quad (1.2)$$

donde la $E_{\text{eléctrica}}$ es la cantidad de energía eléctrica producida por el proceso y $E_{\text{térmica}}$ es la cantidad de energía térmica contenida en el combustible sólido alimentado en el gasificador. Es posible definir una forma alternativa de esta eficiencia basada en la tasa de calor (Heat Rate), la cantidad de masa de combustible necesaria para producir 1 kWh de electricidad:

$$\eta = \frac{3600}{HR} \frac{kJ/kWh}{kJ/kWh} * 100 \quad (1.3)$$

Se han logrado eficiencias de generación eléctrica de 50 % en plantas de gasificación integrada con ciclo combinado (IGCC) de gran escala.

Generación de energía a bajo costo.

En un estudio comparativo de las tecnologías de generación de electricidad de alta eficiencia y de bajo impacto ambiental actuales (bajas emisiones de Dióxido de Carbono (CO_2), Óxidos de Azufre (SO_x) y Óxidos de Nitrogeno (NO_x)) realizado por Beér (2007), se concluye lo siguiente:

- El incremento de la eficiencia de generación es el método de menor costo para disminuir las emisiones de CO_2 , Óxidos de Azufre (SO_x) y Óxidos de Nitrogeno (NO_x).

- Las plantas de generación de Ciclo Combinado con Gas natural poseen la mejor eficiencia(hasta de 60 %), el menor impacto ambiental y el menor costo capital. Sin embargo, el precio y disponibilidad del gas natural es muy fluctuante por lo que las tecnologías avanzadas de generación basadas en carbón constituyen una alternativa fehaciente. En este contexto resulta indispensable agregar que el costo capital total de las plantas de generación de energía basadas en gasificación no resulta competitivo en comparación con los costos de sistemas de generación basados en la combustión de carbón pulverizado. A pesar de este hecho el IGCC ofrece una ventaja importante: el proceso favorece la captura y el secuestro del CO_2 ya que es posible separarlo de un volumen relativamente pequeño del gas de síntesis a alta presión, reduciendo significativamente el costo de separación de CO_2 .

1.1. Clasificación de los gasificadores.

Existen diversos criterios de clasificación para un gasificador:

1. *Fuente de energía térmica del proceso de gasificación (Basu 2006).*
 - Gasificador Directo. La fuente de energía térmica principal es el calor producido en la oxidación parcial del combustible sólido.
 - Gasificador Indirecto. La energía calórica es proporcionada por una fuente externa como puede ser una fase o medio inerte calentado por la combustión de carbonizado producida en un gasificador de biomasa independiente (funcionando como intercambiador de calor).
2. *Régimen termodinámico de operación (Basu 2006).* Basado en el punto crítico de operación definido como el valor de la temperatura y presión cuando un líquido tiene la misma densidad que su fase gaseosa correspondiente. Es decir, las condiciones de presión y temperatura bajo las cuales un líquido y un gas comparten las misma propiedad física de densidad.
 - Gasificador Subcrítico. Las condiciones de operación (presión y temperatura) del gasificador se encuentra abajo del punto crítico del agente gasificante dominante: vapor de agua (Presión de 220.9 bar y Temperatura de $375.4^{\circ}C$).
 - Gasificador Supercrítico. El punto de operación (presión y temperatura) del gasificador se encuentra por encima del punto crítico (Presión de 220.9bar).

3. *Movimiento relativo de los gases y el combustible sólido (Ochoa 2001) .*

- Flujos paralelos (downdraft). La partícula (fase sólida) y los gases se mueven en la misma dirección.
- Flujos contracorriente (updraft). Los gases se hacen circular hacia arriba mientras que los sólidos se mueven de arriba hacia abajo dentro del gasificador.
- Flujo cruzado (crossflow). Los gases generados se mueven de manera transversal con relación al combustible.

4. *Tipo de comburente utilizado (Ochoa 2001).*

- Aire. Cuando el medio de gasificación y reactivo oxidante es el aire. Este tipo de gasificación produce un gas de síntesis de bajo valor calórico (con un LHV de 3 a 6 MJ/m^3) debido al alto contenido de disolventes como el nitrógeno en el aire (alrededor del 50 %).
- Oxígeno. El reactivo oxidante y medio de gasificación es oxígeno puro por lo que el gas de síntesis producido posee un mayor valor calórico comparado con el gasificador de aire (con un LHV de 10 a 12 MJ/m^3).
- Aire/Vapor de agua y Oxígeno/Vapor de Agua. En estos dos tipos de gasificador se inyecta vapor de agua de manera adicional con el objetivo de regular la velocidad de reacción de oxidación (aumentar la reactividad cuando los combustibles entrantes al gasificador tienen un bajo contenido de oxígeno).

5. *Régimen hidrodinámico de operación (Basu 2006).* Se refiere al movimiento del sólido fluidizado en conjunto con la fase gaseosa formando un "lecho". Existen dos etapas o categorías de los regímenes de movimiento del lecho sólido-gas:

- Etapa cautiva. Se caracterizan porque no existe una migración a gran escala de partículas con el flujo de gas fuera del gasificador. Los regímenes pertenecientes a esta categoría son: lecho fijo o móvil, lecho fluidizado burbujeante y lecho turbulento.
 - a) Lecho fijo o empaquetado. Las partículas se encuentran en un estado estacionario sobre una rejilla perforada a través de la cual los gases fluyen ejerciendo una fuerza de arrastre sobre la fase sólida y produciendo un caída de presión cambiante a lo largo del lecho. Existe una variante de este régimen que se conoce como lecho empaquetado móvil en el que los sólidos se mueven con respecto a los muros del gasificador. Se define la velocidad superficial del gas como la tasa de cambio temporal del flujo de gas por unidad de área o sección transversal del lecho.

b) Lecho fluidizado burbujeante. Cuando se incrementa la razón de cambio del flujo del gas (velocidad superficial) en el lecho fijo la caída de presión aumenta hasta que la velocidad superficial del gas alcanza un valor crítico conocido como **velocidad mínima de fluidización** V_{mf} y la fuerza de arrastre del gas es igual al peso de las partículas menos la fuerza suspendiendo las partículas en un estado incipiente de fluidización. La fluidización es la operación o proceso que transforma sólidos finos a un estado físico muy parecido al de un fluido por medio del contacto de un gas o un líquido. En un lecho fluidizado, la fuerza gravitacional sobre las partículas fluidizadas es vencida por la fuerza de arrastre del gas ejercida hacia arriba, manteniendo así una condición semisuspendida. Las propiedades físicas que despliega un lecho fluidizado son:

- La presión hidrostática a cualquier altura es aproximadamente igual al peso de los sólidos por unidad de área transversal.
- Un objeto más denso que el lecho fluidizado se hundirá.
- Los sólidos del lecho pueden ser drenados como un líquido.
- El lecho fluidizado toma la forma del recipiente que lo contiene.
- Mantiene una temperatura aproximadamente uniforme cuando es calentado.

Al elevar la velocidad superficial del gas por encima de la velocidad mínima de fluidización hasta un punto conocido como **velocidad mínima de burbujeo** V_{mb} el exceso de gas en la suspensión del sólido genera burbujas.

c) Lecho turbulento. Cuando la velocidad superficial del gas a través del lecho fluidizado burbujeante es incrementada por arriba de la velocidad mínima de burbujeo, el lecho se expande debido al aumento de fracción de burbujas en la fase emulsionante. La fase burbujeante pierde su identidad a causa de la rápida coalescencia y consecuente ruptura masiva de burbujas y se presenta la fase turbulenta en la que el lecho muestra una superficie difusa. Esta fase hidrodinámica se caracteriza por tener fluctuaciones rápidas y violentas en la caída de presión a través del lecho, así como en la velocidad del gas.

- Etapa de transporte. Existe migración de gran cantidad de partículas fuera del gasificador debido a la acción de la fuerza de arrastre del flujo de gas saliente. El lecho fluidizado rápido y el transporte neumático o de flujo por arrastre son regímenes integrantes de esta categoría.

a) Lecho fluidizado rápido. Es una suspensión sólido-gas de alta velocidad mantenido con una velocidad del gas fluidizante superior a la velocidad terminal de las partículas individuales. En este estado hidrodinámico

las partículas tienen una tasa de reflujo hacia la base del reactor que garantiza un mínimo nivel de uniformidad espacial de la temperatura en el gasificador. Este régimen hidrodinámico se caracteriza por la formación de aglomerados de partículas que circulan a lo largo de la suspensión, una diferencia grande entre las velocidades de la partícula y del gas y un alto nivel de mezclado promoviendo un buen transporte de calor y masa. La fuerza de arrastre es producida por la diferencia entre la velocidad de la partícula V_s y la velocidad superficial del gas V que se opone a la fuerza gravitatoria. La velocidad relativa límite $V - V_s$ cuando la velocidad del gas es cero se conoce como velocidad terminal. Por tanto, la velocidad terminal es la velocidad de la partícula en estado estacionario alcanzada cuando está cayendo libremente por la acción gravitatoria en un medio infinito y estacionario. En la

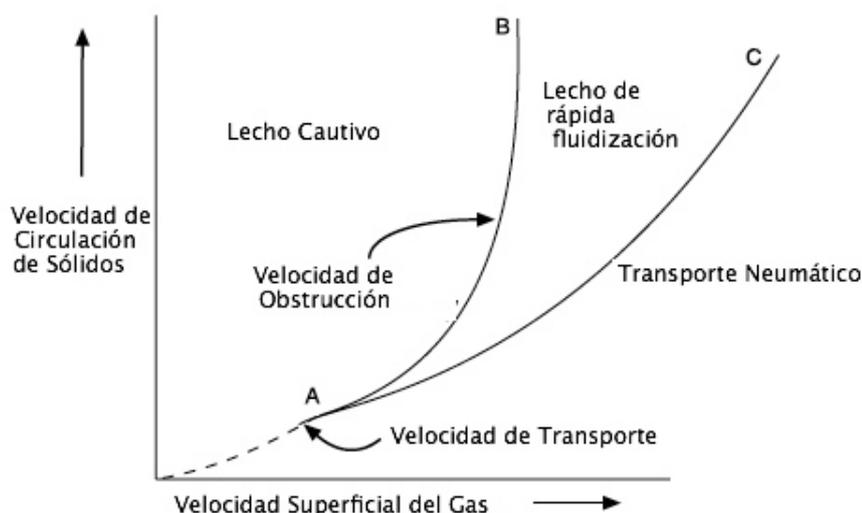


Figura 1.1: Velocidades de transición del régimen de fluidización rápida.

figura 1.1 se muestran dos velocidades de transición para el régimen de fluidizado rápido: la velocidad de obstrucción (choking velocity) y la velocidad de transporte (transport velocity). La velocidad del gas que determina la transición entre una fase cautiva como la de lecho turbulento y la fase de fluidización rápida es la **velocidad de obstrucción**. Esta condición se presenta cuando la cantidad de sólidos aglomerados aumenta, acumulándose en la columna y provocando una obstrucción del flujo del gas que se ve reflejado en un incremento abrupto en la presión. La velocidad correspondiente a la caída de presión mínima en el lecho sólido-gas para una tasa de circulación de los sólidos (velocidad

de la partícula) dada es denotada como *velocidad de transporte*. Esta velocidad constituye un punto de transición entre el régimen de transporte neumático y el régimen de fluidización rápida.

- b) Flujo por arrastre. Es el régimen hidrodinámico de mayor velocidad superficial del gas, menor tamaño de partícula promedio (combustible sólido en polvo fino) y por lo tanto con el tiempo de residencia de la partícula más corto. Este tipo de gasificadores se caracterizan por la fuerte demanda o consumo del reactivo oxidante, altas temperaturas de operación (en el intervalo de fusión de la ceniza) y por la producción de un gas de síntesis de alta calidad: con baja concentración de metano, libre de alquitrán y un calor sensible elevado. Además, éstos reactores logran una alta eficiencia térmica (hasta del 99 %).

En la figura 1.2 se muestra una gráfica de las velocidades media del gas y del sólido, así como, la ubicación de los flujos entrantes y salientes de la fase sólida y la fase gaseosa para los principales regímenes hidrodinámicos presentes en cada tipo de gasificador. El lecho sólido-gas se manifiesta de formas diferentes de acuerdo a

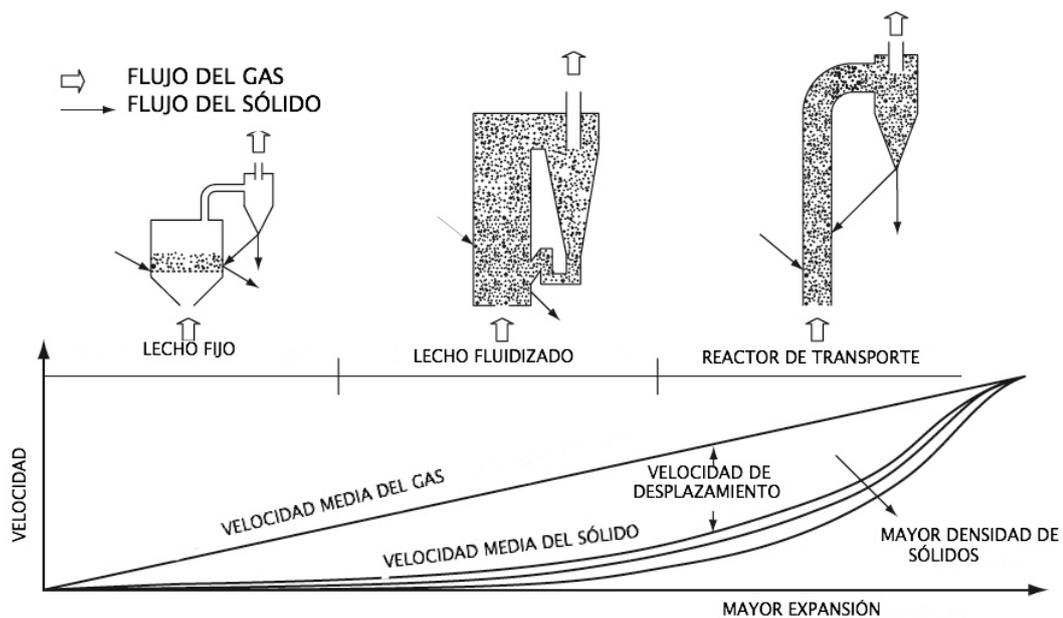


Figura 1.2: Regímenes Hidrodinámicos de Operación en Gasificadores.

la fase hidrodinámica en un reactor de columna: a) Formación de un lecho fijo de partículas a través del cual fluye gas. b) Un lecho fluidizado burbujeante donde la fase gaseosa circula por medio de las burbujas. c) Un lecho fluidizado turbulento.

d) Un lecho de transporte o de flujo de arrastre. El criterio de clasificación principal

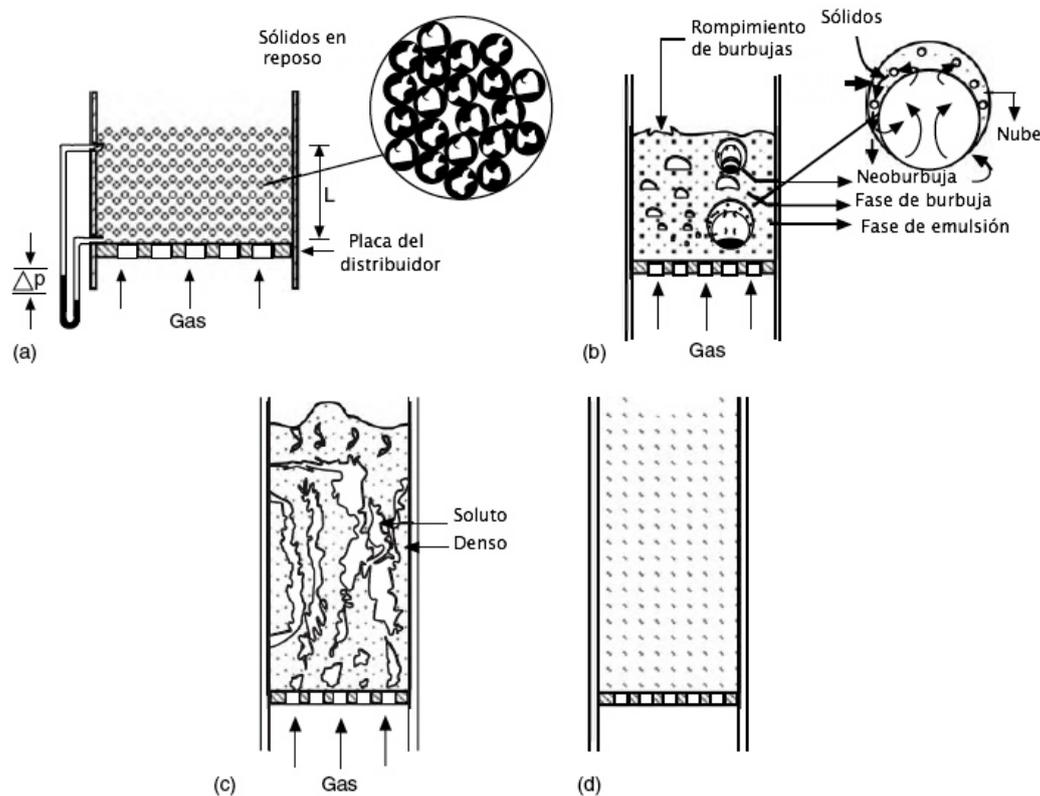


Figura 1.3: Diferentes lechos sólido-gas formados como consecuencia del régimen hidrodinámico de operación: a) Lecho fijo de partículas con flujo de gas. b) Lecho fluidizado burbujeante. c) Lecho fluidizado turbulento. d) Lecho de transporte

de gasificadores encontrado en la literatura se basa en la forma en la que están en contacto la fase sólida y la fase gaseosa de acuerdo a la teoría de reactores químicos (Levenspiel 1999). De esta manera, todos los gasificadores empleados para generación de energía pertenecen a una las 3 clases que aparecen en el cuadro 1.1.

***Razón de apagado (Turndown ratio).** Es la razón del calor máximo (gas de síntesis con la máxima energía térmica) entre el calor mínimo (gas de síntesis con la mínima energía térmica) entregado por el gasificador antes de que sea apagado (y/o se aleje de un punto de operación termodinámico deseable de acuerdo a la aplicación). Está estrechamente relacionado con la capacidad de la fuente de energía calórica (gasificador) para operar en un rango de variación amplio de demandas de energía (consumo de carga variable) de manera eficiente.

Cuadro 1.1: Tabla comparativa de las características de los distintos tipos de gasificadores de acuerdo al modo de contacto entre el sólido y el gas.

| Parámetros. | Lecho Fijo/Móvil. | Lecho Fluidizado. | Lecho de flujo de arrastre. |
|---|---|--|-----------------------------------|
| Tamaño de la partícula entrante de combustible. | $< 51mm$ | $< 6mm$ | $< 0.15mm$ |
| Tolerancia a las partículas finas. | Limitada. | Buena. | Excelente. |
| Tolerancia a las partículas gruesas. | Muy buena. | Buena. | Pobre. |
| Temperatura de salida del gas de síntesis. | $450 - 650^{\circ}C$ | $800 - 1000^{\circ}C$ | $> 1260^{\circ}C$ |
| Velocidad superficial. | $0.2m/s$ (Incinerador) | $1 - 2m/s$ (Burbujeante) y $10 - 30m/s$ (Circulante) | $27 - 45m/s$ |
| Demanda de agente oxidante. | Baja. | Moderada. | Alta. |
| Temperatura de combustión. | $1090^{\circ}C$ | $800 - 1000^{\circ}C$ | $> 1990^{\circ}C$ |
| Demanda de vapor de agua. | Alta. | Moderada. | Baja. |
| Eficiencia del gas frío. | 80 % | 89.2 % | 80 % |
| Escala de producción de energía. | Capacidad pequeña y mediana. | Capacidad mediana. | Gran Escala. |
| Subtipos de gasificadores. | Descendente, Ascendente y Cruzado. | Burbujeante y Circulante. | |
| Valor calórico. | Bajo valor calórico. | Alto valor calórico. | Valor calórico alto. |
| Razón de apagado*. | 4 : 1 | 3 : 1 | 3 : 1 |
| Contenido de alquitranes en el gas de síntesis. | Muy alto en gasificador ascendente y muy bajo en gasificador descendente. | Bajo. | Bajo. |
| Velocidad de encendido. | Muy Lenta. | Rápida. | Muy Rápida. |
| Capacidad de control. | Moderada | Alta. | Alta. |
| Problemas específicos asociados. | Producción alta de alquitranes y bajo desempeño con partículas finas. | Conversión de carbón baja. | Enfriamiento del gas de síntesis. |
| Emisión de óxido nítrico <i>NO</i> | $400 - 600ppm$ | $50 - 200ppm$ | $400 - 600ppm$ |

1.2. Descripción de los Procesos Fisicoquímicos que ocurren en la Gasificación.

En todo gasificador se suscita una secuencia de eventos a diferentes temperaturas que realizan la conversión termoquímica del combustible sólido en un combustible gaseoso conocido como gas de síntesis. Tales eventos son de naturaleza física y/o química y se pueden agrupar en 3 procesos principales:

1.2.1. Calentamiento del sólido y evaporación de la humedad.

El combustible sólido introducido en el gasificador es secado y calentado por medio de la corriente de aire convectiva precalentada a una temperatura por arriba del punto de evaporación del agua (en el rango de los $363K - 453K$ ha probado ser eficiente debido al corto tiempo de secado según Di Blasi (1998)). A la salida de este proceso la mayoría de la humedad ha sido evaporada y separada del combustible cuya temperatura ha sido elevada a una cercana a la de la pirólisis. Se suele agregar una corriente de vapor de agua a la corriente de aire para regular la temperatura en las zonas de oxidación (Rogel 2007). El rango de temperaturas que se presentan en esta fase es: $373K - 573K$.

Problemas asociados a la cantidad de humedad presente en el combustible.

1. Reduce la calidad del gas de salida (Reed y Das (1988)).
2. Disminuye la eficiencia del gasificador ya que es necesario invertir 2300 kJ/kg para vaporizar el agua y 1500 kJ/kg para calentarlo a $700^\circ C$ del total de energía que provee el reactor (Reed y Das (1988)).
3. Retarda los procesos de devolatilización y oxidación del combustible (Di Blasi (1998)).

1.2.2. Pirólisis o devolatilización.

La pirólisis consiste en la degradación térmica de un sólido en la ausencia de agentes oxidantes produciendo una cantidad enorme de compuestos químicos (Di Blasi (2008)). Es conocida como también como **gasificación parcial** debido a las especies de fase gaseosa en las que es descompuesto el sólido (Basu 2006). Sin embargo, en aplicaciones de la ingeniería dichos productos de la pirólisis son agrupados en tres sustancias:

1. **Gases permanentes o volátiles.** Son gases simples: CO_2 , CO , CH_4 y cantidades pequeñas de hidrocarburos.

2. **Líquidos o gases pirolíticos (bio-aceite o alquitranes).** Su composición está determinada por la temperatura a la que son sometidos y por el tiempo de residencia en los ambientes de reacciones exotérmicas. Tienen un alto contenido de agua proveniente de la humedad del combustible y de las reacciones de descomposición.
3. **Carbonizado.** Es un hidrocarburo de fase sólida que es modelado de manera diversa en la literatura.

Di Blasi (2008) afirma que en la literatura ingenieril se suele simplificar la compleja red de reacciones de la pirólisis biomásica en dos reacciones químicas secuenciales:

1. **Pirólisis del combustible sólido (pirólisis primaria).** Es la descomposición térmica en volátiles primarios, carbonizado y alquitranes que ocurre a temperaturas de $673K - 773K$.
2. **Descomposición térmica de los alquitranes (pirólisis secundaria)** en el rango de temperaturas $773K - 1123K$.

Las condiciones de operación que favorecen la formación de uno de los tres grupos de productos del proceso son la temperatura, la presión y la velocidad de calentamiento:

- Si se desea producir **alquitranes** en mayor cantidad respecto al carbonizado y a los volátiles entonces las condiciones deben ser:
 1. Rápidas velocidades de calentamiento y de transferencia de calor en la zona reactiva.
 2. Temperatura de pirólisis primaria de alrededor $770K$ y temperatura de la fase de vapor de $670K - 730K$
 3. Tiempos de residencia cortos de los productos gaseosos.
 4. Enfriamiento rápido de los productos gaseosos.
- Si se desea favorecer la formación de **volátiles** y/o de especies sólidas (polimerización) entonces las condiciones son:
 1. Rápidas velocidades de calentamiento y de transferencia de calor en la zona reactiva.
 2. Temperatura de pirólisis primaria de alrededor $770K$ y temperatura de la fase de vapor de $670K - 730K$

Dicha afirmación está en discrepancia con lo afirmado por Higman y van der Burgt (2008): la concentración alta de volátiles se presenta por velocidades de calentamiento lentas y que debe ser evitada para que la gasificación y la pirólisis ocurran al mismo tiempo. Dicho autor explica que es por esto que

los gasificadores de flujo de arrastre producen un gas de síntesis limpio y en corto tiempo (tiempos de residencia cortos debido al diminuto tamaño de las partículas de combustible alimentadas a estos reactores). Lo contrario, ocurre con el gasificador de lecho fijo contracorriente, que ofrece una velocidad de calentamiento muy lenta y por lo tanto favorece la formación de volátiles que salen del gasificador mezclado con el gas de síntesis.

- Si el **carbonizado** debe ser favorecido en la pirólisis entonces se cumplir lo siguiente:
 1. Velocidades de calentamiento lentas.
 2. Variaciones de temperatura suaves.
 3. Presiones altas en la zona de reacción.
 4. Tiempos de residencia largos de los productos gaseosos en la zona reactiva.

Problemas asociados con los productos de la pirólisis.

1. Se liberan especies derivadas del nitrógeno no deseadas: Cianuro de hidrógeno (HCN) y amoníaco NH_3 principalmente. La temperatura y el tamaño de partícula favorecen la formación de una u otra:
 - A bajas temperaturas, una gran cantidad de nitrógeno es retenido en el carbonizado entonces el amoníaco (NH_3) es la principal sustancia proveniente del nitrógeno.
 - A altas temperaturas, más nitrógeno es liberado a la fase gaseosa por lo que el cianuro de hidrógeno (HCN) es el componente predominante.
2. Grandes cantidades de los constituyentes inorgánicos que forman las cenizas afectan de manera negativa el proceso de conversión termoquímica a través de la formación de escorias (partículas de forma alargada de material inerte) y de aglomeración o saturación del lecho (en el caso de reactores de lecho fluidizado).
3. Se producen compuestos derivados del cloro (Cl) y del azufre (S) que contribuyen a la corrosión y desgaste del reactor, así como a la contaminación del medio ambiente.

1.2.3. Reacciones de oxidación y reducción de los volátiles y del carbonizado.

Es un conjunto de procesos que descompone los productos volátiles por medio de la combustión y el carbonizado por medio de dos mecanismos distintos: la combustión y la gasificación (Basu (2006)). Ocurre en el rango de temperaturas $923K - 1773K$. Se suele dividir en dos zonas de reacción a este proceso:

1. **Reacciones de Oxidación** ocurriendo en el rango de temperaturas: $1173K - 1773K$. Constituyen **la fuente más importante de energía calórica para las reacciones endotérmicas de gasificación (reducción) del carbonizado**. Entre las más importantes se destacan a las siguientes:
 - *Reacciones heterogéneas de combustión del carbonizado*. Son reacciones de superficie que promueven la transferencia de masa del carbonizado hacia la fase gaseosa, provocando la reducción del tamaño de la partícula.
 - *Combustión de los gases (volátiles)*. Son reacciones heterogéneas entre las especies gaseosas producto del proceso de la devolatilización. La rapidez de reacción de este tipo de reacciones es superior a las reacciones de combustión del carbonizado debido a los mecanismos de transporte que intervienen (Higman y van der Burgt (2008))

2. **Reacciones de Reducción** en el rango de temperaturas: $923K - 1173K$. Las más representativas se presentan:
 - *Reacciones heterogéneas de gasificación del carbonizado*. Son reacciones de superficie entre la fase sólida y la fase gaseosa cuyos productos son gases de bajo peso molecular. Como consecuencia, la partícula de carbonizado transfiere masa a la fase gaseosa que se ve reflejada en una reducción de tamaño o en un aumento en su velocidad de desplazamiento.
 - *Reacción de separación del CO_2 con agua (water-gas shift reaction)*. Es una reacción homogénea que representa la separación natural del CO_2 que se suscita en el reactor.

1.3. Problemas generales de afectación al medio ambiente por la generación de energía de combustibles fósiles.

La principal fuente de contaminación del aire es derivada de la quema de combustibles fósiles en boilers, motores, reactores u otros dispositivos. Esto debido a las emisiones de gases contaminantes:

- Óxidos de azufre (SO_2 principalmente).
- Óxidos de nitrógeno (óxido nítrico NO y dióxido de nitrógeno N_2O).
- Óxidos de carbono (CO y CO_2).
- Mercurio (Hg).

- Compuestos volátiles orgánicos hidrocarburos (*HC*).

En el cuadro 1.2 se da un panorama general de los efectos en el medio ambiente de tales emisiones basado en datos provistos por Basu (2006).

En la mayoría de los países desarrollados se han impuesto restricciones a los niveles de concentración de los gases y partículas inertes contaminantes producto de los procesos de generación de energía enunciados de manera general por Oka (2004):

- Concentración de Dióxido de Azufre $< 400\text{mg}/\text{m}^3$.
- Concentración de Óxido Nítrico $< 200\text{mg}/\text{m}^3$.
- Concentración de Monóxido de Carbono $< 40\text{mg}/\text{m}^3$.
- Concentración de Partículas sólidas suspendidas $< 50\text{mg}/\text{m}^3$

En el cuadro 1.3 se enumeran las fuentes y métodos fisicoquímicos para la reducción de concentraciones de las emisiones de gases con efecto adverso en el medio ambiente y cumplir con los niveles regulatorios en los reactores de gasificación (Basu 2006).

1.4. Tecnologías actuales de gasificación aplicadas a la generación de energía.

Beér (2007) afirma que la tendencia actual en el campo de la generación de energía consiste en incrementar la eficiencia termodinámica de la planta agregando calor a temperaturas y presiones de operación altas. Se ha demostrado que existe una correlación clara entre el aumento en la eficiencia y la reducción de emisiones de óxidos de carbono, de nitrógeno y de azufre. Se distinguen dos vertientes claras en el desarrollo de dicha tendencia:

1. Plantas Avanzadas de ciclo Rankine. A esta clase de plantas pertenecen las siguientes:
 - Quemador de carbón pulverizado a temperatura y presión Supercríticos (245 bar y 565 °C respectivamente)
 - Quemador de carbón pulverizado a temperatura y presión Ultra Supercríticos (375 bar y 700 °C respectivamente).
 - Quemador de lecho fluidizado circulante operado a temperatura y presión Supercríticos.
2. Plantas de ciclo combinado Brayton (turbina de gas)-Rankine (turbina de vapor).
 - Ciclo combinado de Gas Natural (NGCC).

- Quemador de lecho fluidizado presurizado con ciclo de combustión (PFBC).
- Ciclo combinado con Gasificación Integrada (IGCC).
- Gasificación híbrida/ celdas de combustible / Turbina de Gas/ Ciclo de Vapor.

Una tendencia complementaria a la mencionada arriba es el desarrollo de plantas de generación de energía con capacidad de Captura y Secuestro de CO_2 con la finalidad de reducir las emisiones de impacto ambiental óptimamente: IGCC con captura de CO_2 y compresión, quemador de carbón pulverizado supercrítico con sistema de alimentación de oxígeno y reciclado del gas de combustible, y Quemador de lecho fluidizado circulante con sistema de alimentación de oxígeno y reciclado del gas de combustible.

El proceso IGCC constituye una base para una integración futura de Celdas de Combustibles Híbridas, Turbinas de gas y Turbina de Vapor alcanzando una alta eficiencia (de hasta 60 %) de generación y emisiones casi nulas.

Después de la revisión de los aspectos fisicoquímicos y de impacto ambiental del proceso de gasificación realizada en la primera parte del capítulo primero resulta natural plantear el objetivo e hipótesis de la tesis:

1.5. Objetivo general.

Proponer una metodología de modelado para aplicarla en la deducción de un modelo dinámico de dimensión finita que reproduzca tanto cualitativa como cuantitativamente el comportamiento de las variables críticas en el desempeño de un gasificador de lecho fijo de biomasa con un nivel de complejidad adecuada para el diseño de esquemas de control de sistemas dinámicos.

1.6. Hipótesis.

Es posible proponer una metodología de modelado de gasificadores basada en primeros principios que sirva como base para el diseño de esquemas de control de las variables críticas en el desempeño y seguridad del proceso ante cambios de condiciones de operación.

1.7. Motivación.

Dado que el estudio realizado en este trabajo está orientado a explorar las posibilidades de optimización del proceso de gasificación que ofrece la disciplina del control automático es fundamental enunciar las dificultades actuales experimentadas en la operación de este tipo de reactores.

La aplicación de los gasificadores en el que se enfoca este trabajo es en la generación de energía eléctrica, para lo cual el poder calórico del gas de síntesis es utilizado en una turbina de gas o en un motor de combustión interna acoplado mecánicamente a un generador eléctrico. En general la carga energética demandada por los dispositivos a los que es acoplado el gasificador varía y en consecuencia, las condiciones operacionales del reactor que repercuten en la eficiencia del proceso y en la calidad del gas de síntesis generado, o incluso pueden comprometer la seguridad de la operación del mismo por lo que resulta imprescindible diseñar esquemas de control que garanticen un desempeño autónomo y eficiente del proceso ante un ambiente de demanda energética muy cambiante.

En la literatura abierta no se encontraron modelos de gasificadores que tomen en cuenta los fenómenos fisicoquímicos esenciales del proceso y, a su vez, exploten la estructura del modelo para diseñar esquemas de control de las variables críticas en el desempeño y eficiencia energética del este tipo de reactores como se expone en la revisión de modelos orientados a control de la sección 2.2.

Los modelos de gasificadores que incorporan algunos de los aspectos fisicoquímicos más importantes de la gasificación y son utilizados para la síntesis de una estrategia de control de las variables críticas (Paes (2005) y Gobel et al. (2007)) limitan su ámbito de aplicación en gasificadores de lecho fijo y no existen modelos orientados a control de gasificadores de lecho fluidizado o de transporte en la literatura abierta.

Por otro lado, los modelos de caja negra prevalecen en la literatura de control de gasificadores debido a su rapidez de aplicación en plantas piloto (no requieren de un conocimiento de la fisicoquímica del proceso ni suponen una validación experimental rigurosa).

1.8. Contribuciones.

- Sintetizar una metodología sistemática con el fin de deducir modelos que incorporen los aspectos fisicoquímicos más representativos del proceso, no considerados explícitamente en los modelos del mismo tipo encontrados en la literatura de control abierta (descritos en la sección 2.2) y que constituyan una base para el diseño de leyes de control de las variables críticas para el desempeño y eficiencia energética de gasificadores. Dicha metodología resulta atractiva debido a que permite reproducir el comportamiento dinámico de las variables críticas (flujos másicos, temperatura y composición de las fases en la frontera) con cierta exactitud y una complejidad relativamente baja (modelado euleriano unidimensional con reacciones químicas esenciales) a pesar de la alta complejidad de los fenómenos de transporte involucrados en este tipo de reactores: variaciones tridimensionales de las variables de temperatura, concentraciones y velocidades, así como, de una compleja cinética química (gran cantidad de reacciones químicas, algunas de las cuales son presentadas en de Souza-Santos (2005)).
- Aplicar dicha metodología en la obtención de un modelo dinámico para un gasificador de lecho fijo concurrente de biomasa cuyas desventajas son enumeradas a continuación:
 - Es un modelo con una cantidad significativa de parámetros de cinética química debido a la diversidad de reacciones que se tomaron en cuenta, haciéndolo difícil de sintonizar.
 - La diversidad en los tiempos característicos de las reacciones consideradas introducen dificultades en la integración numérica eficiente de las ecuaciones diferenciales ordinarias.

En consecuencia, este trabajo solo se ocupa de una parte del modelado para síntesis de leyes de control basadas en primeros principios aplicadas en un tipo de gasificadores como se muestra en la figura 1.4 que se concluirá en estudios subsecuentes.

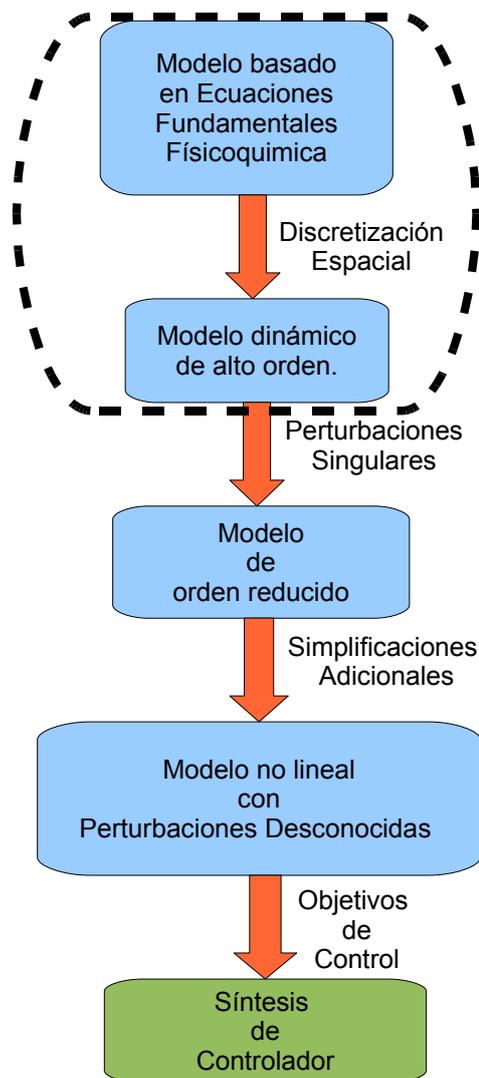


Figura 1.4: Esquema de modelado para diseño de controladores de un tipo de gasificadores. La sección encerrada en las líneas punteadas abarca los pasos de la metodología que son abordados en este trabajo.

1.9. Organización del trabajo.

La exposición del modelado orientado a control de reactores de gasificación se lleva a cabo de acuerdo al siguiente orden:

- En el capítulo 2 se lleva a cabo una revisión de las metodologías de modelado encontradas en la literatura de dinámica de fluidos computacional (sección 2.1). En la sección 2.2 se exponen las metodologías de modelado orientadas al control del proceso de gasificación, se lleva a cabo una revisión de diversos esquemas de control aplicados a las variables de interés en el gasificador propuestos en la literatura abierta y se da una exposición de los problemas complejos de control en gasificadores aun no resueltos. La sección 2.3 del capítulo presenta un esquema de modelado proveniente de la literatura de ingeniería química que es utilizado como base en la segunda parte de la sección para la deducción de un modelo de dos fases separadas (flujo heterogéneo en lecho sólido-gas) adecuado para propósitos de control debido a su capacidad para reproducir el comportamiento de variables críticas en el desempeño y eficiencia del proceso termoquímico con un modelo de complejidad intermedia.
- La primera parte (sección 3.1) del capítulo 3 realiza simplificaciones y desarrollos algebraicas que faciliten la implementación del modelo base en un ambiente de simulación dinámico. La sección 3.2 trata sobre la deducción de un modelo dinámico de dimensión finita de alto orden utilizando el esquema de diferencias finitas con una malla espacial arbitraria que aproxime las soluciones del sistema de ecuaciones diferenciales parciales que compone el modelo base con parámetros distribuidos deducido en el final de la sección 2.3 del capítulo 2. Finalmente, en la sección 3.3 se aplica la metodología de modelado de dos fases separadas sólido-gas formalizada en el apéndice D en la discretización espacial del modelo base de parámetros concentrados por medio del método de volumen de control. El modelo dinámico de orden alto resultante de la semidiscretización espacial evita las dificultades numéricas resultantes del modelo deducido por diferencias finitas y es más adecuado para propósitos de control.
- Las simulaciones numéricas realizadas con el modelo dinámico de alto orden deducido mediante diferencias finitas espaciales en el estado de operación reportado en la literatura son presentadas en el capítulo 4.
- El capítulo 5 enumera las conclusiones resultantes del análisis de los resultados de simulación del modelo dinámico deducido y una serie de propuestas de análisis y simplificaciones sistemáticas del modelo deducido que quedan por realizar en investigaciones subsecuentes.

Cuadro 1.2: Tabla comparativa de las emisiones contaminantes generadas en las plantas de generación de energía a partir de combustibles fósiles.

| Contaminante. | Radio de influencia. | Efectos en el medio ambiente. |
|--|-----------------------|--|
| Dióxido sulfúrico (SO_2). | Regional e indirecto. | Reacciona con la humedad produciendo gotas de ácido sulfúrico, contribuyendo a la contaminación del aire en dos formas: suspendidas en el aire en forma de smog y en la formación de la lluvia ácida. |
| Óxidos de nitrógeno (NO y NO_2) y compuestos volátiles orgánicos (HC). | Regional e indirecto. | Reacciona con los compuestos volátiles orgánicos (HC) en presencia de la luz solar generando una compleja variedad de contaminantes secundarios conocidos como oxidantes fotoquímicos del smog (ozono, formaldehidos y cetonas). El óxido nítrico (NO) es oxidado por el ozono dando lugar a dióxido de nitrógeno (NO_2), el cual absorbe radiación ultravioleta de la luz solar dividiéndose en NO y en oxígeno atómico que a su vez produce ozono al nivel del suelo, potencialmente peligroso para las plantas y personas con problemas respiratorios. |
| Óxido Nitroso (N_2O), metano (CH_4) y dióxido de carbono (CO_2) | Global. | Son gases que en concentraciones suficientemente altas contribuyen a cambios en el clima mundial mediante el efecto invernadero, absorbiendo el calor en forma de radiación infrarroja reflejada por la Tierra. El óxido nitroso es el gas de efecto invernadero con mayor concentración en las plantas de generación de energía a partir de combustibles fósiles. La absorción de calor de cada gas depende del espectro de absorción y otros factores, sin embargo, se considera al potencial de calentamiento global como una medida simple y estándar de la cantidad de daño derivado de cada gas: 280 del N_2O , 56 del CH_4 y 1 del CO_2 . |
| Mercurio (Hg) | Regional. | Provoca daños al sistema nervioso humano si se ingiere alimento contaminado. |
| Monóxido de carbono (CO) | Regional e indirecto. | Es un gas venenoso que desplaza el oxígeno de la sangre provocando daños en los tejidos que componen el corazón y el cerebro de los seres vivos. En reactores de lecho fluidizado, las concentraciones de CO en el gas de síntesis suelen estar por debajo de los niveles regulatorios. |
| Lluvia ácida. | Regional amplia. | Causa efectos adversos en la vida de las plantas: decremento de su productividad, necrosis en las hojas, cambios en la patogenicidad de los parásitos de las plantas y pérdida de nutrientes en el follaje y en el suelo orgánico. Provoca daños a largo plazo en los ecosistemas acuáticos, en edificios y en la salud humana. |

Cuadro 1.3: Tabla de fuentes de las especies químicas contaminantes presentes en los gasificadores.

| Especies. | Fuentes. | Mecanismos de reducción de la emisión. |
|---|---|--|
| Dióxido de Azufre (SO_2) y derivados. | <ul style="list-style-type: none"> ■ Producto de las reacciones de pirólisis. El azufre liberado es oxidado a temperaturas dentro del rango de 800 – 900°C produciendo Dióxido de Azufre. ■ Reacciones de sulfatación del SO_2. La materia mineral o inorgánica del combustible sólido puede contener óxido de calcio CaO que absorbe parte del SO_2 con ayuda del oxígeno produciendo sulfato de calcio $CaSO_4$. ■ Reacciones de oxidación del SO_2. Parte del SO_2 es oxidado en trióxido de azufre SO_3 a temperaturas y presiones altas que a su vez reacciona con la humedad y forma ácido sulfúrico H_2SO_4. | <ul style="list-style-type: none"> ■ Absorción de dióxido de azufre por piedra caliza ($CaCO_3$) o dolomita ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$) en dos pasos de reacción: Calcinación y Sulfatación. Su desempeño está en función de las variables operacionales del reactor: temperatura y presión de combustión, densidad del lecho, tiempo de residencia del gas (determinado por la altura del reactor), tiempo de residencia del sólido, porosidad y tamaño de partícula del absorbente. |
| Óxidos de nitrógeno (NO y NO_2) | <ul style="list-style-type: none"> ■ Reacciones de oxidación del nitrógeno proveniente del aire. La reacción de oxidación del nitrógeno atmosférico se presenta de manera significativa a temperaturas por arriba de 1540°C. ■ Reacciones de oxidación del nitrógeno de enlace contenido en el combustible sólido liberado por el proceso de pirólisis en dos formas (Johnsson 1989): <ul style="list-style-type: none"> ● El nitrógeno unido al carbonizado, el cual es oxidado por medio de una serie de reacciones en NO_x. ● El nitrógeno volátil que aparece como amoníaco es reducido en NO_x por medio de un conjunto de reacciones en paralelo con la intervención del óxido de calcio CaO, piedra caliza $CaSO_4$ y carbonizado como catalizadores. | <ul style="list-style-type: none"> ■ Disminución de la temperatura de combustión. ■ Introducción de un contraflujo de aire adicional al flujo primario entrante de aire. ■ Inyección de amoníaco al reactor en la zona de recirculación de sólidos. ■ Disminución de exceso de aire alimentado. ■ Inyección de amoníaco en el reactor por medio de un Reductor Catalítico Selectivo en flujo descendente. |
| Óxido Nitroso (N_2O). | <ul style="list-style-type: none"> ■ Reacción de reducción del óxido nítrico por el carbonizado. ■ Oxidación directa del nitrógeno del carbonizado en temperaturas de combustión. ■ La combustión intermedia del volátil cianuro de hidrógeno HCN proveniente del nitrógeno volátil liberado por las reacciones de pirólisis ha demostrado ser una fuente muy importante de la formación del N_2O. Una vez oxidado el HCN el producto intermedio es un cianato NCO que reacciona con el monóxido de nitrógeno NO para formar N_2O y CO. <p>Emisión significativa en el rango de temperaturas de combustión 800 – 900°C.</p> | <ul style="list-style-type: none"> ■ Control de la velocidad de devolatilización. ■ Aumentar las temperaturas de combustión en el ciclón de un reactor de lecho fluidizado. ■ Distribuir la alimentación del aire en dos flujos. ■ La presencia de piedra caliza calcinada CaO. ■ Combustibles sólidos con alto contenido de volátiles como la biomasa. |
| Mercurio (Hg). | <ul style="list-style-type: none"> ■ Es un gas volátil proveniente de la pirólisis. | <ul style="list-style-type: none"> ■ Inyección de absorbente en el flujo entrante de aire (carbon activado, bromina, polisulfuro). ■ Oxidación electro-catalítica (reducción de emisiones de NO_x, SO_2, partículas y mercurio). Compuesto por 3 componentes: reactor de descarga, un depurador de gases basado en amoníaco y un precipitador electrostático. ■ Remoción del mercurio del combustible previa a la combustión. |
| Óxidos de carbono (CO y CO_2) | <ul style="list-style-type: none"> ■ Reacciones de pirólisis. ■ Reacciones de oxidación de especies volátiles. ■ Reacciones de oxidación y gasificación del carbonizado. ■ Reacción de calcinación del proceso de absorción de SO_2 por piedra caliza. | <ul style="list-style-type: none"> ■ Aumentando la temperatura de combustión. ■ Reducción de la cantidad de absorbente de azufre alimentada por medio de rehidratación del mismo con vapor de agua. |

Capítulo 2

Metodologías de modelado de gasificadores.

Se considera a los gasificadores como sistemas termodinámicos abiertos (alimentación continua de flujos másicos de aire y combustible sólido) en los que se producen fenómenos de transporte de masa, energía, cantidad de movimiento y especies químicas principalmente, por lo que la metodología utilizada en el presente trabajo toma como punto de partida las leyes de conservación de las diferentes variables de transporte. Tales balances pueden ser aplicados en los tres niveles físicos de descripción conocidos: macroscópico, microscópico y molecular. En este trabajo, se toman en cuenta los niveles que afectan de manera importante el comportamiento de las variables macroscópicas debido a que se desea obtener un modelo simple y que a su vez capture las dinámicas de mayor relevancia en el gasificador con el objetivo de aplicar esquemas de control de sistemas dinámicos al proceso de gasificación.

En el presente capítulo se desarrolla el modelo de un gasificador con lecho fijo como punto de partida del modelado generalizado para propósitos de control de los distintos tipos de gasificadores. En primera instancia, se presenta un panorama del modelado de gasificadores desde el punto de vista de las diferentes disciplinas que estudian los fenómenos de transporte de masa y energía (dinámica de fluidos, termodinámica y cinética química principalmente), seguido de una revisión de los modelos que han sido deducidos para controlar algunas de las variables de transporte de esta clase de reactores. En la última sección se describe el modelo unidimensional de un gasificador de lecho fijo de biomasa basado en el modelado de dos-fluidos separados, con los submodelos (ecuaciones constitutivas) de las reacciones químicas, coeficientes de transferencia de masa y energía, propiedades de transporte como la viscosidad, conductividad, difusividad para cada fase y las condiciones de frontera, integrando un modelo con parámetros distribuidos de dimensión infinita, el cual será discretizado en el siguiente capítulo.

| Nivel | Suposiciones. | Aplicación |
|-------|---|--|
| I | Unidimensional(1D), tanque de flujo pistón. Balances de masa energía sencillos. | Control de reactores. Integración en sistemas de generación de energía eléctrica |
| II | Cuasi-Bidimensional(1.5D), tanque núcleo-cubierta. Modela la combustión y otros procesos fisicoquímicos relacionados. | Predicción del desempeño. Optimización del punto de operación. Diseño de reactores. |
| III | Modelo tridimensional(3D) basado en la ecuación de Navier-Stokes. Se incluye una descripción detallada de la cinética química y de los procesos físicos individuales. | Investigación de problemas específicos del gasificador: desgaste por corrosión. Rediseño de gasificadores. |

Cuadro 2.1: Niveles de complejidad en los modelos de gasificadores

2.1. Antecedentes del modelado general de gasificadores.

En una revisión de los modelos propuestos realizada por Basu (1999), se concluye que existe información limitada en la literatura abierta respecto a modelos dinámicos (consideran el transitorio de las diversas variables de transporte) de gasificadores de lecho fluidizado circulante (CFB) que relacionen las variables independientes o de entrada (velocidad de flujo de entrada de combustible, de aire y de vapor) en los balances del conservación con las variables dependientes o de salida (calidad del vapor de salida, composición del gas de síntesis, etc.) con la finalidad de diseñar un esquema de control para el gasificador. Por otro lado, los modelos que consideran una operación en estado permanente del gasificador abundan en la literatura y es posible clasificarlos de acuerdo dos enfoques diferentes:

- *Enfoque sistémico.* Pone énfasis en la integración del gasificador en un sistema más complejo para generación de energía, por lo que le interesan las variables exógenas y cómo afectan a los sistemas que se le interconectan. Considera que el reactor está formado por una pila de reactores de tanque con agitación continua.
- *Enfoque interno del gasificador.* Se modelan los procesos internos del gasificador con el objetivo de mejorar el desempeño del proceso general reflejado en las variables exógenas. Existen diferentes niveles de sofisticación, es decir, los procesos fisicoquímicos y las coordenadas espaciales(dimensiones de variación)

que son tomadas en cuenta en los gradientes y divergencias de las variables de interés que integran los balances de transporte como se muestra en el cuadro 2.1.

Por otra parte, Milioli y Cabezas Gómez (2001) afirman que el modelado del flujo bifásico (sólido-gas) de los mecanismos de transporte de reactores de gasificación se divide de acuerdo a dos enfoques cinemáticos fundamentales de la mecánica de fluidos:

1. **Modelo Euleriano.** Se interesa por el comportamiento de las variables de transporte de los fluidos en un volumen de control fijo dado por coordenadas espaciales fijas.
2. **Modelo Lagrangiano.** Las variaciones de las propiedades de transporte son estudiadas en las partículas del fluido, por lo tanto, las variables independientes son el vector de posición y tiempo respecto a un eje de coordenadas que sigue al fluido.

2.1.1. Modelo Euleriano para las dos fases.

Modelo de una mezcla heterogénea de dos fases en el que se emplean ecuaciones de conservación de masa, energía, especies químicas y momentum para describir el comportamiento de cada fase independiente suponiendo que éstas son continuas. Kakac y Mayinger (1976) enuncian que las vertientes principales de esta metodología son :

- **Modelos de flujo homogéneo.** Se asume que ambas fases están altamente mezcladas de manera que el flujo total es tratado como una sola fase con pseudo propiedades de transporte obtenidas de promedios de las variables de transporte de cada una de las fases. Las velocidades promedio de las dos fases se consideran iguales, es decir, se cumple la condición de no deslizamiento.
- **Modelos de flujo separado o de dos fluidos.** Es el modelado más sofisticado y detallado pues proporciona el comportamiento de las variables de transporte de cada una de las fases y su interacción por medio de leyes de conservación fundamentales formuladas en tres dominios diferentes:
 1. Región espacial o temporal ocupada por la primera fase.
 2. Región espacial o temporal ocupada por la segunda fase.
 3. Región de discontinuidad o interfase de separación entre las dos fases. Las ecuaciones de transporte planteadas en esta región se conocen como **condiciones de salto**.

Es decir, se considera que las variables y propiedades de transporte tienen comportamientos diferentes en cada una de las fases y así mismo, interactúan por

medio de la superficie de interfase. Por ejemplo, se supone que las velocidades de cada fase son diferentes produciendo la conocida **condición de deslizamiento** en la interfase de separación. Entonces, resulta lícito diferenciar dos tipos de condiciones de frontera en las ecuaciones de balance:

1. *Condiciones de frontera externas.* Son las condiciones de las variables de transporte en superficies de separación de cada fase con el exterior del sistema bajo estudio.
2. *Condiciones de frontera de interfase.* Son las condiciones impuestas a las variables de transporte en superficies de interacción entre las dos fases.

Una consecuencia de la separación del comportamiento de las fases es la discontinuidad de la variable de transporte generada en la superficie (de discontinuidad) que separa a las fases.

Una vez establecidos los balances y las ecuaciones constitutivas, se realiza un promediado ponderado de algún tipo: estadístico, temporal, espacial de superficie o espacial volumétrico (interpretado como un filtrado de altas variaciones o ruido de alta frecuencia en el dominio de la frecuencia si se trata de un promediado temporal según Ishii y Hibiki (2006)), con el objeto de suavizar las fluctuaciones producidas por el flujo turbulento de las variables de transporte y las discontinuidades de la interfase, esto es, calcular una media estadística que indique el comportamiento a nivel macroscópico de la variable de interés. En Enwald et al. (1997) se desarrolla esta metodología aplicada a la fluidización. Un resumen del modelado de dos-fluidos puede verse en la figura 2.1.

- **Modelos de flujo de corriente (*drift flux*).** Se supone un flujo de mezcla en el que las variables de transporte de cada fase están altamente acopladas o interrelacionadas dando lugar al comportamiento unificado. La metodología es análoga a la utilizada para el modelado de dos-fluidos: planteamiento de leyes de conservación en las fases, las condiciones de salto en las superficies de desplazamiento y el procedimiento de promediado ponderado de los balances de transporte. Sin embargo, la ecuación de conservación de cada variable fundamental de la primera y segunda fase son promediadas para dar lugar a la ecuación de conservación de la variable de transporte de la mezcla de fases (la cinemática es la del centro de masa de la mezcla) y se deducen relaciones dinámicas de interacción entre las variables de transporte de cada fase (diferencia entre las energías de cada fase o movimiento relativo de una fase respecto a otra) son introducidas en el conjunto de ecuaciones constitutivas complementarias de los términos de generación agregados a las ecuaciones de conservación (Ishii y Hibiki 2006). La figura 2.2 muestra la metodología de esta corriente de modelado.

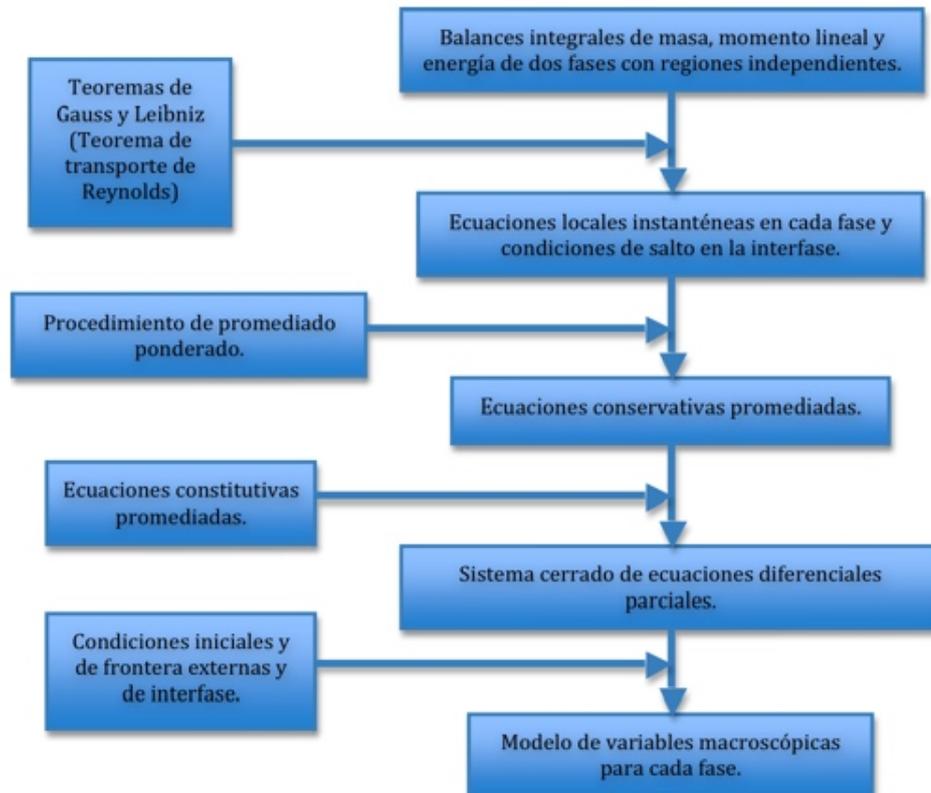


Figura 2.1: Modelado de flujos separados.

- **Modelos de patrón de flujo.** Se considera que todo flujo de dos fases se ajusta a una de un número de geometrías predefinidas de acuerdo a la configuración de fases observadas en experimentos. Es un modelado de mayor grado de sofisticación pues diseña patrones de flujo que incorporen una gran cantidad de aspectos de los regímenes de flujo observados en la realidad. Dentro de los regímenes de flujo de dos fases se pueden distinguir principalmente (Kakac y Mayinger 1976):

1. Flujo de Película.
2. Flujo de Jet.
3. Flujo Burbuja.
4. Flujo Pistón.
5. Flujo Estratificado.

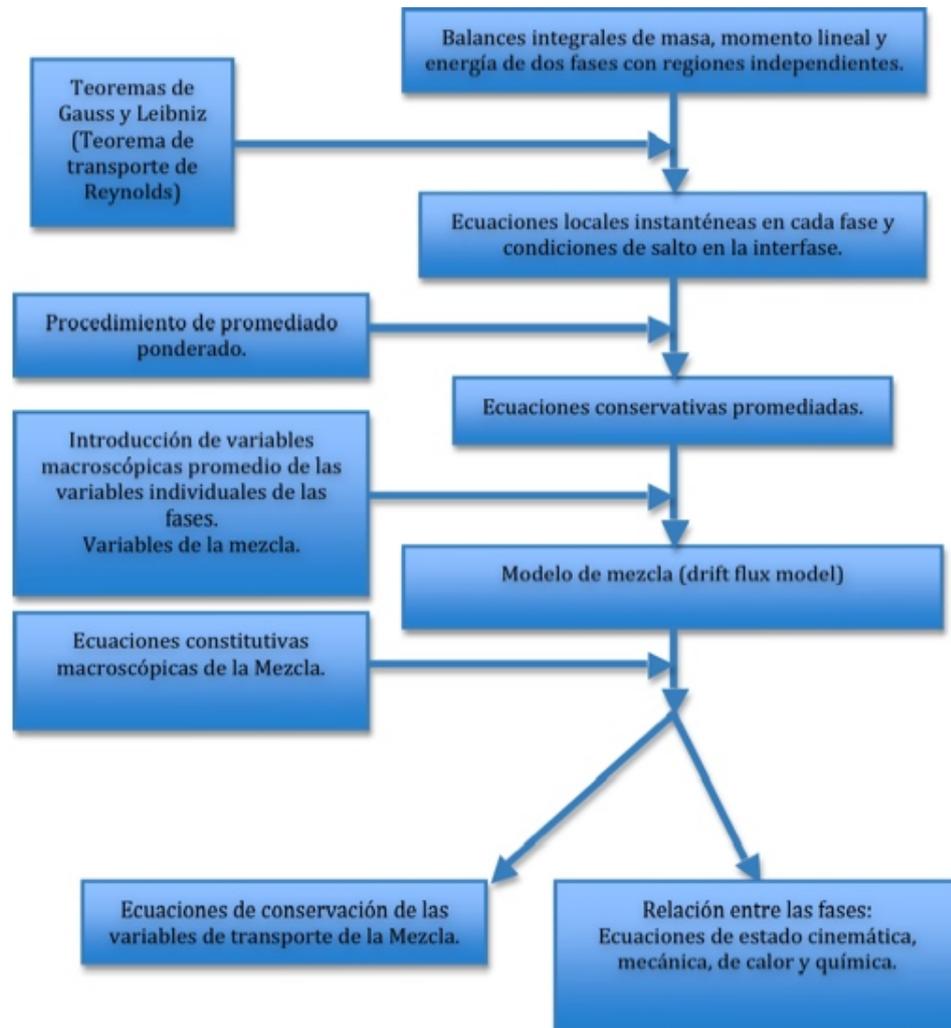


Figura 2.2: Modelado de mezcla (drift-flux model).

6. Flujo Tapón(Churn).
 7. Flujo Slug.
 8. Flujo Oleante (Wavy).
 9. Flujo Anular.
- **Modelos clásicos que suponen un flujo laminar en las variables de transporte de ambas fases.** Se obtiene un valor constante para la viscosidad de la fase sólida a partir de resultados experimentales.
 - **Teoría cinética de flujo granular.** El trabajo fundamental de Gidaspow (1994) constituye la base de éste tipo de modelado. Se basa en la teoría cinética

de gases densos (Chapman y Cowling 1970) por medio de una analogía entre el movimiento del flujo de materiales granulares y el movimiento de las moléculas del gas. La viscosidad de la fase sólida ya no se considera constante sino que se deriva de un procedimiento numérico complejo contabilizando el efecto del flujo turbulento y del flujo laminar en el gasificador. La investigación en ésta vertiente se divide por la presencia del gas intersticial en la partícula o su ausencia en los modelos.

2.1.2. Modelo Euleriano para la fase gaseosa y modelo Lagrangiano para el sólido.

Se propone un modelo discreto para la partícula(fase sólida) y un modelo continuo para la fase gaseosa. Este enfoque requiere que un conjunto completo de ecuaciones(Segunda y Tercera Ley de Newton) sean planteadas para cada una de las partículas en el campo de flujo de la fase sólida. El enfoque lagrangiano está centrado en el movimiento de las partículas a lo largo del campo de flujo pues proviene de la mecánica de sólidos, mientras que el enfoque euleriano provee una descripción del movimiento que se lleva a cabo en un punto o región del campo de flujo sin tomar en cuenta la identidad de las partículas participantes en el flujo uniformizándolas en un continuo. Este tipo de modelos son necesarios para mejorar la formulación de leyes cerradas en los modelos de dos fluidos eulerianos, sin embargo, no son empleadas con regularidad debido a las dificultades computacionales que surgen de su uso. Las líneas de investigación en este enfoque son las que a continuación se listan:

- Método de la partícula dinámica.
- Dinámicas de Stokes.
- Método de las pseudo-partículas.

2.1.3. Modelos de la hidrodinámica y cinética química de los gasificadores.

En la diversidad actual de estudios que abordan el problema de modelado de gasificadores de lecho fluidizado es posible distinguir dos tendencias generalizadas de acuerdo a Gungor y Eskin (2008):

- **El modelado con énfasis en la hidrodinámica del lecho gas-sólido (mecánica de fluidos).** Consideran que la velocidad relativa de la partícula en el gas tiene un papel fundamental en la operación y desempeño del gasificador enfocando su estudio en el efecto de parámetros físicos del gasificador: la viscosidad y los coeficientes de transferencia de momentum en la interfase como la función de arrastre en el flujo del gas-sólido. Las reacciones heterogéneas de

gasificación, combustión, pirólisis y secado son modeladas mediante relaciones constitutivas generales simples.

- **La cinética química de las reacciones homogéneas y heterogéneas de combustión y gasificación del reactor.** Debido a que se ha comprobado experimentalmente que la dinámica más lenta del sistema es la velocidad de reacción de las reacciones de superficie heterogéneas de gasificación así como, la velocidad de los mecanismos de combustión, ellas son las que determinan el comportamiento y desempeño del sistema dinámico. En consecuencia, la hidrodinámica del gasificador se considera en estado estacionario pues su dinámica es muy rápida en relación con la de los procesos de intercambio de masa y energía.

Los dos enfoques constituyen un esfuerzo por entender la complejidad inherente a los fenómenos de intercambio simultáneo de momentum, masa y energía que se presentan en cualquier régimen hidrodinámico de operación de un gasificador, estudiando con detalle sólo uno o dos mecanismos de transporte y despreciando o simplificando el efecto del resto. En consecuencia, tal división de perspectivas la podemos encontrar en el modelado de todos los tipos de gasificadores presentes en el cuadro 1.1 de la sección 1.1 del primer capítulo.

Un estudio que destaca por la incorporación de todas las ecuaciones fundamentales de conservación en su forma dinámica, así como, las relaciones constitutivas que determinan el problema de valor en la frontera, es el modelo de un gasificador biomásico de lecho fijo estratificado de flujos paralelos propuesto por Rogel (2007). Las características de dicho modelo son:

- Modelo Euleriano de dos fluidos o flujo bifásico separado con ecuaciones de conservación promediadas utilizando la media de Favre.
- Modelo Unidimensional dinámico en coordenadas esféricas para la partícula biomásica o fase sólida. Se plantean balances de transporte para
 1. Las componentes de la velocidad de la partícula.
 2. La entalpía específica de la fase.
 3. Las fracciones másicas de las especies químicas de la biomasa consideradas.
 4. La fracción volumétrica local de la fase.
 5. El tamaño de la partícula promedio local.
- Modelo Bidimensional dinámico en coordenadas cilíndricas para la fase gaseosa. Se formulan balances de conservación para cada una de las variables siguientes:
 1. Las componentes de velocidad de la fase gaseosa.
 2. La entalpía específica de la fase.

3. Las fracciones másicas de las especies químicas de la fase gaseosa tomadas en cuenta.
 4. La fracción volumétrica local del gas.
 5. Las tres componentes de densidades de flujo de radiación.
 6. Energía cinética turbulenta del gas.
 7. Rapidez de disipación de la energía cinética turbulenta.
- Se modelan procesos de intercambio de masa y energía como el calentamiento, secado, pirólisis, oxidación de volátiles, combustión y gasificación heterogéneas del carbonizado.
 - La partícula se supone formada de 5 especies químicas: biomasa cruda, agua, volátiles (alquitrán), carbonizado y cenizas.
 - El gas se considera una mezcla multicomponente de 7 especies: oxígeno (O_2), vapor de agua (H_2O), monóxido de carbono (CO), hidrógeno H_2 , dióxido de carbono (CO_2), hidrocarburo genérico (CH_4) y nitrógeno (N_2).
 - El modelo de turbulencia aplicado es el de Grupo de Renormalización (RNG $\kappa - \varepsilon$).
 - Se incluye un balance de transporte para modelar la evolución temporal y espacial de tamaño de partícula promedio local incorporando como único mecanismo de transporte de masa interfásico a las reacciones heterogéneas de combustión y gasificación. El submodelo empleado es una extensión el método “shadow” de Spalding que agrega una tercera fase de comportamiento similar al desarrollado por la fase dispersa o partícula.
 - Se modelan la transferencia de calor y de momentum entre la partícula y el gas mediante términos fuente incluidos en las ecuaciones de transporte.
 - Se implementa un método híbrido para modelar las constantes de la cinética química de las reacciones homogéneas combinando la cinética de Arrhenius y la cinética del tipo Eddy Break-up de mezcla difusiva turbulenta.

2.2. Antecedentes del modelado orientado al control.

En el modelado de gasificadores orientado al diseño de una estrategia de control y optimización que se basan en fenómenos de transporte de masa y energía con un nivel de complejidad aceptable para propósitos de control destacan tres trabajos que son tratados en las primeras tres subsecciones. Adicionalmente en la subsección 2.2.4 enumero una serie de estudios que modelan de manera sencilla los gasificadores para dar solución a problemas específicos y básicos de control de la planta. La subsección 2.2.5 presenta una revisión de los esquemas de modelado para el control de gasificadores y boilers basados en lógica difusa y en redes neuronales. En la sección 2.2.6 se da una exposición de los esquemas de control aplicados en la industria de gasificación. Finalmente en la sección 2.2.7 se enumeran los problemas de control abiertos en los gasificadores de lecho fluidizado.

2.2.1. Modelo de un gasificador de lecho fijo de dos etapas para carbón mineral.

Gobel et al. (2007) modela un gasificador de lecho fijo con flujo descendente en el que se separan los procesos termoquímicos de gasificación en dos etapas: la etapa previa al reactor en la que se desarrollan el calentamiento, secado y pirólisis del combustible sólido fuera del reactor y la etapa del gasificador descendente, donde se llevan a cabo las reacciones de combustión parcial de volátiles y carbonizado y la gasificación del carbonizado. De esta manera, sólo toma en cuenta las reacciones de gasificación de la segunda etapa para la obtención del modelo. Los propósitos del modelado fueron evaluar el desempeño del gasificador en lazo abierto e identificar una estrategia de control eficiente para mejorar el desempeño durante cambios en las condiciones de operación. El modelo predice el comportamiento de las siguientes variables:

- Temperatura del lecho carbonizado en función de la coordenada axial.
- La composición del gas a lo largo del lecho carbonizado.
- La masa del carbonizado en el lecho y la altura del lecho.
- El volumen del gas a lo largo del lecho.
- La reactividad del carbonizado a lo largo del lecho y la reactividad promedio total.
- Valores calóricos más bajo y más alto.
- La eficiencia del gas frío de la planta.

Las suposiciones del modelo son:

1. Modelo unidimensional euleriano de fases mezcladas (Flujo pistón).
2. Balances de energía y masa considerando que la hidrodinámica del gasificador es estacionaria.
3. Se considera a la reacción global de separación de agua-gas (water-gas shift reaction) como la más representativa de todas las reacciones homogéneas de gases que ocurren en el reactor.
4. El metano y el nitrógeno se consideran inertes.
5. Se cumple la ley de gases ideales.
6. No existe acumulación de gas en el lecho de carbonizado (la densidad del gas es 300 veces menor que la del carbonizado)
7. No existe resistencia a la conducción de calor ni a la difusión de masa dentro de las partículas de carbonizado. La cinética química domina sobre los fenómenos de transporte de difusión en las reacciones heterogéneas de gasificación.
8. El carbonizado es carbón puro.
9. El gas está compuesto por: vapor de agua (H_2O), monóxido de carbono (CO), hidrógeno (H_2), dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) y nitrógeno (N_2).
10. La reacción de separación de agua-gas (water-gas shift reaction) está en equilibrio.
11. Presión atmosférica constante en el lecho de carbonizado.
12. Las temperaturas radiales de la fase sólida respecto a la del gas son constantes a lo largo de cualquier sección horizontal del reactor (el intercambio de calor entre las fases es despreciable).
13. La ceniza es inerte.
14. La reactividad del carbonizado es modelada de acuerdo a Laurendeau (1978), empleando los modelos de la cinética de Langmuir-Hinshelwood en las reacciones de gasificación de H_2O/H_2 y CO_2/CO .
15. El modelo de evolución del tamaño de la partícula promedio (densidad de la partícula) se realiza por medio de dos modelos diferentes:
 - a) Partícula porosa. Tamaño de partícula constante con densidad variante (aumento de porosidad y permeabilidad).
 - b) Partícula en contracción con núcleo inerte. Tamaño de partícula variante con densidad constante.

Lleva a cabo una identificación de los parámetros cinéticos de las reacciones de reducción (gasificación) del carbonizado por medio de un análisis termogravimétrico realizado experimentalmente en un gasificador de lecho fijo descendente de 100kW de capacidad. De este análisis concluye que el mayor efecto inhibitorio de la cinética química de gasificación está dado por el H_2 .

Los perfiles de temperatura, concentración de especies químicas gaseosas, la altura del lecho de carbonizado y el valor calórico del gas de síntesis mejor ajustadas a los resultados experimentales son las producidas por el modelo de núcleo de partícula en contracción.

La estrategia de control propuesta ofrece una reducción del transitorio de la altura del lecho ante cambios en las condiciones operacionales del reactor. Esta consiste en cambiar simultáneamente la velocidad de alimentación de aire y la velocidad entrante de la biomasa. Con esta estrategia de control se promueve una mejora del transitorio de 1 hora si cambia la carga del sistema de 100 % a 50 % respecto a 20 horas de transitorio si sólo se aumenta el flujo de un elemento (biomasa, aire ó vapor de agua) de manera proporcional al cambio de carga.

2.2.2. Modelado de un gasificador de biomasa para control.

Paes (2005) modela un gasificador de flujos a contracorriente con lecho fijo por medio de ecuaciones diferenciales parciales lineales unidimensionales dinámicas para las especies químicas, masa total y la temperatura de cada fase termodinámica (sólido-gas). El modelo está caracterizado por:

- La ecuación de impulso (hidrodinámica del reactor) se desprecia debido a que los cambios de velocidad son determinados principalmente por la generación de masa debido a las reacciones heterogéneas de pirólisis, combustión y reducción.
- Se asume un proceso isobárico en el gasificador.
- La cinemática es euleriana para las variables de transporte de ambas fases.
- La composición del gas de síntesis es modelada de manera aproximada. Las especies químicas modeladas para la fase gaseosa son: CO_2 , CO y O_2 .
- En la fase sólida sólo se consideran dos especies: la biomasa y el carbonizado producto de la pirólisis.
- Tres reacciones químicas con cinética de Arrhenius: pirólisis, combustión y gasificación.
- El reactor cilíndrico es dividido en elementos cilíndricos con la misma área transversal del reactor.

- Las ecuaciones en derivadas parciales son discretizadas sólo en la variable espacial (semidiscretización) resultando en un sistema dinámico de alto orden.

Divide el modelado del gasificador en dos etapas:

- *Identificación de los parámetros y perfiles de variación del modelo estático unidimensional discretizado por el método de elemento finito (20 elementos).* Se estiman los parámetros de Arrhenius (energía de activación y coeficiente preexponencial) de las reacciones químicas y el coeficiente de transferencia de calor entre fases de los balances de masa y energía de cada fase por medio de los perfiles de temperatura y concentración de especies químicas a lo largo del gasificador en estado estacionario obtenidos de resultados experimentales. El resultado es un conjunto de perfiles de temperatura y concentración validados por experimentación. Adicionalmente se realiza un análisis de sensibilidad de parámetros y de las condiciones de frontera del modelo en estado estacionario ajustado.
- *Modelo Dinámico unidimensional semidiscretizado por elemento finito (40 elementos).* Emplea los coeficientes obtenidos del modelo estático. Se predice la reducción de masa y volumen de la fase sólida por reacciones químicas heterogéneas de combustión, gasificación y pirólisis. El modelo con parámetros distribuidos obtenido consta de:
 - Una ecuación de conservación de la masa total de la fase gaseosa.
 - Cuatro ecuaciones de conservación de la concentración de las especies químicas de la fase gaseosa: CO , CO_2 , O_2 y Gas .
 - Una ecuación de conservación de la concentración de carbonizado en la fase sólida.
 - Una ecuación de conservación para la temperatura de la fase gaseosa.
 - Una ecuación de conservación de la temperatura del sólido.

Se estudia la respuesta al escalón del sistema, la sensibilidad de los parámetros, la variación temporal de los perfiles de temperatura, concentración y velocidad, así como, los tiempos de establecimiento (start up) y apagado (burn out) del gasificador y la posibilidad de optimizar estos transitorios. Finalmente se explora la variación de los perfiles de temperatura, concentración y velocidad de salida del gas de síntesis respecto a la variable candidata de control: flujo másico de aire entrante.

Con base en simulaciones en lazo abierto del modelo dinámico obtenido se establecen los objetivos de control:

1. **Control de seguridad de operación.** Un control de temperatura del gas de síntesis a la salida del gasificador (restricción: $T_{g,salida} \leq 600K$) y de las temperaturas máximas y mínimas del gas dentro del gasificador (restricción: $1300 \leq T_{g,maxima} \leq 1600K$).

2. **Control del flujo másico del gas de síntesis.** El flujo másico saliente del gas de síntesis es variable y es deseable que sea regulado para el acoplamiento adecuado del gasificador con otros dispositivos.
3. **Control de la concentración de gases volátiles (provenientes de la pirólisis) contaminantes en el gas de síntesis.**

Propone un controlador lineal PI en cascada de dos lazos:

- *Control de flujo másico saliente de gas.* Las variables de entrada son un setpoint y la medición del flujo saliente del gas. La señal de control se dirige al controlador de temperatura.
- *Control de temperatura.* A la entrada recibe la señal de control generada por el control de flujo másico saliente, las mediciones de temperatura máxima del reactor y de la temperatura del gas de síntesis. La variable del gasificador manipulada de este controlador es el flujo másico entrante de aire por medio de una válvula. Permite la manipulación de la variable de control evitando que se produzcan cambios abruptos de temperatura en el reactor.

Se concluye que sólo se puede lograr un control efectivo de 3 de las 4 variables de interés con una variable de control: la temperatura máxima del reactor, la temperatura del gas de síntesis, el flujo saliente de gas y la concentración del gas de pirólisis.

2.2.3. Control de un Sistema Integrado de Gasificación para generación de energía.

El modelo Prototipo Integrado de una planta de generación por gasificación (Dixon, Donne, y Pike 1998) conjunta los modelos de los componentes del sistema de gasificación integrado alimentado por aire: gasificador principal, compresor, filtro de gas, enfriador de gas, evaporador, supercalentador, valvulas, sensores, turbina de gas, turbina de vapor y el quemador de lecho fluidizado circulante (CFBC), donde el carbonizado que no es quemado en el gasificador es sometido a la combustión logrando un aprovechamiento de cerca del 100% del combustible. Se distingue entre dos esquemas de modelado:

1. **Modelado de componentes.** Se basa en las leyes de conservación de la energía, masa y momentum con un análisis de volúmenes de control con parámetros concentrados para obtener un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden. Se omite la dinámica en el balance de momentum y sólo se considera un modelo en estado permanente.
2. **Modelado del gasificador.** Se basa en ecuaciones de conservación de masa y calor (energía) para cada una de las fases: sólido y gas. Adicionalmente se incluye

un modelo de flujo turbulento, así como, las reacciones químicas heterogéneas de combustión y gasificación de carbonizado y reacciones homogéneas de gases.

Se introducen esquemas de control modulares para los componentes principales: turbina de gas, quemador de lecho fluidizado circulante y gasificador principal. Dos controladores destacan en este estudio:

1. *Control del Gasificador Principal.* Es un problema de control complejo pues el sistema es altamente no lineal, multivariable y con alto nivel de acoplamiento entre las variables de entrada y salida. Con el propósito de proveer de un flujo modulado de masa en los actuadores se cierra el lazo con controladores PI o PID. Esto constituye una acción básica de control que solo provee de regulación, sin embargo, se plantea la posibilidad de aplicar técnicas de control moderno avanzadas con el objetivo de optimizar el desempeño en estado transitorio y la respuesta en frecuencia. Las variables exógenas del modelo propuesto son:

- **Entradas de control.**

- Flujo másico entrante de combustible.
- Flujo másico primario de aire.
- Flujo másico saliente de cenizas.
- Flujo másico entrante de vapor de agua.
- Flujo másico entrante de piedra caliza.

- **Entrada de perturbación.**

- Caída de presión (entrada de turbina de gas).

- **Variables controlables.**

- Presión del gas de síntesis.
- Temperatura del gas de síntesis.
- Masa del lecho.
- Valor calórico del gas de síntesis.

2. *Control Global de la Planta.* Su objetivo primario es distribuir las demandas de carga eléctrica entre la turbina de gas y la turbina de vapor para alcanzar la potencia eléctrica de salida requerida. Las demandas de carga de la turbina de gas y de la turbina de vapor en conjunto con el CFBC son modificadas por el controlador de lazo del carbonizado con el objetivo de mantener una cantidad de masa constante del carbonizado en el recipiente de almacenamiento, es decir, la demanda total de carga del sistema integrado permanece constante debido al ajuste que ocurre en las dos turbinas asegurando un acople exacto entre la velocidad de producción y de consumo del carbonizado.

2.2.4. Modelado y control de gasificadores.

Existen pocas fuentes publicadas en la literatura que propongan metodologías para el control de gasificadores partiendo del desconocimiento del modelo de la planta. Karppanen (2000) lleva a cabo una revisión de tales esquemas de control para boilers de lecho fluidizado, los cuales son clasificados de la siguiente forma:

- **Controlador basado en el predictor inferencial de Smith de un boiler de 20MW con lecho fluidizado circulante alimentado con coque de petróleo (Kurjatko y Placer 1991).** Las variables controladas del sistema son las emisiones de NO_x y la temperatura del lecho. Las entradas de control de cada esquema son el flujo entrante de amoniaco y el flujo másico de combustible al gasificador respectivamente. El proceso se modela como un sistema lineal de primer orden en los dos controladores.
- **Controlador robusto de dos lazos para optimización a largo plazo de un boiler de lecho fluidizado burbujeante alimentado con carbón mineral.** Obtienen un modelo dinámico del proceso de combustión que comprende dos submodelos y una identificación (Ikonen y Kortela 1994) y (Aström et al. 1993):
 - Modelo de las emisiones contaminantes para la optimización del proceso.
 - Modelo del proceso de combustión y de la cantidad de combustible sólido en el lecho.
 - Identificación *offline* de los parámetros del modelo del proceso para diferentes puntos de operación y deduce un conjunto de modelos asociados a cada cantidad de combustible en el lecho.

Se proponen dos lazos de control:

- **Controlador del proceso.** Es el control a largo plazo de la combustión y sus señales de entrada son la cantidad de combustible en el lecho, los setpoints y las variables predichas por los dos submodelos.
- **Control de la potencia de combustión.** Estabiliza las condiciones de quemado fluctuantes que se presentan en la cámara de combustión al alimentar combustibles altamente no homogéneos, disminuyendo el aire alimentado y en consecuencia, las emisiones de nitrógeno y aumentando la eficiencia del reactor. La variable manipulable es el flujo másico de combustible.

Las **perturbaciones** de la velocidad del flujo de entrada del combustible y su calidad (poder calórico) son estimadas por medio de modelos del consumo de oxígeno y del poder de combustion actual midiendo el flujo de aire total y

las concentraciones de oxígeno. El problema del controlador de dos lazos es la dificultad para alcanzar robustez y sensibilidad de los parámetros deseada.

- ***Control óptimo basado en modelo predictivo de horizonte finito (Jonas 1997).*** La planta es un gasificador de lecho fluidizado burbujeante. Se proponen 5 lazos de control cuyas entradas son setpoints y variables de perturbación. Las variables que se regulan son principalmente temperatura, presión, concentración de O_2 en el gas dentro del reactor y la carga provista.

2.2.5. Modelado y control de gasificadores basado en sistemas expertos.

El enfoque de lógica difusa en el control de procesos ha mostrado un buen desempeño en plantas donde las condiciones de operación son cambiantes (calidad de combustible sólido alimentado fluctuante y/o carga del sistema variable). Además, los sistemas expertos como las redes neuronales y la lógica difusa permiten modelar procesos y relaciones no lineales muy complejas con un alto nivel de abstracción de la dinámica física del sistema. Una revisión general de los esquemas de modelado y control aplicados a la gasificación y a la combustión se expone enseguida:

- ***Controlador de lógica difusa aplicado a un gasificador de biomasa propuesto por (Sagües et al. 2007).***
 - **Entradas de control.**
 - Flujo másico de aire.
 - Frecuencia de movimiento de la rejilla.
 - **VARIABLES DE PERTURBACIÓN.**
 - El contenido de humedad de la biomasa.
 - La composición elemental de la biomasa.
 - **VARIABLES CONTROLADAS DEL PROCESO.**
 - La calidad del gas de síntesis.
 - La temperatura del gas.
 - La relación CO/CO_2 .

La deducción del controlador se lleva a cabo en dos pasos:

- Identificación experimental de un modelo lineal de las variables exógenas de interés.
- Diseño y sintonización de los dos lazos de control difuso por medio de la simulación del modelo lineal y de un criterio de eficiencia.

- **Modelo para el control de emisiones de SO_2 (Domanski et al. 1998).** Realiza un proceso de modelado básico e identificación de parámetros en puntos de operación estacionarios y obtiene 4 diferentes estructuras de modelo:
 - Modelo lineal.
 - Modelo de redes neuronales.
 - Modelo de lógica difusa Takagi-Sugeno.
 - Modelo de lógica difusa tipo Mamdani.

Al validar las simulaciones con resultados de experimentación de un reactor de lecho fluidizado circulante de producción de vapor de agua, encuentra que el modelo Takagi-Sugeno implementado como una red neuronal difusa es el modelo de menor complejidad y el mejor ajuste.

- **Modelado para el control de emisiones de NO_x (Ikonen y Najim 1996).** Análogo al esquema anterior deduce 5 modelos con propósitos de comparación:
 - Regresión lineal en estado estacionario.
 - Modelo de redes neuronales.
 - Modelo de regresión lineal en paralelo con una red neuronal.
 - Modelo de red neuronal difusa concentrada.
 - Modelo de red neuronal difusa distribuida.

Los mejores resultados de modelado se logran con los dos esquemas de redes neuronales difusas debido a que usa el error de predicción del modelo neurodifuso como criterio de optimización.

- **Controlador basado en lógica difusa de distribución de alimentación de aire (Karppanen 2000).** Además de controlar la distribución de los distintos flujos de alimentación de aire de un reactor de lecho fluidizado calcula el setpoint del controlador de O_2 . El criterio de decisión de la lógica difusa se basa en 5 variables del sistema:
 - Mediciones de temperatura en diversos puntos a lo largo del boiler.
 - Flujo entrante de aire.
 - Potencia calórica del combustible sólido.
 - Análisis de composición del gas de síntesis.
 - Cálculo del valor calórico del combustible.

- ***Control de desempeño del proceso de combustión por medio de un optimizador difuso de la coordinación de los flujos de aire y combustible (Bhatia et al. 1996).*** Un optimizador de lógica difusa genera factores de disponibilidad para los flujos de aire y de combustible medidos basándose en información del desempeño del proceso de la combustión. La salida del optimizador provee de valores del combustible y aire disponibles que son utilizados por esquemas de control retroalimentado convencional (sintonización de PID).

- ***Control avanzado de un reactor de lecho fluidizado circulante (Karpunen 2000).*** Propone 4 lazos de control basados en lógica difusa:
 1. Control de presión de vapor de agua. Constituye el control principal del generador de vapor ya que determina la carga del sistema. La variable manipulada de mayor influencia es el flujo de vapor de agua.
 2. Compensación de la calidad del combustible fluctuante. Debido a la inhomogeneidad del combustible sólido alimentado, su valor calórico y humedad son variables. La solución propuesta consiste en dos control de lógica difusa:
 - Control de carga de la planta (presión del vapor de agua).
 - Control optimizador-compensador de las perturbaciones en el valor calórico del combustible por medio del flujo de entrada de combustible.
 3. Optimización del combustible alimentado. Sistema de control convencional en lazo cerrado del flujo de entrada de combustible para implementación de la potencia requerida del combustible entrante con el menor costo.
 4. Monitoreo del incremento de combustible sólido en el lecho. Una lógica difusa de decisión es implementada para evaluar si existe o no un incremento de combustible en el lecho del boiler, basada en 10 variables del sistema, entre las que destacan: flujo entrante de combustible, presión del lecho, presión del vapor de agua, concentración de O_2 y CO en el gas de síntesis. Los 4 lazos de control y monitoreo fueron probados en una planta piloto de lecho fluidizado circulante con los siguientes resultados:
 - La optimización de combustible alimentado con restricciones dinámicas tuvo un desempeño exitoso, minimizando el gasto de combustible.
 - El monitoreo del incremento de combustible sólido mostró un buen desempeño en la planta piloto pero es extremadamente difícil de probar a nivel industrial porque requiere de muchas mediciones del reactor y su sintonización requiere de un número elevado de experimentos.
 - El control de presión de vapor de agua requiere de mediciones del flujo y presión del vapor de agua en línea para lograr un buen desempeño.

- El compensador de la calidad del combustible fluctuante proporciona un desempeño aceptable sólo con medición de la concentración de oxígeno en el gas de síntesis sólo después de los primeros resultados de combustión al encender el boiler.

2.2.6. Estrategias de control industrial aplicadas a gasificadores.

Los esquemas de control implementados en los gasificadores a nivel industrial no son publicados por las empresas que los manufacturan y mantienen en operación como es el caso de Lurgi. Por otro lado, otras empresas publican sólo información general de sus esquemas de control:

- **Honeywell.** Karppanen (2000) afirma que implementa un esquema de control MIMO para un gasificador de lecho fluidizado circulante generador de vapor de agua, considerando las siguientes variables del proceso (en una matriz de interacción de las variables):
 - **Entradas de control.**
 - Flujo másico entrante de combustible.
 - Flujo másico primario de aire.
 - Flujo másico secundario de aire.
 - Velocidad de extracción de cenizas.
 - Velocidad de salida del extractor de gas de síntesis.
 - Flujo másico entrante de piedra caliza.
 - Flujo másico entrante de agua.
 - Flujo másico de spray de agua.
 - **Variables controladas del proceso.**
 - Presión del vapor (carga del gasificador).
 - Concentración de O_2 del gas de síntesis.
 - Nivel del tambor de vapor de agua.
 - Temperatura del vapor de agua sobrecalentado.
 - Presión de la cámara de combustión.
 - Presión del lecho.
 - Concentración de SO_2 .
- **Alstom.** A partir de un modelo con parámetros distribuidos deduce un modelo dinámico no lineal con dimensión finita expuesto anteriormente en la subsección 2.2.3. Dicho modelo es linealizado alrededor de 3 puntos de operación (cargas de 100 %, 50 % y 0 %). Cabe señalar que Alstom impone restricciones (límites

mínimos y máximos) a las variables de entrada y salida del sistema (Dixon y Pike 2006). Entre la diversidad de esquemas de control aplicados al modelo no lineal y a los 3 modelos lineales del gasificador de Alstom destacan los siguientes (Dixon 2004):

1. Control lineal multivariable PI.
 2. Control PI multivariable sintonizado por optimización con múltiples funciones objetivo.
 3. Control Robusto H^∞ .
 4. Control PID multivariable de estructura y parámetros variables con optimización de múltiples funciones objetivo basado en algoritmos genéticos.
 5. Control basado en observador de Kalman.
 6. Control PI discreto óptimo.
 7. Control de modelo predictivo.
- **Foster Wheeler (Ahlstrom)**. Análogamente a Honeywell propone un controlador MIMO con una matriz de interacción que relaciona (modela) las variables manipuladas y las perturbaciones con las variables controladas de una planta gasificadora de carbón mineral con capacidad de generación de 480MW. Lleva a cabo identificación del proceso en estado estacionario en varios puntos de operación con el objetivo de elegir los mejores puntos de referencia de operación del gasificador por medio de algoritmos de control óptimo. El esquema de control es de modelo predictivo no lineal basado en redes neuronales (Partlow et al. 2003), logrando emisiones muy bajas de NO_x y CO_x en conjunción con un sistema de medición de las variables de flujo de carbón mineral alimentado y de flujo de aire alimentado.

2.2.7. Problemas sin resolver en control de gasificadores.

A pesar de que los reactores de gasificación han sido rediseñados y que los esquemas de control convencionales satisfacen los requerimientos mínimos de regulación de problemas específicos derivados de la gasificación, quedan problemas aún sin resolver (Karppanen 2000):

1. **Control de la fluctuación del valor calórico del combustible alimentado**. Los cambios en el contenido calórico del combustible generan fluctuaciones en la presión del vapor de agua lo que se refleja en un control inestable y una baja eficiencia del proceso. La calidad y el valor calórico del combustible están influidos principalmente por la cantidad de humedad y el contenido de cenizas del mismo. La medición en línea del contenido de energía o humedad del combustible previo a la alimentación resulta muy difícil a nivel industrial. Tal

variable es modelada como una perturbación en los estudios que la toman en cuenta.

2. ***Control de la eficiencia y las emisiones del proceso ante cambios de condiciones de operación continuas (cambios rápidos en la demanda o carga del sistema).***
3. ***La asimetría del lecho.*** Es un reflejo de una distribución inhomogénea de la combustión y gasificación a través del lecho. Las principales causas son la alimentación de combustible junto a una pared del gasificador, diferencias en la calidad del combustible y la formación de columnas de gases volátiles debido a un desbalance de los flujos máscicos de entrada del aire y del combustible y al pobre mezclado del gas dentro del reactor. El principal problema derivado de la asimetría es el estrés térmico al que son sometidos los componentes del reactor debido a las grandes diferencias de temperaturas entre las paredes.
4. ***Incremento de la cantidad de combustible en el lecho.*** Cuando el flujo de alimentación de combustible al reactor provee una potencia mayor a la que es demandada por la carga del sistema y por lo tanto, una gran cantidad de combustible no quemado se acumula en el lecho.

2.3. Modelo unidimensional de un gasificador de lecho fijo.

A continuación, se efectúa la adaptación de un modelo de los diferentes mecanismos de intercambio de energía y masa que se suscitan en un gasificador de lecho fijo de flujo descendente (figura 2.3) a partir de las ecuaciones fundamentales deducidas en el apéndice D. Dicho modelado constituye un punto de partida para formular una metodología generalizada para la obtención del modelo discretizado de una variedad de gasificadores. Las características que hacen atractivo el modelado de este tipo de gasificadores son enumeradas a continuación:

- Son empleados para procesos de conversión de energía a pequeña escala ($< 1.5MWth$) debido a que producen un gas de síntesis más limpio que su contraparte de lecho fijo (updraft).
- El gasificador de lecho fijo de contraflujo (updraft) produce un gas de síntesis con una calidad altamente dependiente de la presencia de productos de la devolatilización. Por el contrario, el valor calórico del gas de síntesis generado por el reactor de flujo concurrente (downdraft) está determinado por la cantidad de monóxido de carbon e hidrógeno presentes en el combustible, haciéndolo flexible respecto al tipo de combustible utilizable. En consecuencia, son adecuados para

la gasificación de biomasa cuyo contenido de volátiles es alto. Es por esto que ocupan más del 75 % del mercado de gasificación de biomasa.

- La velocidad del flujo de combustible entrante debe ser tal que se mantenga un lecho de partículas sólidas a pesar del avance del frente de reacción de pirólisis sobre el combustible sólido.
- El flujo concurrente de aire y combustible evita cambios fuertes en la temperatura a lo largo del reactor a pesar de que la temperatura promedio es alta.
- Es conceptualmente (matemáticamente) fácil de comprender por lo que constituye un buen punto de partida en el modelado general de gasificadores orientado al control que se pretende llevar a cabo en este trabajo.

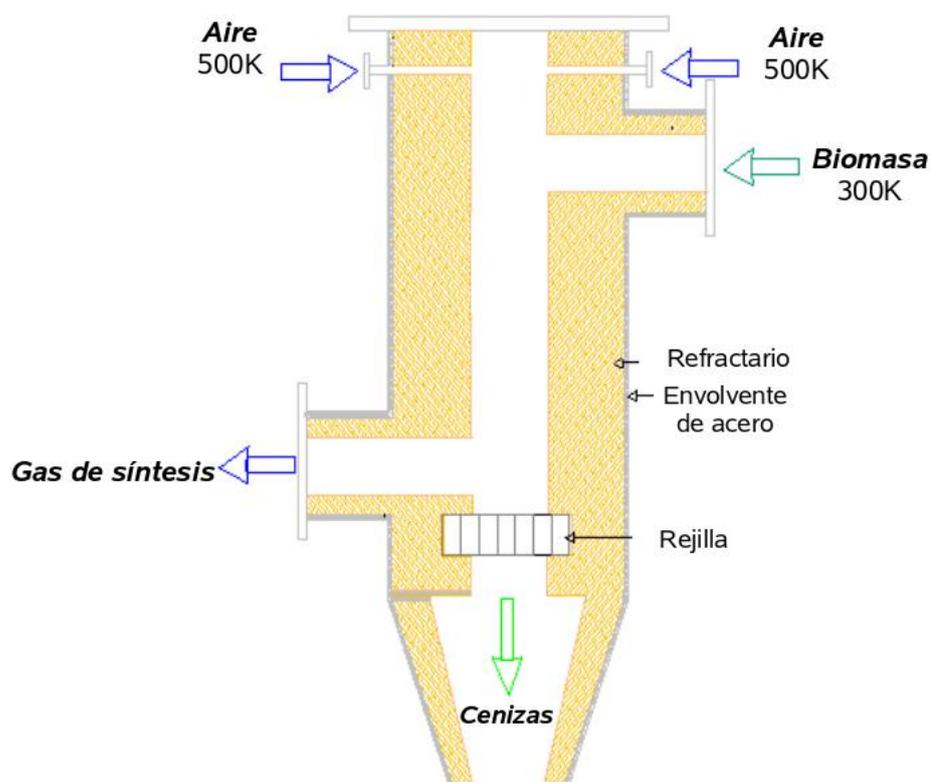


Figura 2.3: Vista frontal de un gasificador de lecho fijo con flujo descendente de biomasa y aire.

El reactor sujeto de este estudio es un gasificador estratificado de flujos paralelos descendentes (figura 2.4) con geometría cilíndrica que contiene un lecho de partículas del combustible sólido sostenido por una rejilla localizada en el fondo de la estructura. El combustible sólido y el agente oxidante (oxígeno o aire) son alimentados por la parte superior del reactor siguiendo un flujo concurrente descendente a través de cuatro zonas o “estratos”:

1. **Zona de calentamiento y secado del combustible sin reacción química.**
2. **Zona de pirólisis flameante o devolatilización.** Se llevan a cabo los siguientes procesos: descomposición térmica sin oxidación del combustible produciendo volátiles y carbonizado, reacciones de gasificación parcial posterior al carbonizado y reacciones de combustión parcial entre el agente oxidante y el combustible.
3. **Zona de oxido-reducción y de descomposición de alquitranes.** Se suscitan reacciones de oxidación homogéneas de los alquitranes y volátiles provenientes de la zona de pirólisis. El carbonizado es oxidado parcialmente y convertido en un gas por efecto de las reacciones de reducción con productos gaseosos de la zona de pirólisis (H_2O y CO_2 principalmente). Es conocida como gasificación adiabática porque no existe intercambio de calor en esta zona.
4. **Zona buffer.** La temperatura disminuye en esta zona hasta un punto en el que no se producen reacciones químicas y por lo tanto el carbonizado inerte (cenizas) predomina. Es una región de almacenamiento de carbonizado caracterizada por la absorción de calor y de oxígeno actuando como un buffer regulador cuando las condiciones de operación varían.

Di Blasi (2000) propone un modelado dinámico para un gasificador estratificado de flujos paralelos atractivo para propósitos de control debido a su moderado nivel de detalle en los submodelos de los fenómenos de transporte y a la simulación numérica que realiza de dos estados en equilibrio de operación del gasificador de lecho fijo. Este modelo de dimensión infinita se toma como punto de partida para deducir dos modelos dinámicos de alto orden del gasificador a partir de dos métodos de discretización espacial: diferencias finitas y volumen de control. Las consideraciones realizadas en dicho método de modelado son enumeradas a continuación:

1. Se asume flujo pistón para ambas fases (la única componente de velocidad no trivial es en la dirección principal de flujo: axial).
2. Modelo euleriano de dos fases (flujo de dos fases separadas).
3. Se considera que se suscitan los procesos siguientes a una velocidad finita:
 - Pirólisis de la biomasa (pirólisis primaria).
 - Descomposición térmica de los alquitranes (pirólisis secundaria).

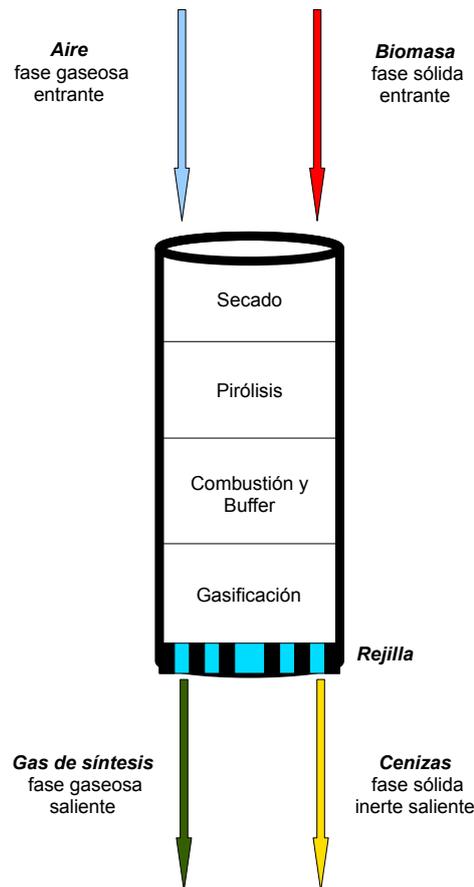


Figura 2.4: Esquema del gasificador de lecho fijo y flujo descendente de biomasa.

- Reacciones heterogéneas de combustión y gasificación del carbonizado.
 - Combustión de los gases (volátiles).
 - Reacción de separación del CO_2 con agua (water-gas shift reaction).
4. Las especies químicas que conforman a la fase gaseosa son: oxígeno (O_2), vapor de agua (H_2O), monóxido de carbono (CO), hidrógeno (H_2), dióxido de carbono (CO_2), hidrocarburo genérico (CH_4), alquitrán en vapor y nitrógeno (N_2).
 5. La fase sólida tiene como componentes al carbonizado y a la madera (biomasa).
 6. Se modelan la transferencia de calor y de masa entre la partícula y el gas mediante los coeficientes de transferencia en los términos fuentes de interfase incluidos en las ecuaciones de transporte.

7. La velocidad del gas es calculada de la ecuación de continuidad y la densidad de la mezcla gaseosa de la ley del gas ideal.
8. El flujo másico del sólido es obtenido de la ecuación de conservación de masa del carbonizado, considerando variaciones en la velocidad del sólido y no de densidad en el esquema de diferencias finitas, mientras que en la metodología de volumen de control, las variaciones del flujo son modeladas por variaciones en la porosidad del sólido y la velocidad del sólido se considera constante a lo largo del reactor.
9. La caída de presión en el reactor se considera uniforme. El modelo es aplicable en reactores cuasi-isobáricos (alta porosidad y lechos de altura relativamente corta). La caída de presión puede volverse significativa si una cantidad importante de partículas pequeñas se acumula en alguna región del reactor o si se forma una capa lo suficientemente gruesa de partículas de cenizas encima de la rejilla.
10. Las reacciones heterogéneas de combustión y gasificación del carbonizado son descritas mediante un modelo de contracción de partícula con núcleo inerte en un proceso isotérmico. Se toman en cuenta dos mecanismos limitantes de la transferencia de masa para modelar una reacción heterogénea: la difusión a través de la película de gas alrededor de la partícula y la cinética química intrínseca. Tales reacciones producen cambios de volumen (porosidad del lecho), cuya variación es calculada a partir de la ecuación de conservación de masa del carbonizado en el modelo de volumen finito propuesto en la sección 3.3. Esto a diferencia del modelo dinámico deducido en la sección 3.2 donde se sigue el esquema propuesto por Di Blasi (2000) que modela las variaciones de flujo másico en el sólido producidas por estos procesos a través de variaciones en la velocidad del sólido manteniendo la densidad y la porosidad del lecho constantes en esta zona.
11. La pirólisis se considera como un proceso que no modifica la estructura del lecho sino su densidad, la cual es obtenida de la ecuación de balance de masa del carbonizado.
12. Ausencia de equilibrio térmico entre las dos fases en las zonas de combustión y pirólisis.
13. Transferencia de calor por radiación en el lecho poroso.
14. Flujos de masa de las dos fases variantes en el tiempo.
15. Partículas de combustible alimentadas son del mismo tamaño y la misma forma (esférica).

16. La hidrodinámica es mucho más rápida que los procesos de intercambio de energía y masa por lo que no se toman en cuenta las ecuaciones de momento lineal de cada fase.
17. El modelo de turbulencia se incluye implícitamente en las propiedades de transporte de masa y energía, así como, en los coeficientes de transferencia de masa y energía interfásicos.

2.3.1. Conservación de las especies químicas y de continuidad.

Fase sólida.

1. Biomasa (B): Madera.

$$\frac{\partial \alpha_s \rho_s Y_{sB}}{\partial t} + \frac{\partial \alpha_s \rho_s Y_{sB} v_s}{\partial z} = -\alpha_s R_{p1} \quad (2.1)$$

2. Carbonizado (C).

$$\frac{\partial \alpha_s \rho_s Y_{sC}}{\partial t} + \frac{\partial \alpha_s \rho_s Y_{sC} v_s}{\partial z} = \alpha_s \nu_{C,p1} R_{p1} - \alpha_s \sum_j W_C r_j \quad (2.2)$$

$j = c5, g1 - g3$

3. Continuidad del sólido:

$$\frac{\partial \alpha_s \rho_s}{\partial t} + \frac{\partial \alpha_s \rho_s v_s}{\partial z} = -\alpha_s (1 - \nu_{C,p1}) R_{p1} - \alpha_s \sum_j W_C r_j = \dot{M}_{g \rightarrow s} \quad (2.3)$$

Fase gaseosa.

4. Especies gaseosas (i).

$$\frac{\partial \alpha_g \rho_g Y_{gi}}{\partial t} + \frac{\partial \alpha_g \rho_g Y_{gi} v_g}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z} \left(\alpha_g \rho_g D_i^{eff} \frac{\partial Y_{gi}}{\partial z} \right) = \alpha_g W_i \sum_j \nu_{i,j} r_j + \alpha_g \nu_{i,p1} R_{p1} - \alpha_g \nu_{i,p2} R_{p2}; \quad i = O_2, H_2, CO, CO_2, CH_4; \quad j = c1 - c5, g1 - g3, wg \quad (2.4)$$

5. Vapor de agua (H_2O).

$$\frac{\partial \alpha_g \rho_g Y_{gH_2O}}{\partial t} + \frac{\partial \alpha_g \rho_g Y_{gH_2O} v_g}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z} \left(\alpha_g \rho_g D_{H_2O}^{eff} \frac{\partial Y_{gH_2O}}{\partial z} \right) = \alpha_g W_{H_2O} \sum_j \nu_{H_2O,j} r_j + \alpha_g \nu_{H_2O,p1} R_{p1}; \quad j = c1 - c5, g1 - g3, wg \quad (2.5)$$

6. Alquitranes en fase de vapor (T).

$$\frac{\partial \alpha_g \rho_g Y_{gT}}{\partial t} + \frac{\partial \alpha_g \rho_g Y_{gT} v_g}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z} \left(\alpha_g \rho_g D_T^{eff} \frac{\partial Y_{gT}}{\partial z} \right) = \alpha_g (\nu_{T,p1} R_{p1} - R_{p2} - W_T r_{c1}) \quad (2.6)$$

7. Nitrógeno (N_2).

$$\rho_{N_2} = \rho_g - \sum_{i \neq N_2} \rho_i \quad (2.7)$$

8. Continuidad del gas.

$$\frac{\partial \alpha_g \rho_g}{\partial t} + \frac{\partial \alpha_g \rho_g v_g}{\partial z} = \alpha_g \sum_i \sum_j W_i \nu_{i,j} r_j + \alpha_g (1 - \nu_{C,p1}) R_{p1} = \dot{M}_{s \rightarrow g} \quad i = N_2, O_2, H_2, CO, CO_2, H_2O, CH_4; \quad j = c1 - c5, g1 - g3, wg \quad (2.8)$$

2.3.2. Conservación de energía (entalpía).

9. Entalpía de la fase gaseosa (\tilde{H}_g).

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \alpha_g \rho_g \sum_i Y_{gi} \tilde{H}_{gi}}{\partial t} + \frac{\partial \alpha_g \rho_g \sum_i Y_{gi} \tilde{H}_{gi} v_k}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z} \left(\alpha_g \kappa_g^{eff} \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) \\ &= - \sum_j R_{gj} \Delta H_{gr,j} + \hat{h}_{s \rightarrow g} (T_s - T_g) \\ & \quad i = N_2, O_2, H_2, CO, CO_2, H_2O, CH_4, T; \quad j = c1 - c4, wg, p2 \quad (2.9) \end{aligned}$$

10. Entalpía de la fase sólida (\tilde{H}_s).

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \alpha_s \rho_s \sum_i Y_{si} \tilde{H}_{si}}{\partial t} + \frac{\partial \alpha_s \rho_s \sum_i Y_{si} \tilde{H}_{si} v_k}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z} \left(\alpha_s \kappa_s^{eff} \frac{\partial T_s}{\partial z} \right) = - \sum_j R_{sj} \Delta H_{sr,j} \\ & + \hat{h}_{g \rightarrow s} (T_g - T_s) \quad i = B, C; \quad j = c5, g1 - g3, p1 \end{aligned}$$

2.3.3. Ecuación de estado termodinámico.

La ley del gas ideal se considera como una ecuación de estado simple que relaciona las coordenadas termodinámicas de la fase gaseosa:

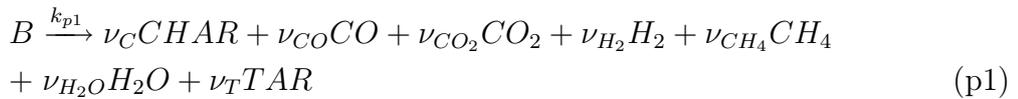
$$P = P_0 = \frac{\rho_g \mathcal{R} T_g}{W_g} \quad (2.10)$$

$$\begin{aligned} W_g &= \left(\sum_{i=1}^{N_g} \frac{Y_{gi}}{W_{gi}} \right)^{-1} = \left(\sum_{i=1}^{N_g-1} \left(\frac{1}{W_{gi}} - \frac{1}{W_{N2}} \right) Y_{gi} + \frac{1}{W_{N2}} \right)^{-1} \\ & \quad i = O_2, H_2, CO, CO_2, H_2O, CH_4, T; \end{aligned} \quad (2.11)$$

2.3.4. Ecuaciones constitutivas de la cinética química.

1. Pirólisis primaria o devolatilización de la biomasa.

Una descripción razonable de este proceso químico es proporcionada por el submodelo de una reacción global con cinética tipo Arrhenius en el que los coeficientes estequiométricos de los volátiles, el carbonizado (CHAR) y los alquitranes (TAR) deben ser especificados de acuerdo a resultados experimentales reportados en la literatura:



$$\begin{aligned}
R_{p1} &= k_{p1}\rho_B \\
k_{p1} &= A_{p1}e^{\left(\frac{-E_{p1}}{\mathcal{R}T_s}\right)}
\end{aligned}
\tag{2.12}$$

2. Pirólisis secundaria.

La descomposición térmica de los alquitranes en un gas secundario cuya composición se determina experimentalmente (equivalente a determinar los coeficientes estequiométricos de los productos) suscitada en los espacios vacíos del lecho es modelada con una reacción global con cinética tipo Arrhenius:



$$\begin{aligned}
R_{p2} &= \alpha_g k_{p2} \rho_T \\
k_{p2} &= A_{p2} e^{\left(\frac{-E_{p2}}{\mathcal{R}T_g}\right)}
\end{aligned}
\tag{2.13}$$

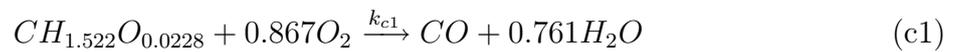
Cabe destacar que en este estudio por simplicidad se desprecia la condensación de alquitranes que siempre se presenta en el lecho fijo y que produce cambios en las propiedades de transporte del mismo.

3. Combustión de volátiles (reacciones homogéneas).

Este modelo incorpora reacciones homogéneas de oxidación de cuatro especies de la fase gaseosa y se basa en Bryden y Ragland (1996) del cual Di Blasi (2004) deriva una simplificación: las cinéticas químicas de las reacciones se consideran de primer orden con respecto al combustible y al comburente.

- *Oxidación de los alquitranes en fase de vapor.*

Los alquitranes son modelados como en Bryden y Ragland (1996) por el hidrocarburo $TAR = CH_{1.522}O_{0.0228}$ con peso molecular $W_T = 94$



$$\begin{aligned}
r_{c1} &= \alpha_g k_{c1} T_e C_T C_{O_2} \\
k_{c1} &= A_{c1} e^{\left(\frac{-E_{c1}}{\mathcal{R}T_e}\right)}
\end{aligned}
\tag{2.14}$$

- *Oxidación del metano.*



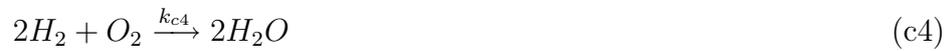
$$\begin{aligned} r_{c2} &= \alpha_g k_{c2} T_e C_{CH_4} C_{O_2} \\ k_{c2} &= A_{c2} e^{\left(\frac{-E_{c2}}{\mathcal{R}T_e}\right)} \end{aligned} \quad (2.15)$$

- *Oxidación del monóxido de carbono.*



$$\begin{aligned} r_{c3} &= \alpha_g k_{c3} C_{CO} C_{O_2} C_{H_2O}^{0.5} \\ k_{c3} &= A_{c3} e^{\left(\frac{-E_{c3}}{\mathcal{R}T_e}\right)} \end{aligned} \quad (2.16)$$

- *Oxidación del hidrógeno.*



$$\begin{aligned} r_{c4} &= \alpha_g k_{c4} C_{H_2} C_{O_2} \\ k_{c4} &= A_{c4} e^{\left(\frac{-E_{c4}}{\mathcal{R}T_e}\right)} \end{aligned} \quad (2.17)$$

donde T_e depende de la relación de la temperatura del gas con la temperatura del sólido:

$$T_e = \begin{cases} \alpha_g T_g + \alpha_s T_s, & \text{si } T_g \leq T_s \\ T_g, & \text{si } T_g > T_s \end{cases} \quad (2.18)$$

4. Reacción de separación del gas con vapor de agua.

El modelo considera una cinética química no trivial (Biba et al. (1978) dedujo la cinética química y Yoon et al. (1978) la constante de equilibrio K_E):



$$\begin{aligned} r_{wg} &= \alpha_g k_{wg} \left(C_{CO} C_{H_2O} - \frac{C_{CO_2} C_{H_2}}{K_E} \right) \\ k_{wg} &= A_{wg} e^{\left(\frac{-E_{wg}}{\mathcal{R}T_g} \right)} \\ K_E &= A_E e^{\left(\frac{E_E}{\mathcal{R}T_g} \right)} \end{aligned} \quad (2.19)$$

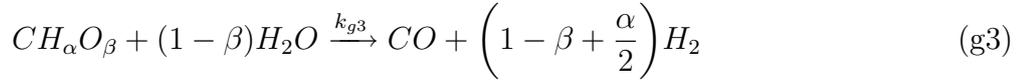
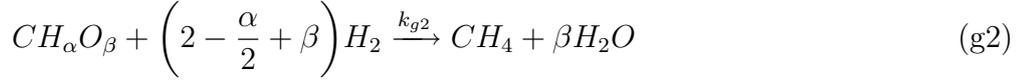
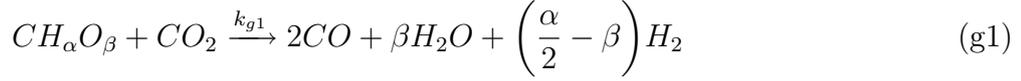
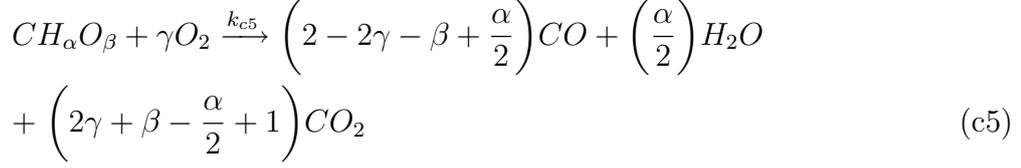
5. Combustión y gasificación del carbonizado.

Existen en la literatura modelos de las reacciones químicas que ocurren entre una fase fluida y una fase sólida con una creciente complejidad en los efectos de transporte que consideran. Sin embargo, en el presente estudio se emplea el modelo de contracción de núcleo no reactivo como la mejor representación de las reacciones heterogéneas que ocurren en el gasificador.

El proceso químico modelado es formado por un conjunto de 4 reacciones heterogéneas globales:

- a) Oxidación parcial del carbonizado (c5).
- b) Gasificación del carbonizado por medio de dióxido de carbono (g1).
- c) Gasificación del carbonizado por medio de hidrógeno (g2).
- d) Gasificación del carbonizado por medio de vapor de agua (g3).

El carbonizado es modelado de manera general como en Di Blasi (2000) por el hidrocarburo sólido: $CHAR = CH_\alpha O_\beta$.



La razón molar entre CO y CO_2 en la reacción (c5) es una función de la temperatura, sin embargo, se elige el valor de referencia 1/1, el cual determina la composición del hidrocarburo que modela al carbonizado de la siguiente manera: 95 % de C , 2 % de H y 3 % de O ($\alpha = 0.2526$, $\beta = 0.0237$ y $\gamma = 0.8013$). Por simplicidad este hidrocarburo es tratado como carbono atómico en el modelo que se deduce aquí ($\alpha = 0$, $\beta = 0$ y $\gamma = 1$). El modelo empleado para describir las 4 reacciones heterogéneas encuentra su fundamento en el modelo de contracción de núcleo inerte de la partícula de carbonizado. Dicho modelo define el concepto de velocidad de reacción efectiva debido a que toma en cuenta la participación simultánea de dos resistencias a la transferencia de masa de una fase a otra: la cinética química intrínseca en la superficie y la difusión a través de la capa delgada de la fase gaseosa que envuelve a la partícula, asumiendo que la partícula es isotérmica. Se supone un modelo de primer orden respecto al agente oxidante o gasificante:

$$r_j = \frac{C_i}{\frac{1}{k_m} + \frac{1}{k_j}} A_p \eta_p \quad (2.20)$$

$$k_j = A_j e^{\left(-\frac{E_j}{RT_s}\right)}; \quad j = c_5, g1 - g3; \quad i = O_2, CO_2, H_2, H_2O.$$

donde A_p es el área de la partícula de carbonizado y η_p es la densidad de número de partículas definida como el número de partículas de la fase sólida por unidad de volumen total, k_m es el coeficiente de transferencia de masa difusivo correspondiente al transporte de la especie reactante a través de la capa de

la fase gaseosa que se forma alrededor de la partícula y k_j es la constante de velocidad de reacción de superficie j .

Si se compara la ecuación 2.20 con el modelo de contracción de núcleo no reactivo para una sola partícula esférica deducido de manera detallada en Levenspiel (1999), se observa que se le ha agregado el factor $A_p\eta_p$ con el propósito de extender su validez al nivel macroscópico del lecho formado en el reactor como se afirma en Hobbs et al. (1992). La densidad de número de partículas η_p , el tamaño de la partícula d_p , el área de la superficie del núcleo no reactivo de la partícula A_p y su relación con el volumen de la misma V_p están dados por las expresiones:

$$\eta_p = \frac{\alpha_s}{V_p} \quad (2.21)$$

$$d_u = X^{1/3}d_{p0} \Rightarrow X = \left(\frac{d_u}{d_{p0}}\right)^3 \quad (2.22)$$

$$X = \frac{v_s}{v_{s0}} \quad (2.23)$$

$$\begin{aligned} d_p &= [(1 - \chi_{ash})d_u^3 + \chi_{ash}d_{p0}^3]^{1/3} \\ &\Rightarrow \left(\frac{d_p}{d_{p0}}\right)^3 = [(1 - \chi_{ash})X + \chi_{ash}] \end{aligned} \quad (2.24)$$

$$d_p = 2r_c \quad A_p = 4\pi r_c^2; \quad V_p = \frac{4}{3}\pi r_c^3 \Rightarrow V_p = A_p \frac{r_c}{3} = A_p \frac{d_p}{6} \quad (2.25)$$

$$A_p\eta_p = \frac{6\alpha_s}{d_p} \quad (2.26)$$

donde X es la fracción del carbonizado presente en la partícula, χ_{ash} es la fracción de cenizas presente en la partícula seca, d_u es el diámetro del núcleo no reactivo y d_{p0} es el diámetro de la partícula de carbonizado inicial. Es posible diferenciar dos submodelos que describen de manera diferente a las cenizas formadas a partir de las reacciones de oxidación y gasificación del carbonizado dentro del modelo de núcleo no reactivo en contracción:

- **Modelo de segregación instantánea de cenizas.** Se supone que las cenizas se separan del núcleo no reactivo y no forman parte de las resistencias a la transferencia de masa del modelo. En este caso, la fracción de cenizas χ_{ash} en la ecuación 2.24 es igual a cero por lo que $d_p = d_u$.
- **Modelo de capa progresiva de cenizas.** Las cenizas permanecen intactas envolviendo al núcleo no reactivo. El oxidante y/o gasificante tienen que atravesar la resistencia a la transferencia de masa impuesta por las cenizas.

2.3.5. Coeficientes de Transferencia de Masa en la Interfase.

Son deducidos a partir de modelos de transporte de masa puramente difusivos que describen el intercambio de masa entre la fase gaseosa y la superficie de la fase sólida por medio de una capa o película estacionaria muy delgada e hipotética (no hay término de almacenamiento o transitorio ni término de transporte convectivo en el balance de masa) conocidos como **modelos de capa límite**. La correlación en términos del número de Schmidt y del número de Reynolds es tomada de Gupta y Thodos (1963). El coeficiente k_m es multiplicado por el factor $\eta_p A_p$ para extender la validez del modelo de una sola partícula a todo el lecho del reactor.

$$\hat{k}_m = \eta_p A_p k_m \quad (2.27)$$

$$k_m = \frac{2.06 v_g}{\alpha_g} Re^{-0.575} Sc^{-(2/3)}; k_m \leq k_m^* \quad (2.28)$$

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

2.3.6. Coeficientes de Transferencia de Calor en la Interfase.

La deducción de las ecuaciones de transporte difusivo en la interfase de calor y de masa es completamente análogo: las ecuaciones constitutivas de transferencia de calor son obtenidas a partir balances de transferencia de calor puramente convectivos en una interfase debido a que se supone que la fase gaseosa forma una capa estacionaria (no varía temporalmente y no existe transporte convectivo) paralela a la superficie de contacto de la fase sólida. En consecuencia, los grupos adimensionales presentes en las correlaciones que definen los coeficientes de transferencia de masa también son análogos a sus correspondientes en el transporte de calor. Así:

(2.29)

$$\begin{aligned} k_m &\longleftrightarrow h_{s \rightarrow g} \\ \text{Número Schmidt} &\longleftrightarrow \text{Número Prandtl} \end{aligned}$$

La correlación en términos del número de Prandtl y del número de Reynolds es obtenida en Gupta y Thodos (1963). El coeficiente $h_{s \rightarrow g}$ es multiplicado por el factor $\eta_p A_p$ para extender la validez del modelo obtenido para una sola partícula a todo el lecho del reactor.

$$\hat{h}_{s \rightarrow g} = \eta_p A_p h_{s \rightarrow g} \quad (2.30)$$

$$h_{s \rightarrow g} = \zeta \frac{2.06 C_{pg} \rho_g v_g}{\alpha_g} Re^{-0.575} Pr^{-(2/3)}; \quad (2.31)$$

donde ζ es un factor correctivo para tomar en cuenta los efectos de transferencia de calor no estacionarios en sistemas reactivos.

2.3.7. Propiedades de transporte del sistema.

1. Fase Gaseosa.

La **viscosidad y la conductividad térmica efectiva** del gas son definidas por las correlaciones experimentales en Purnomo et al. (1990):

$$\lambda_g^{eff} = \lambda_g = 4.8 \times 10^{-4} T_g^{0.717} \quad (2.32)$$

$$\mu_g = 1.98 \times 10^{-5} \left(\frac{T_g}{300} \right)^{2/3} \quad (2.33)$$

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

$$D_{ig} = \frac{0.00143 T^{1.75}}{P W_{ig}^{1/2} \left[(\Sigma_v)_i^{1/3} + (\Sigma_v)_g^{1/3} \right]^2} \quad (2.34)$$

$$W_{ig} = 2 \left[\frac{1}{W_i} + \frac{1}{W_g} \right]^{-1} \quad (2.35)$$

donde W_i es el peso molecular de la especie gaseosa i , W_g es el peso molecular de la especie en mayor proporción, $(\Sigma_v)_i$ es el volumen de difusión de la especie i y $(\Sigma_v)_g$ es el volumen de difusión del gas dominante en la mezcla (calculados a partir de la suma de volúmenes de difusión atómicos que se encuentran tabulados para los elementos básicos en Reid et al. (1987)).

Debido a que el proceso es isobárico, los coeficientes de difusión sólo dependen de la temperatura.

La **densidad del gas** ρ_g se calcula a partir de la ecuación de estado termodinámica (ec. 2.10).

La correlación obtenida por Koufopoulos et al. (1991) de la **capacidad específica del gas** para reactores de lecho fijo es utilizada como referencia para las suposiciones realizadas en la sección 3.1 del siguiente capítulo:

$$C_{pg} = 1005 + (T_g - 300) \quad (2.36)$$

2. Fase sólida.

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

$$\lambda_s^{eff} = d_p \lambda_{rg} + \frac{\lambda_s}{\lambda_s / (d_p \lambda_{rs}) + 1.43(1 - 1.2\alpha_g)} \quad (2.37)$$

$$\lambda_{rg} = 4\sigma\epsilon_g T_g^3; \quad \epsilon_g = 0.05 \quad (2.38)$$

$$\lambda_{rs} = 4\sigma\epsilon_s T_s^3; \quad \epsilon_s = 0.85 \quad (2.39)$$

$$\lambda_s = 0.0013 + 0.05 \left(\frac{T_s}{1000} \right) + 0.63 \left(\frac{T_s}{1000} \right)^2 \quad (2.40)$$

En la suposición 2 de la sección 3.1 del capítulo siguiente **la capacidad específica de la fase sólida** C_{ps} se considera constante y uniforme en el gasificador y se calcula como en Rogel (2007) de un promedio aritmético de la capacidad específica de la biomasa (madera) y la capacidad específica del carbonizado:

$$C_{ps} = \frac{C_{pB} + C_{pC}}{2} \quad (2.41)$$

$$C_{pB} = 1112.0 + 4.85(T_0 - 273) \quad (2.42)$$

$$C_{pC} = 1003.2 + 2.09(T_0 - 273) \quad (2.43)$$

Para calcular la velocidad del sólido a partir de la ecuación de continuidad de la fase es necesario conocer **la densidad del sólido** ρ_s para lo cual se tienen dos opciones:

- a) Considerarla constante a lo largo de todo el gasificador:

$$\rho_s = \rho_{C0} = \nu_C \rho_{B0} \quad (2.44)$$

- b) Aproximarla mediante la ley de los gases ideales justificado por el grado de fluidización de la fase sólida (solo en reactores de lecho fluidizado y de transporte) que se observa en los gasificadores:

$$P = P_0 = \frac{\rho_s \mathcal{R} T_s}{W_s} \quad (2.45)$$

$$W_s = \sum_i W_{si} y_{si}; \quad i = B, A, C; \quad (2.46)$$

Alternativamente, Di Blasi (2004) propone el cálculo de la velocidad del sólido de manera distinta para dos regiones del gasificador definidas por las reacciones heterogéneas que se llevan a cabo en él:

- a) *Región de devolatilización o pirólisis primaria.* La velocidad del sólido es considerada constante y los efectos de las reacciones químicas se ven reflejados en la variación de la densidad parcial del carbonizado (densidad del lecho) expresado en la ecuación 2.2 y por la ecuación que define el tamaño de la partícula ec. (2.24):

$$\frac{\partial \alpha_s \rho_C}{\partial t} + \mathbf{v}_s \frac{\partial \alpha_s \rho_C}{\partial z} = \alpha_s \nu_{C,p1} R_{p1} \quad (2.47)$$

$$\mathbf{v}_s = \mathbf{v}_{s0} \quad (2.48)$$

$$\frac{V_p}{V_{p0}} = \left(\frac{d_p}{d_{p0}} \right)^3 = [(1 - \chi_{ash})X + \chi_{ash}]; \quad d_p \geq d_{pmin} \quad (2.49)$$

donde d_{pmin} es **el tamaño de partícula mínimo** (cuando ha habido conversión completa del carbonizado en gases y las velocidades de reacción son cero) y si se sustituye en la ecuación 2.26 se obtiene el máximo número de densidad de la partícula. Este parámetro describe el contenido inicial de cenizas de la biomasa alimentada al gasificador.

- b) *Región de oxidación y gasificación.* Los efectos inducidos por las reacciones químicas provocan la velocidad del sólido, calculada a partir de la ecuación 2.2 suponiendo que la densidad del lecho es constante:

$$\rho_{C0} \frac{\partial \alpha_s \mathbf{v}_s}{\partial z} = -\alpha_s \sum_j W_C r_j \quad (2.50)$$

$$j = c5, g1 - g3$$

$$\rho_{C0} = \nu_C \rho_{B0} \quad (2.51)$$

$$\frac{V_p}{V_{p0}} = \frac{\mathbf{v}_s}{\mathbf{v}_{s0}} \quad (2.52)$$

2.3.8. Condiciones de frontera macroscópicas.

Las condiciones de frontera necesarias para solucionar cada ecuación diferencial parcial son detalladas en cada extremo del gasificador (cuadro 2.2):

1. El reactor de lecho fijo prototipo utilizado en las simulaciones realizadas en este trabajo es un cilindro hueco con un diámetro interno $D = 0.45m$ y una altura $L = 0.50m$.
2. Se imponen condiciones de frontera de tipo Dirichlet para las 11 variables dependientes (o de transporte) en la parte más alta (cima) del gasificador ($z = 0$). Aquí se introducen los dos flujos másicos de operación: el de la biomasa y el del aire. Las condiciones de frontera para la velocidad de cada fase pueden ser proporcionadas en términos de flujos volumétricos y/o de flujos másicos. Para simular el equilibrio de operación en el que los frentes de reacción de combustión, pirólisis y gasificación se encuentran concentrados en la cima del reactor denotado como **equilibrio estabilizado en la cima** es necesario imponer un flujo másico de combustible sólido en la entrada del gasificador de $\dot{m}_s(z = 0) = 18kg/h$ y un flujo másico de aire de $\dot{m}_g(z = 0) = 27kg/h$ para tener una relación aire/biomasa de 1.5. A partir de estos flujos y de las densidades de los flujos entrantes se calculan las velocidades del gas y del sólido asumiendo flujo pistón:

$$\mathbf{v}_{g0} = \frac{\dot{m}_g(z = 0)}{\rho_g(z = 0) \cdot A} \quad (2.53)$$

$$\mathbf{v}_{s0} = \frac{\dot{m}_s(z = 0)}{\alpha_s \rho_{s0} \cdot A} \quad (2.54)$$

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

donde A es el área transversal del tubo interno del reactor.

3. En el fondo del gasificador ($z = L$) se imponen condiciones tipo Neumann para las temperaturas de ambas fases y las concentraciones másicas del gas saliente.
4. Las constantes de referencia empleados en la tabla de condiciones de frontera se encuentran en el apéndice F.

Cuadro 2.2: Condiciones de frontera macroscópicas del gasificador.

| | Valores de las variables de transporte en $z=L$. | Valores de las variables de transporte en $z=0$. |
|---------------------------------------|--|---|
| Concentración de los gases volátiles. | $\frac{\partial \rho_i}{\partial z} = 0;$ $i = CO_2, CO, H_2, CH_4, T$ | $\rho_i = 0;$ $i = CO_2, CO, H_2, CH_4, T$ |
| Concentración de los gases del aire. | $\frac{\partial \rho_i}{\partial z} = 0;$ $i = O_2, H_2O$ | $\rho_i = \rho_{g0} Y_{i0};$ $i = N_2, O_2, H_2O$ |
| Concentración de la biomasa. | | $\rho_B = \rho_{B0}$ |
| Concentración de la humedad. | | $\rho_A = \rho_{B0} Y_{L0}$ |
| Concentración del carbonizado. | | $\rho_C = 0$ |
| Temperatura del gas. | $\frac{\partial T_g}{\partial z} = 0$ | $T_g = T_{g0}$ |
| Temperatura del sólido. | $\frac{\partial T_s}{\partial z} = 0$ | $T_s = T_{s0}$ |
| Velocidad del gas. | | $\mathbf{v}_g = \mathbf{v}_{g0}$ |
| Velocidad del sólido. | | $\mathbf{v}_s = \mathbf{v}_{s0}$ |

Capítulo 3

Deducción de un modelo dinámico para propósitos de control.

El modelo en ecuaciones diferenciales parciales de la sección 2.3 es un sistema dinámico de dimensión infinita cuya utilidad en control es limitada. Es por ello que el objetivo de este capítulo es obtener un modelo dinámico de alto orden que aproxime el comportamiento de las variables dependientes del modelo a lo largo del reactor con el objetivo de aplicar conceptos de simplificación sistemática de sistemas dinámicos de alto orden como la reducción de orden en sistemas dinámicos no lineales mediante perturbaciones singulares.

El dominio espacial del sistema de ecuaciones diferenciales parciales de segundo orden es discretizado o cuantizado en un conjunto de puntos finito llamado malla cuyo tamaño es ajustado de acuerdo a restricciones de exactitud y estabilidad del método numérico. La literatura de dinámica de fluidos distingue 4 métodos de discretización principales (Patankar 1980):

1. **Método de volumen de control.** El dominio espacial es dividido de manera continua en subregiones o volúmenes de control. Las variables dependientes son aproximadas en cada volumen y sustituidas en las ecuaciones diferenciales. Las ecuaciones discretizadas resultan de la integración espacial en cada volumen de control.
2. **Método variacional.** Es un enfoque de cálculo de variaciones en el cual se propone un funcional y se minimiza respecto a los valores de las variables en los nodos o elementos de la malla espacial discreta a fin de proponer un esquema de discretización estable y exacto.
3. **Método de residuales ponderados.** Propone aproximar la solución $\hat{\varphi}$ a la ecuación diferencial mediante una combinación lineal de funciones básicas ortogonales y diseñar los coeficientes de la aproximación lineal de manera que al sustituir $\hat{\varphi}$ en la ecuación diferencial se produzca un residual ($R = \frac{d\varphi(z)}{dz} - f(\varphi, z)$)

pequeño en algún sentido de norma. Todos los métodos de discretización espacial de ecuaciones diferenciales parciales pueden ser formulados bajo la perspectiva de residuales ponderados.

4. **Método de diferencias finitas espaciales.** Son métodos numéricos que aproximan derivadas espaciales de grado arbitrario con un orden de exactitud determinado por medio de funciones básicas de interpolación (polinomios de Lagrange y Hermite) o el desarrollo de series de Taylor centradas en un conjunto de valores de la solución $y(z)$ en puntos de la malla.

En la sección 3.1 se llevan a cabo algunas simplificaciones previas del modelo de la sección 2.3 que facilitan su discretización espacial. En las dos secciones subsecuentes del capítulo se desarrollan dos metodologías de discretización, que resultan en la deducción de dos modelos dinámicos de alto orden que aproximan al sistema dinámico de dimensión infinita de la sección 2.3 bajo las consideraciones siguientes:

1. ***Diferencias finitas (sección 3.2).*** Se busca reproducir los resultados numéricos reportados en Di Blasi (2000), aproximando las derivadas espaciales con diferencias finitas de primer orden (método de upwind en los términos convectivos y diferencias centradas en los términos de transporte difusivos). Una ventaja significativa que ofrece esta discretización espacial es la medida exacta del error de aproximación (incertidumbre) introducido por el método.
2. ***Volumen de control (sección 3.3).*** El dominio espacial es discretizado en volúmenes de control y se realiza un promediado espacial de las ecuaciones en derivadas parciales en cada volumen o elemento de control de acuerdo a la metodología de la sección D. Se realizan consideraciones físicas adicionales que simplifican el proceso de discretización sobre el modelo de la sección 2.3. El modelo dinámico deducido tiene un nivel de complejidad computacional menor al obtenido por el método de diferencias finitas por lo que es más adecuado para propósitos de control y optimización.

En resumen, el primer método de discretización es utilizado como referencia del segundo método de discretización al comparar su desempeño y capacidad de reproducir los aspectos esenciales del modelo original.

3.1. Simplificación de las ecuaciones diferenciales parciales.

De manera general, las ecuaciones de transporte del modelo propuesto para el gasificador de lecho fijo tienen la siguiente estructura:

$$\frac{\partial \alpha_k \rho_k \varphi_k}{\partial t} + \frac{\partial \alpha_k \rho_k \varphi_k \mathbf{v}_k}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z} \left(\alpha_k \rho_k D_k^{eff} \frac{\partial \varphi_k}{\partial z} \right) = R_k(\varphi_k); \quad k = g, s;$$

Desarrollando los productos en cada derivada espacial y temporal respecto a la variable de transporte general φ_k :

$$\begin{aligned} & \alpha_k \rho_k \frac{\partial \varphi_k}{\partial t} + \frac{\partial \alpha_k \rho_k}{\partial t} \varphi_k + \frac{\partial \alpha_k \rho_k \mathbf{v}_k}{\partial z} \varphi_k + \alpha_k \rho_k \mathbf{v}_k \frac{\partial \varphi_k}{\partial z} - \frac{\partial \alpha_k \rho_k D_k^{eff}}{\partial z} \frac{\partial \varphi_k}{\partial z} \\ & - \alpha_k \rho_k D_k^{eff} \frac{\partial^2 \varphi_k}{\partial z^2} = R_k(\varphi_k); \quad k = g, s; \end{aligned} \quad (3.1)$$

Alternativamente se desarrollan únicamente los productos en la derivada temporal y de la primera derivada espacial respecto a la variable de transporte general φ_k :

$$\begin{aligned} & \alpha_k \rho_k \frac{\partial \varphi_k}{\partial t} + \frac{\partial \alpha_k \rho_k}{\partial t} \varphi_k + \frac{\partial \alpha_k \rho_k \mathbf{v}_k}{\partial z} \varphi_k + \alpha_k \rho_k \mathbf{v}_k \frac{\partial \varphi_k}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z} \left(\alpha_k \rho_k D_k^{eff} \frac{\partial \varphi_k}{\partial z} \right) \\ & = R_k(\varphi_k); \quad k = g, s; \end{aligned} \quad (3.2)$$

Agrupando el segundo y tercer término del lado izquierdo se obtiene el lado izquierdo de la ecuación de continuidad de cada fase (ec. (2.8) y ec. (2.3)):

$$\begin{aligned} & \alpha_k \rho_k \frac{\partial \varphi_k}{\partial t} - \alpha_k \rho_k D_{ik}^{eff} \frac{\partial^2 \varphi_k}{\partial z^2} + \left(\alpha_k \rho_k \mathbf{v}_k - \frac{\partial \alpha_k \rho_k D_k^{eff}}{\partial z} \right) \frac{\partial \varphi_k}{\partial z} + (\dot{M}_{j \rightarrow k}) \varphi_k \\ & = R_k(\varphi_k); \quad k = g, s; \end{aligned} \quad (3.3)$$

Haciendo lo mismo para la ecuación alternativa (3.2) se obtiene:

$$\alpha_k \rho_k \frac{\partial \varphi_k}{\partial t} + \alpha_k \rho_k \mathbf{v}_k \frac{\partial \varphi_k}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z} \left(\alpha_k \rho_k D_k^{eff} \frac{\partial \varphi_k}{\partial z} \right) = R_k(\varphi_k) - (\dot{M}_{j \rightarrow k}) \varphi_k; \quad k = g, s;$$

3.1.1. Especies químicas de las dos fases.

Las ecuaciones de conservación de las especies químicas de la fase gaseosa tienen la estructura general de la ec. (3.3) mientras que para las especies químicas de la fase sólida los términos de difusión desaparecen:

$$\alpha_s \frac{\partial \rho_{ls}}{\partial t} + \alpha_s \frac{\partial \rho_{ls} \mathbf{v}_s}{\partial z} = R_{ls}; \quad l = B, C \quad (3.4)$$

$$\alpha_g \rho_g \frac{\partial Y_{ig}}{\partial t} + \alpha_g \rho_g \mathbf{v}_g \frac{\partial Y_{ig}}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z} \left(\alpha_g \rho_g D_{ig}^{eff} \frac{\partial Y_{ig}}{\partial z} \right) = R_{ig} - (\dot{M}_{s \rightarrow g}) Y_{ig} \quad (3.5)$$

$$i = N_2, O_2, H_2, CO, CO_2, H_2O, CH_4, T;$$

donde R_{ig} son los términos fuente o de generación en el lado derecho de las ecuaciones de las especies gaseosas: (2.4), (3.7) y (3.8); R_{is} son los términos fuente o de generación en el lado derecho de las ecuaciones de especies sólidas: (2.1), (??) y (2.2); $\dot{M}_{s \rightarrow g}$ es el término de generación del lado de derecho de la ecuación de continuidad (2.8):

$$R_{ig} = \alpha_g W_i \sum_j \nu_{i,j} r_j + \alpha_g \nu_{i,p1} R_{p1} + \alpha_g \nu_{i,p2} R_{p2}; \quad (3.6)$$

$$i = O_2, H_2, CO, CO_2, CH_4;$$

$$R_{H_2O} = \alpha_g W_{H_2O} \sum_j \nu_{H_2O,j} r_j + \alpha_g \nu_{H_2O,p1} R_{p1}; \quad (3.7)$$

$$R_T = \alpha_g (\nu_{T,p1} R_{p1} - R_{p2} - W_T r_{c1}); \quad j = c1 - c5, g1 - g3, wg \quad (3.8)$$

$$\dot{M}_{s \rightarrow g} = \alpha_g \sum_i \sum_j W_i \nu_{i,j} r_j + \alpha_g (1 - \nu_{C,p1}) R_{p1} \quad (3.9)$$

$$i = N_2, O_2, H_2, CO, CO_2, H_2O, CH_4; \quad j = c1 - c5, g1 - g3, wg$$

$$R_B = -\alpha_s R_{p1} \quad (3.10)$$

$$R_C = \alpha_s \nu_{C,p1} R_{p1} - \alpha_s \sum_j W_C r_j; \quad j = c5, g1 - g3 \quad (3.11)$$

3.1.2. Entalpías (Temperaturas) de las fases.

Es posible realizar dos suposiciones respecto a la entalpía de las fases:

1. \hat{H}_k no es conocida de antemano y es necesario calcularla de acuerdo a la ecuación de estado en función de la composición química y de la temperatura de la fase.
2. \hat{H}_k es una función de la temperatura de la fase conocida empíricamente.

Suposición 1.

De acuerdo a las ecuaciones de entalpía del gas (2.9) y de la entalpía del sólido (2.10), se sustituye a las entalpías térmicas de cada especie química por la expresión:

$$\tilde{H}_{ki} = C_{pi}(T_k - T_0) \quad (3.12)$$

1. Temperatura de la fase gaseosa.

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \alpha_g \rho_g \sum_{i=1}^{N_g} C_{pi} Y_{gi} (T_g - T_0)}{\partial t} + \frac{\partial \alpha_g \rho_g \sum_{i=1}^{N_g} C_{pi} Y_{gi} (T_g - T_0) \mathbf{v}_g}{\partial z} \\ & - \frac{\partial}{\partial z} \left(\alpha_g \kappa_g^{eff} \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) = - \sum_j R_{gj} \Delta H_{gr,j} + \hat{h}_{s \rightarrow g} (T_s - T_g) \\ & i = N_2, O_2, H_2, CO, CO_2, H_2O, CH_4, T; \quad j = c1 - c4, wg, p2 \end{aligned} \quad (3.13)$$

2. Temperatura de la fase sólida.

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \alpha_s \rho_s \sum_{i=1}^{N_s} C_{pi} Y_{si} (T_s - T_0)}{\partial t} + \frac{\partial \alpha_s \rho_s \sum_{i=1}^{N_s} C_{pi} Y_{si} (T_s - T_0) \mathbf{v}_s}{\partial z} \\ & - \frac{\partial}{\partial z} \left(\alpha_s \kappa_s^{eff} \frac{\partial T_s}{\partial z} \right) = - \sum_j R_{sj} \Delta H_{sr,j} + \hat{h}_{g \rightarrow s} (T_g - T_s) \\ & i = B, C; \quad j = c5, g1 - g3, p1 \end{aligned} \quad (3.14)$$

Ya que no se tiene una ecuación de conservación para la especie N_2 empleamos la restricción de continuidad en la suma de entalpías específicas del gas:

$$Y_{N_2} = 1 - Y_{O_2} - Y_{H_2} - Y_{CO} - Y_{CO_2} - Y_{CH_4} - Y_{H_2O} - Y_T \quad (3.15)$$

$$C_{pg} = \sum_{i=1}^{N_g} C_{pi} Y_{gi} = \sum_{i=1}^{N_g-1} (C_{pi} - C_{pN_2}) Y_{gi} + C_{pN_2} \quad (3.16)$$

Posteriormente se sustituye la ec. (3.16) en la ec. (3.13) y se desarrollan los productos de las derivada temporal y la primera derivada espacial (solo en término convectivo) para obtener una ecuación de la temperatura de cada fase:

1. Temperatura de la fase gaseosa.

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial \alpha_g \rho_g \sum_{i=1}^{N_g-1} (C_{pi} - C_{pN2}) Y_{gi} (T_g - T_0)}{\partial t} \\
& + \frac{\partial \alpha_g \rho_g \sum_{i=1}^{N_g-1} (C_{pi} - C_{pN2}) Y_{gi} \mathbf{v}_g (T_g - T_0)}{\partial z} \\
& + \frac{\partial \alpha_g \rho_g}{\partial t} C_{pN2} (T_g - T_0) + \frac{\partial \alpha_g \rho_g \mathbf{v}_g}{\partial z} C_{pN2} (T_g - T_0) \\
& + \alpha_g \rho_g \left(\sum_{i=1}^{N_g-1} (C_{pi} - C_{pN2}) Y_{gi} + C_{pN2} \right) \left(\frac{\partial T_g}{\partial t} + \mathbf{v}_g \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) \\
& - \frac{\partial}{\partial z} \left(\alpha_g \kappa_g^{eff} \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) = - \sum_j R_{gj} \Delta H_{gr,j} + \hat{h}_{s \rightarrow g} (T_s - T_g) \\
& \quad i = O_2, H_2, CO, CO_2, H_2O, CH_4, T; \quad j = c1 - c4, wg, p2 \quad (3.17)
\end{aligned}$$

2. Temperatura de la fase sólida.

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial \alpha_s \rho_s \sum_i C_{pi} Y_{si} (T_s - T_0)}{\partial t} + \frac{\partial \alpha_s \rho_s \sum_i C_{pi} Y_{si} \mathbf{v}_s (T_s - T_0)}{\partial z} \\
& + \alpha_s \rho_s \sum_i C_{pi} Y_{si} \frac{\partial T_s}{\partial t} + \alpha_s \rho_s \sum_i C_{pi} Y_{si} \mathbf{v}_s \frac{\partial T_s}{\partial z} \\
& - \frac{\partial}{\partial z} \left(\alpha_s \kappa_s^{eff} \frac{\partial T_s}{\partial z} \right) = - \sum_j R_{sj} \Delta H_{sr,j} + \hat{h}_{g \rightarrow s} (T_g - T_s) \\
& \quad i = B, C; \quad j = c5, g1 - g3, p1 \quad (3.18)
\end{aligned}$$

Si se factorizan los calores específicos de las especies y el término de la temperatura multiplicando a las derivadas de los primeros dos términos y se sustituyen las derivadas materiales de cada especie química según la ecuación de las especies gaseosas (2.4), la ecuación de continuidad del gas (2.8) y las ecuaciones de las especies sólidas (2.1) y (2.2) en la sumatoria se logra:

1. Temperatura de la fase gaseosa.

$$\begin{aligned}
& \alpha_g \rho_g \left(\sum_{i=1}^{N_g-1} (C_{pi} - C_{pN2}) Y_{gi} + C_{pN2} \right) \left(\frac{\partial T_g}{\partial t} + \mathbf{v}_g \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) \\
& - \frac{\partial}{\partial z} \left(\alpha_g \kappa_g^{eff} \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) + \sum_{i=1}^{N_g-1} (C_{pi} - C_{pN2}) \frac{\partial}{\partial z} \left(\alpha_g \rho_g D_i^{eff} \frac{\partial Y_{gi}}{\partial z} \right) (T_g - T_0) \\
& = - \sum_j R_{gj} \Delta H_{gr,j} - \sum_{i=1}^{N_g-1} (C_{pi} - C_{pN2}) R_{ig} (T_g - T_0) - \dot{M}_{s \rightarrow g} C_{pN2} (T_g - T_0) \\
& + \hat{h}_{s \rightarrow g} (T_s - T_g) \\
& \quad i = N_2, O_2, H_2, CO, CO_2, H_2O, CH_4, T; \quad j = c1 - c4, wg, p2 \quad (3.19)
\end{aligned}$$

donde R_{ig} son los términos fuente o de generación en el lado derecho de la ecuación (2.4). Si se desarrolla el segundo término del lado derecho de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}
& \sum_{i=1}^{N_g-1} (C_{pi} - C_{pN2}) R_{ig} (T_g - T_0) = \sum_{i=1}^{N_g-1} C_{pi} R_{ig} - \sum_{i=1}^{N_g-1} R_{ig} C_{pN2} (T_g - T_0) \\
& = \sum_{i=1}^{N_g-1} C_{pi} R_{ig} - \dot{M}_{s \rightarrow g} C_{pN2} (T_g - T_0) \quad (3.20)
\end{aligned}$$

Debido a que no hay término de generación para el N_2 se cumple que:

$$\sum_{i=1}^{N_g-1} R_{ig} = \dot{M}_{s \rightarrow g} \quad (3.21)$$

De esta manera la ecuación de la temperatura del gas está dada por la expresión:

$$\begin{aligned}
& \alpha_g \rho_g \left(\sum_{i=1}^{N_g-1} (C_{pi} - C_{pN2}) Y_{gi} + C_{pN2} \right) \left(\frac{\partial T_g}{\partial t} + \mathbf{v}_g \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) \\
& - \frac{\partial}{\partial z} \left(\alpha_g \kappa_g^{eff} \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) + \sum_{i=1}^{N_g-1} (C_{pi} - C_{pN2}) \frac{\partial}{\partial z} \left(\alpha_g \rho_g D_i^{eff} \frac{\partial Y_{gi}}{\partial z} \right) (T_g - T_0) \\
& = - \sum_j R_{gj} \Delta H_{gr,j} - \sum_{i=1}^{N_g-1} C_{pi} R_{ig} (T_g - T_0) + \hat{h}_{s \rightarrow g} (T_s - T_g) \\
& \quad i = N_2, O_2, H_2, CO, CO_2, H_2O, CH_4, T; \quad j = c1 - c4, wg, p2 \quad (3.22)
\end{aligned}$$

2. Temperatura de la fase sólida.

$$\begin{aligned}
& \alpha_s \rho_s \sum_i (C_{pi} Y_{si}) \left(\frac{\partial T_s}{\partial t} + \mathbf{v}_s \frac{\partial T_s}{\partial z} \right) - \frac{\partial}{\partial z} \left(\alpha_s \kappa_s^{eff} \frac{\partial T_s}{\partial z} \right) \\
&= - \sum_j R_{sj} \Delta H_{sr,j} - \sum_i C_{pi} R_{is} (T_s - T_0) + \hat{h}_{g \rightarrow s} (T_g - T_s) \\
& \quad i = B, C; \quad j = c5, g1 - g3, p1
\end{aligned} \tag{3.23}$$

donde R_{is} son los términos fuente o de generación en el lado derecho de las ecuaciones de especies sólidas: (2.1) y (2.2).

Suposición 2.

La ecuación de las entalpías de cada fase tiene una modificación debido al término difusivo en función de la temperatura:

$$\alpha_k \rho_k \frac{\partial \hat{H}_k}{\partial t} - \alpha_k \lambda_k^{eff} \frac{\partial^2 T_k}{\partial z^2} + \alpha_k \rho_k \mathbf{v}_k \frac{\partial \hat{H}_k}{\partial z} - \frac{\partial \alpha_k \lambda_k^{eff}}{\partial z} \frac{\partial T_k}{\partial z} + (\dot{M}_{j \rightarrow k}) \hat{H}_k = Q_k; \quad k = g, s;$$

donde Q_k es el término de generación de la ecuación de entalpía de cada fase:

$$Q_g = - \sum_j R_{gj} \Delta H_{gr,j} + \hat{h}_{s \rightarrow g} (T_s - T_g) \tag{3.24}$$

$$\begin{aligned}
Q_s &= - \sum_l R_{sl} \Delta H_{sr,l} + \hat{h}_{g \rightarrow s} (T_g - T_s) \\
& \quad j = c1 - c4, wg, p2; \quad l = c5, g1 - g3, p1
\end{aligned} \tag{3.25}$$

De manera general la entalpía es una función conocida de la temperatura por lo que empleando la regla de la cadena se deduce una ecuación para la temperatura:

$$\begin{aligned}
& \left(\alpha_k \rho_k \frac{\partial \hat{H}_k(T_k)}{\partial T_k} \right) \frac{\partial T_k}{\partial t} - \alpha_k \lambda_k^{eff} \frac{\partial^2 T_k}{\partial z^2} + \left(\alpha_k \rho_k \mathbf{v}_k \frac{\partial \hat{H}_k(T_k)}{\partial T_k} - \frac{\partial \alpha_k \lambda_k^{eff}}{\partial z} \right) \frac{\partial T_k}{\partial z} \\
& \quad + (\dot{M}_{j \rightarrow k}) \hat{H}_k(T_k) = Q_k; \quad k = g, s;
\end{aligned} \tag{3.26}$$

Alternativamente, la parte difusiva de la ecuación se deja sin desarrollar para su discretización por lo que la ecuación anterior puede ser expresada compactamente:

$$\begin{aligned}
& \left(\alpha_k \rho_k \frac{\partial \hat{H}_k(T_k)}{\partial T_k} \right) \frac{\partial T_k}{\partial t} + \left(\alpha_k \rho_k \mathbf{v}_k \frac{\partial \hat{H}_k(T_k)}{\partial T_k} \right) \frac{\partial T_k}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z} \left(\alpha_g \kappa_g^{eff} \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) \\
&= Q_k - (\dot{M}_{j \rightarrow k}) \hat{H}_k(T_k) \quad k = g, s;
\end{aligned} \tag{3.27}$$

3.1.3. Continuidad del gas (Ecuación de velocidad del gas).

La velocidad de la fase gaseosa es calculada mediante la ecuación de continuidad:

$$\frac{\partial \alpha_g \rho_g}{\partial t} + \alpha_g \rho_g \frac{\partial \mathbf{v}_g}{\partial z} + \frac{\partial \alpha_g \rho_g}{\partial z} \mathbf{v}_g = \dot{M}_{s \rightarrow g} \quad (3.28)$$

Despejando la derivada espacial de la velocidad del gas y suponiendo que la fracción volumétrica α_g es constante:

$$\alpha_g \rho_g \frac{\partial \mathbf{v}_g}{\partial z} = \dot{M}_{s \rightarrow g} - \alpha_g \left(\frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \frac{\partial \rho_g}{\partial z} \mathbf{v}_g \right) \quad (3.29)$$

La relación constitutiva de la densidad del gas es la del gas ideal (2.10):

$$\rho_g = \frac{P_0 W_g}{\mathcal{R} T_g} = \frac{P_0 \sum_i^{N_g} W_{gi} Y_{gi}}{\mathcal{R} T_g} \quad i = N_2, O_2, H_2, CO, CO_2, H_2O, CH_4, T \quad (3.30)$$

De manera análoga al calor específico total del gas en la ec. (3.16) se aplica la restricción de fracciones molares (y_{gi}) idéntica a la de las fracciones másicas de la ec. (3.15), a la definición del peso molecular promedio del gas :

$$W_g = \sum_{i=1}^{N_g} W_{gi} y_{gi} = \sum_{i=1}^{N_g-1} (W_{gi} - W_{N2}) y_{gi} + W_{N2} \quad (3.31)$$

En términos de las fracciones másicas el peso molecular promedio del gas se expresa de la siguiente forma:

$$W_g = \left(\sum_{i=1}^{N_g} \frac{Y_{gi}}{W_{gi}} \right)^{-1} = \left(\sum_{i=1}^{N_g-1} \left(\frac{1}{W_{gi}} - \frac{1}{W_{N2}} \right) Y_{gi} + \frac{1}{W_{N2}} \right)^{-1} \quad (3.32)$$

Las derivadas temporal y espacial convectiva de la densidad del gas por lo tanto son:

$$\frac{\partial \rho_g}{\partial t} = \left(-W_g \sum_{i=1}^{N_g-1} \left(\frac{1}{W_{gi}} - \frac{1}{W_{N2}} \right) \frac{\partial Y_{gi}}{\partial t} - \frac{1}{T_g} \frac{\partial T_g}{\partial t} \right) \rho_g \quad (3.33)$$

$$\mathbf{v}_g \frac{\partial \rho_g}{\partial z} = \left(-W_g \sum_{i=1}^{N_g-1} \left(\frac{1}{W_{gi}} - \frac{1}{W_{N2}} \right) \mathbf{v}_g \frac{\partial Y_{gi}}{\partial z} - \frac{1}{T_g} \mathbf{v}_g \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) \rho_g \quad (3.34)$$

Sustituyendo en la ecuación de continuidad las derivadas y agrupando términos semejantes:

$$\alpha_g \rho_g \frac{\partial \mathbf{v}_g}{\partial z} = \dot{M}_{s \rightarrow g} - \alpha_g \rho_g \left[-W_g \sum_{i=1}^{N_g-1} \left(\frac{1}{W_{gi}} - \frac{1}{W_{N2}} \right) \left(\frac{\partial Y_{gi}}{\partial t} + \mathbf{v}_g \frac{\partial Y_{gi}}{\partial z} \right) - \frac{1}{T_g} \left(\frac{\partial T_g}{\partial t} + \mathbf{v}_g \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) \right]$$

Al sustituir la ecuación de especies químicas gaseosas (3.5) y la ecuación de la temperatura del gas (3.22) en la ecuación anterior se obtiene una expresión estática para la velocidad del gas:

$$\begin{aligned} \alpha_g \rho_g \frac{\partial \mathbf{v}_g}{\partial z} &= \dot{M}_{s \rightarrow g} + W_g \sum_{i=1}^{N_g-1} \left(\frac{1}{W_{gi}} - \frac{1}{W_{N2}} \right) \left(\frac{\partial}{\partial z} \left(\alpha_g \rho_g D_{ig}^{eff} \frac{\partial Y_{ig}}{\partial z} \right) + R_{ig} - (\dot{M}_{s \rightarrow g}) Y_{ig} \right) \\ &+ \frac{1}{C_{pg} T_g} \left(\frac{\partial}{\partial z} \left(\alpha_g \kappa_g^{eff} \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) - \sum_{i=1}^{N_g-1} (C_{pi} - C_{pN2}) \frac{\partial}{\partial z} \left(\alpha_g \rho_g D_i^{eff} \frac{\partial Y_{gi}}{\partial z} \right) (T_g - T_0) \right) \\ &+ \frac{1}{C_{pg} T_g} \left(Q_g - \sum_{i=1}^{N_g-1} C_{pi} R_{ig} (T_g - T_0) \right) \end{aligned} \quad (3.35)$$

donde el calor específico del gas C_{pg} es calculado mediante la ec. (3.16).

Al agrupar términos fuente o de generación y términos de transporte la ecuación de velocidad estática es calculada mediante la ecuación:

$$\begin{aligned} \alpha_g \rho_g \frac{\partial \mathbf{v}_g}{\partial z} &= W_g \sum_{i=1}^{N_g-1} \left(\frac{1}{W_{gi}} - \frac{1}{W_{N2}} \right) \left(\frac{\partial}{\partial z} \left(\alpha_g \rho_g D_{ig}^{eff} \frac{\partial Y_{ig}}{\partial z} \right) \right) \\ &+ \frac{1}{C_{pg} T_g} \left(\frac{\partial}{\partial z} \left(\alpha_g \kappa_g^{eff} \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) - \sum_{i=1}^{N_g-1} (C_{pi} - C_{pN2}) \frac{\partial}{\partial z} \left(\alpha_g \rho_g D_i^{eff} \frac{\partial Y_{gi}}{\partial z} \right) (T_g - T_0) \right) \\ &+ \frac{1}{C_{pg} T_g} \left(Q_g - \sum_{i=1}^{N_g-1} C_{pi} R_{ig} (T_g - T_0) \right) + W_g \sum_{i=1}^{N_g-1} \left(\frac{1}{W_{gi}} - \frac{1}{W_{N2}} \right) \left(R_{ig} - (\dot{M}_{s \rightarrow g}) Y_{ig} \right) \\ &+ \dot{M}_{s \rightarrow g} \end{aligned} \quad (3.36)$$

3.1.4. Densidad del carbonizado (Ecuación de la velocidad del sólido).

La velocidad de la fase sólida es constante en las zonas de secado y pirólisis y cambia de acuerdo a la siguiente ecuación en la zona de oxidación y combustión:

$$\rho_{s0} Y_{c0} \frac{\partial \mathbf{v}_s}{\partial z} = - \sum_j W_{Crj}; \quad j = c5, g1, g2, g3 \quad (3.37)$$

La densidad del carbonizado es constante en la zona de gasificación y combustión y varía en la zona de pirólisis de acuerdo a la ecuación:

$$\frac{\partial \alpha_s \rho_s Y_C}{\partial t} + \frac{\partial \alpha_s \rho_s Y_C}{\partial z} \mathbf{v}_{s0} = R_{p1} \quad (3.38)$$

3.2. Semidiscretización con diferencias finitas.

Una vez realizadas las simplificaciones se procede a discretizar las derivadas espaciales del modelo de parámetros distribuidos para reducir el sistema de ecuaciones en derivadas parciales a un sistema de ecuaciones en derivadas ordinarias por medio del **Método de Diferencias Finitas** de primer orden. Es decir, el objetivo fundamental de esta sección es convertir el problema de valores a la frontera en un sistema dinámico de gran escala (alto orden) con condiciones iniciales, al cual es posible aplicar técnicas de análisis de estabilidad y metodologías de control de sistemas dinámicos complejos con el fin de caracterizarlo cuantitativa y cualitativamente.

Después del tratamiento de la sección anterior, el modelo unidimensional del gasificador tiene la siguiente estructura:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial \varphi}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z} \left(D^{eff} \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right) &= F(\varphi, \phi); \\ g(\varphi, \phi, \frac{\partial \phi}{\partial z}) &= 0; \end{aligned} \quad (3.39)$$

donde $\varphi, F \in \mathbb{R}^{11}$ y $\phi, g, \mathbf{v} \in \mathbb{R}^2$.

El método de diferencias finitas de primer orden híbrido es empleado para la discretización de las primeras derivadas espaciales, mientras que el esquema de diferencias centradas aproxima a las derivadas de segundo orden.

A continuación se presentan los operadores en diferencias espaciales deducidos a partir de series de Taylor y polinomios de interpolación de Lagrange, que son aplicados al sistema de ecuaciones diferenciales parciales (3.39):

El método upwind de primer orden es una combinación de los esquemas de diferencias finitas hacia atrás (backward) y hacia adelante (forward) de primer orden:

$$\mathbf{v}_i \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)_i = \max(\mathbf{v}_i, 0) \cdot \left(\frac{\varphi_i - \varphi_{i-1}}{z_i - z_{i-1}} \right) + \min(\mathbf{v}_i, 0) \cdot \left(\frac{\varphi_{i+1} - \varphi_i}{z_{i+1} - z_i} \right) \quad (3.40)$$

Esta implementación en diferencias finitas ajusta la dirección de transporte convectivo de acuerdo al signo del coeficiente de transporte de la derivada de primer grado(velocidad generalizada de movimiento).

El método de diferencias centradas de tres puntos de la malla espacial que aproxima la segunda derivada espacial de la ecuación generalizada (3.39) es deducido al discretizar la derivada externa con un esquema de dirección preferente(forward o backward) de primer orden y posteriormente aproximar la derivada interior mediante un operador de dirección preferente contraria al utilizado en la derivada externa(backward o forward). En consecuencia, se obtienen dos métodos de diferencias centradas al operar en diferente orden los operadores en diferencias forward y backward:

- Backward-Forward.

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial z} \left(D^{eff} \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)_i &= \frac{D_i^{eff} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)_i - D_{i-1}^{eff} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)_{i-1}}{z_i - z_{i-1}}; \\ \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)_i &= \left(\frac{\varphi_{i+1} - \varphi_i}{z_{i+1} - z_i} \right); \\ \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)_{i-1} &= \left(\frac{\varphi_i - \varphi_{i-1}}{z_i - z_{i-1}} \right);\end{aligned}\tag{3.41}$$

Agrupando términos semejantes de las variables de transporte:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial z} \left(D^{eff} \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)_i &= a_1 \cdot \varphi_{i+1} + a_2 \cdot \varphi_i + a_3 \cdot \varphi_{i-1} \\ a_1 &= \frac{D_i^{eff}}{\Delta z_i \cdot \Delta z_{i+1}}; \\ a_2 &= - \left(\frac{D_i^{eff}}{\Delta z_i \cdot \Delta z_{i+1}} + \frac{D_{i-1}^{eff}}{\Delta z_i^2} \right); \\ a_3 &= \frac{D_{i-1}^{eff}}{\Delta z_i^2};\end{aligned}\tag{3.42}$$

- Forward-Backward.

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial z} \left(D^{eff} \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)_i &= \frac{D_{i+1}^{eff} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)_{i+1} - D_i^{eff} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)_i}{z_{i+1} - z_i}; \\ \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)_{i+1} &= \left(\frac{\varphi_{i+1} - \varphi_i}{z_{i+1} - z_i} \right); \\ \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)_i &= \left(\frac{\varphi_i - \varphi_{i-1}}{z_i - z_{i-1}} \right);\end{aligned}\tag{3.43}$$

Agrupando términos semejantes de las variables de transporte:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial z} \left(D^{eff} \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)_i &= a_1 \cdot \varphi_{i+1} + a_2 \cdot \varphi_i + a_3 \cdot \varphi_{i-1} \\
a_1 &= \frac{D_{i+1}^{eff}}{\Delta z_{i+1}^2}; \\
a_2 &= - \left(\frac{D_{i+1}^{eff}}{\Delta z_{i+1}^2} + \frac{D_i^{eff}}{\Delta z_i \cdot \Delta z_{i+1}} \right); \\
a_3 &= \frac{D_i^{eff}}{\Delta z_i \cdot \Delta z_{i+1}};
\end{aligned} \tag{3.44}$$

Debido a la simplificación realizada inicialmente en el modelo del gasificador de considerar que la dinámica del momento es muy rápida, las ecuaciones de momento dinámicas para ambas fases son despreciables y se optó por emplear la ecuación de conservación de masa del gas (continuidad) para obtener la velocidad del gas y la ecuación de conservación de la masa de carbonizado para el cálculo de la velocidad del sólido. Dicha consideración está justificada debido a que experimentalmente se observa que la hidrodinámica del gasificador es mucho más rápida que las demás y se ve reflejada en una reducción de orden del modelo resultante, desde el punto de vista de perturbaciones singulares. En consecuencia, el sistema en representación de estados deducido después de discretizar espacialmente el sistema de ecuaciones diferenciales parciales por el método propuesto inicialmente es un sistema de ecuaciones diferenciales con restricciones algebraicas de la siguiente estructura:

$$\begin{aligned}
\frac{dx}{dt} &= f(x, v) \\
0 &= g(x, v); \quad x, f \in \mathbb{R}^n; \quad v, g \in \mathbb{R}^m
\end{aligned} \tag{3.45}$$

donde $n = (11) \cdot (NX)$, $n = (2) \cdot (NX)$ y NX es el tamaño de la malla espacial de discretización. Existen dos metodologías que abordan el problema de la ecuación (3.45):

1. **Directa.** Se emplea el teorema de la función implícita que garantiza la existencia en una vecindad de \mathbb{R}^m de una función vectorial única y suave $\{G : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^m \mid v = G(x)\}$ si la matriz Jacobiana $J_v = \frac{\partial g}{\partial v}$ es no singular (Khalil 2002). De esta manera se encuentra una aproximación de la función G : $\hat{G}(x) = \hat{v}$ al linealizar alrededor del punto (x_0, v_0) por la serie de Taylor vectorial las

restricciones algebraicas:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= f(x, v) \\ 0 &= g(x_0, v_0) + \frac{dg(x_0, v_0)}{dv} \cdot (v - v_0) + \frac{dg(x_0, v_0)}{dx} \cdot (x - x_0); \end{aligned} \quad (3.46)$$

Es posible obtener una buena aproximación de la función G mediante un método de Newton vectorial al evaluar el Jacobiano respecto a las variables diferenciales x en el valor provisto por el método de integración numérica temporal en cada paso de integración $\frac{dg(x_0, v_0)}{dx}$, haciendo cero el tercer término del lado derecho de la ecuación (3.46). Finalmente la estructura de las iteraciones de punto fijo vectoriales converge a una aproximación de la función G :

$$\frac{dx}{dt} = f(x, v) \quad (3.47)$$

$$v_i = \hat{G}(x) = v_{i-1} - \frac{dg(x, v_{i-1})}{dv} \cdot g(x, v_{i-1}); \quad (3.48)$$

De las restricciones algebraicas en la ec.(3.47), se sustituyen los elementos del vector $\hat{v} = v_i$ después de la convergencia del método de Newton en la iteración i en la función $f(x, \hat{G}(x))$ del sistema de ecuaciones diferenciales (3.48) y se integra en un paso j el sistema de ecuaciones diferenciales reducido. De la misma manera se procede en cada paso de integración:

$$\left(\frac{dx}{dt} \right)_j = f(x_j, v_i) \quad (3.49)$$

$$v_i = \hat{G}(x_j) = v_{i-1} - \frac{dg(x_j, v_{i-1})}{dv} \cdot g(x_j, v_{i-1}); \quad (3.50)$$

2. **Indirecta.** Se reduce el índice diferencial del sistema de ecuaciones diferenciales con restricciones algebraicas mediante una sucesión de diferenciaciones y manipulaciones algebraicas con el objetivo de obtener un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias donde las restricciones algebraicas son transformadas en ecuaciones diferenciales, aumentando el estado del sistema. Si se obtiene la derivada de Lie de la parte algebraica de las ecuaciones (3.45):

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= f(x, v) \\ 0 &= \frac{dg(x, v)}{dt} = \frac{dg(x, v)}{dx} \cdot \frac{dx}{dt} + \frac{dg(x, v)}{dv} \cdot \frac{dv}{dt}; \end{aligned} \quad (3.51)$$

Dado que el Jacobiano $J_v = \frac{\partial g}{\partial v}$ es no singular en cierto dominio de operación se despeja la derivada temporal de las variables algebraicas v y se sustituye la

derivada temporal de las variables diferenciales x en la segunda parte de (3.51) para deducir el sistema de estados ampliado:

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= f(x, v) \\ \frac{dv}{dt} &= -\left(\frac{dg(x, v)}{dv}\right)^{-1} \frac{dg(x, v)}{dx} \cdot f(x, v);\end{aligned}\quad (3.52)$$

El índice diferencial está definido para un sistema de ecuaciones diferenciales-algebraicas: ec.(3.45) como el número mínimo de diferenciaciones analíticas (de Lie) tal que las ecuaciones diferenciales-algebraicas (DAE) diferenciados puedan ser transformados por manipulaciones algebraicas en un sistema de ecuaciones diferenciales explícitas(lineales en las derivadas temporales).

Matlab es capaz de resolver DAEs con índice igual a 1, sin embargo, para evitar las dificultades numéricas inherentes al método de Matlab (inconsistencia de condiciones iniciales) se calcula la parte algebraica por separado en cada paso de integración y se sustituye en el sistema de estados garantizando el teorema de la función implícita (Jacobiano no singular) según la metodología Directa expuesta.

3.3. Semidiscretización por medio de volumen finito.

En la simulación del sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias con restricciones algebraicas obtenido a partir de la discretización por métodos de diferencias finitas (ec. 3.45) pueden presentarse las siguientes dificultades numéricas:

- Las ecuaciones diferenciales se vuelven muy “stiff” ya que el paso de integración que calculan los integradores numéricos de matlab (ode23tb, ode23s, ode15s) es muy pequeño $1 \times 10^{-6} s$ en gran parte de los intervalos de tiempo de simulación lo cual incrementa considerablemente el tiempo total de resolución.
- La región de operación de las variables algebraicas v (velocidades del gas y sólido) incluye puntos de singularidad del Jacobiano $J_v = \frac{\partial g}{\partial v}$.
- El cálculo de condiciones iniciales consistentes de la DAE introduce un retardo inicial significativo en la simulación.

Es por ello que se propone un método alternativo de discretización de volumen finito o de control para cada elemento de la malla de las 13 ecuaciones de conservación que constituyen el modelo del gasificador:

Las variables algebraicas, es decir, las velocidades del gas y del sólido son resueltas en las interfases de los volúmenes cilíndricos, es decir, en una malla estructurada, mientras que las variables de estado ($T_s, T_g, Y_{kg}, \rho_{js}$) son resueltas en el centro geométrico de los volúmenes de control como se ilustra en la figura 3.1:

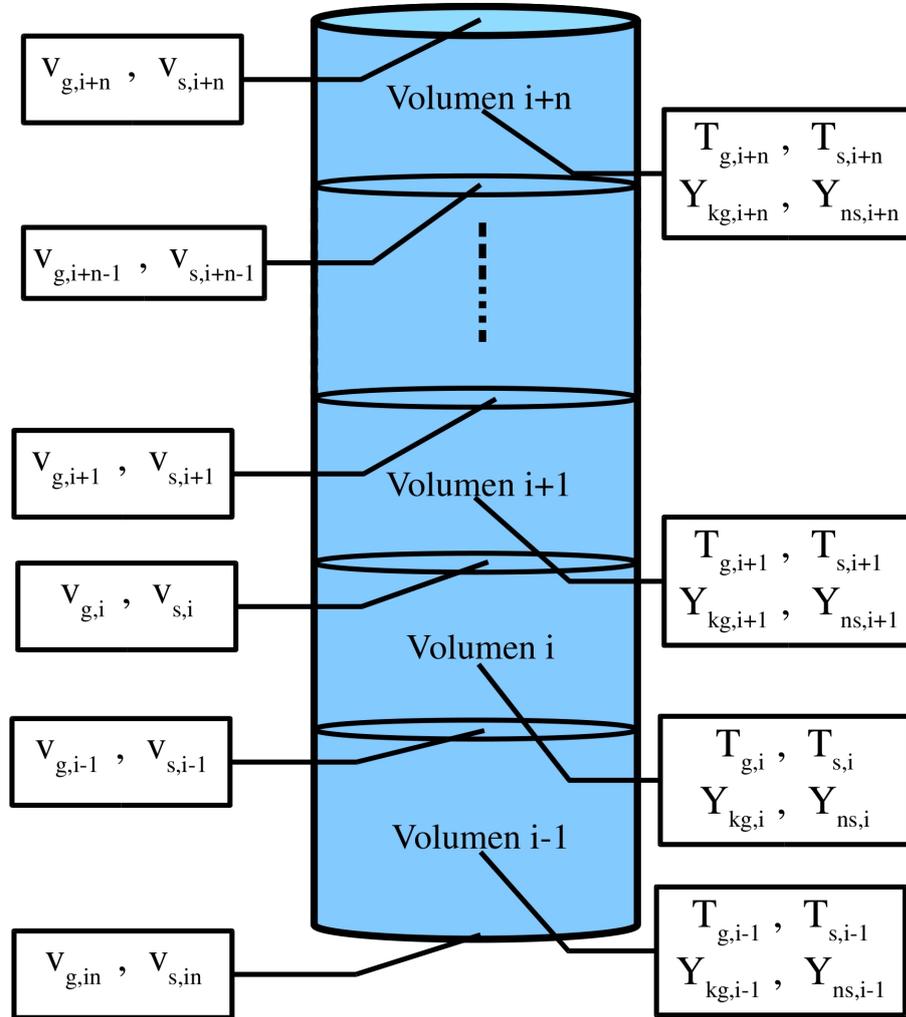


Figura 3.1: Reactor discretizado espacialmente en volúmenes de control con malla estructurada.

La metodología de modelado de dos fases generalizada presentada en el apéndice D es aplicada en la discretización espacial unidimensional de las ecuaciones de conservación definiendo los siguientes promedios espaciales de las variables de transporte de las fases en el volumen de control i :

$$\frac{1}{z_i - z_{i-1}} \int_{z_{i-1}}^{z_i} \alpha_k \rho_k \varphi_k dz = \alpha_{k,i} \rho_{k,i} \varphi_{k,i}; \quad k = g, s \quad (3.53)$$

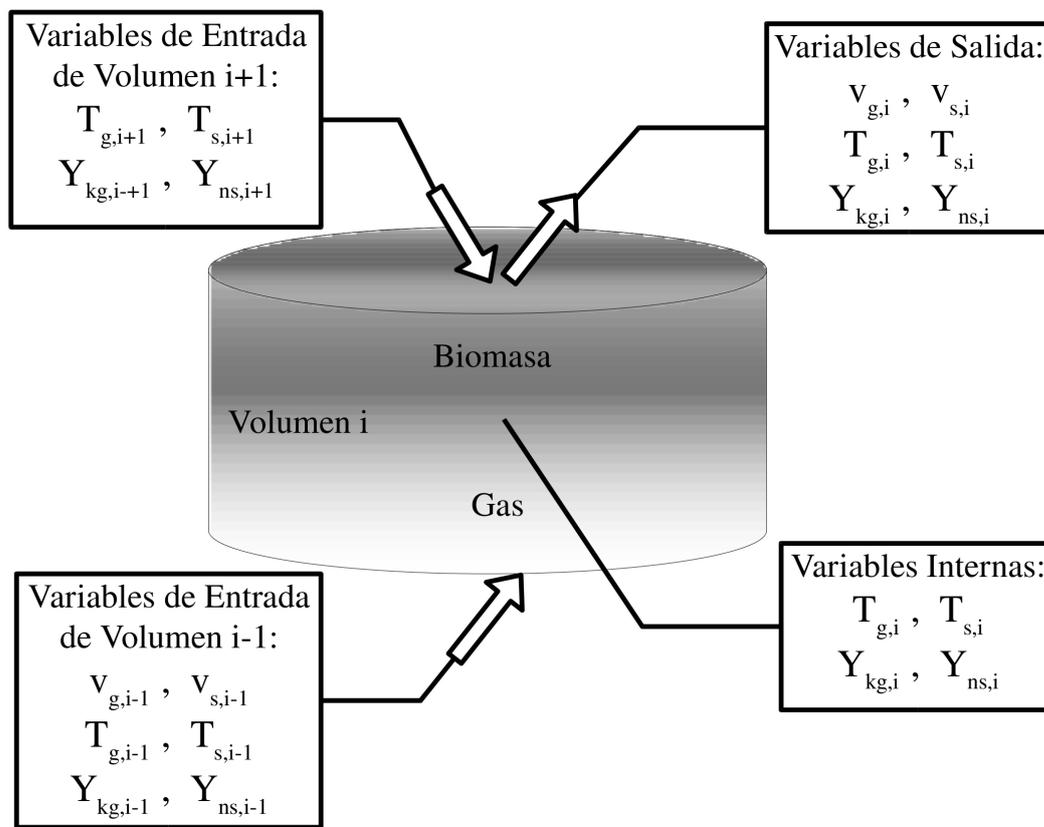


Figura 3.2: Volumen de control i con variables de interconexión con los volúmenes de control contiguos.

Se definen las variables promediadas para el volumen de control i :

$$\alpha_{g,i} = \frac{V_{g,i}}{V_{T,i}} = \frac{\Delta z_{g,i}}{\Delta z_i}; \quad (3.54)$$

$$\alpha_{s,i} = \frac{V_{s,i}}{V_{T,i}} = \frac{\Delta z_{s,i}}{\Delta z_i}; \quad (3.55)$$

$$\rho_{g,i} = \frac{m_{g,i}}{\Delta z_{g,i}A}; \quad \rho_{s,i} = \frac{m_{s,i}}{\Delta z_{s,i}A};$$

$$\rho_{g0,i} = \alpha_{g,i}\rho_{g,i} = \frac{m_{g,i}}{\Delta z_iA}; \quad \rho_{s0,i} = \alpha_{s,i}\rho_{s,i} = \frac{m_{s,i}}{\Delta z_iA}; \quad (3.56)$$

Donde $\rho_{s0,i}$ y $\rho_{g0,i}$ son las densidades aparentes de la fase sólida y de la fase gaseosa respectivamente y son constantes, al igual que las masas de control de cada fase $m_{s,i}$, $m_{g,i}$.

De acuerdo a la sección 2.3, los procesos heterogéneos de transferencia de masa que producen un cambio del volumen (y por lo tanto porosidad del medio) en las fases

son las reacciones de gasificación y de combustión de biomasa carbonizada, mientras que la pirólisis y el secado producen solo cambios en la densidad del sólido y no en la estructura geométrica. Los cambios en el volumen se encuentran representados en las derivadas temporales de $\Delta z_{g,i}$ y $\Delta z_{s,i}$ de los balances de masa de cada fase

3.3.1. Continuidad del gas (Ecuación de velocidad del gas).

La velocidad de la fase gaseosa es calculada mediante la ecuación de continuidad:

$$\frac{\partial \alpha_g \rho_g}{\partial t} + \frac{\partial \alpha_g \rho_g \mathbf{v}_g}{\partial z} = \dot{M}_{s \rightarrow g} \quad (3.57)$$

Al integrar la ecuación de continuidad en el volumen de control i :

$$\int_{z_{i-1}}^{z_i} \frac{\partial \alpha_g \rho_g}{\partial t} dz \cdot (A) + \int_{z_{i-1}}^{z_i} \frac{\partial \alpha_g \rho_g \mathbf{v}_g}{\partial z} dz \cdot (A) = \int_{z_{i-1}}^{z_i} \dot{M}_{s \rightarrow g} dz \cdot (A) \quad (3.58)$$

Se supone que el volumen de control sobre el que se integra no varía con el tiempo y que el promedio volumétrico de la variable transportada por la ecuación (3.57) está dado por el valor de la variable densidad en el centro del volumen de acuerdo a la ecuación (3.53). Adicionalmente, se aplica el teorema fundamental del cálculo al transporte convectivo de la masa en la ecuación de continuidad del volumen i :

$$\frac{\partial \alpha_{g,i} \rho_{g,i} \Delta z_i A}{\partial t} + \left(\alpha_{g,i} \rho_{g,i} \mathbf{v}_{g,i} A - \alpha_{g,i-1} \rho_{g,i-1} \mathbf{v}_{g,i-1} A \right) = \dot{M}_{s \rightarrow g,i} A \Delta z_i \quad (3.59)$$

La derivada temporal de la masa de control del gas en el primer término es cero y de la definición de flujo másico en flujo de tubería ideal se tiene que $\dot{m}_{g,i} = \alpha_{g,i} \rho_{g,i} \mathbf{v}_{g,i} A$:

$$\dot{m}_{g,i} - \dot{m}_{g,i-1} = \dot{M}_{s \rightarrow g,i} A \Delta z_i \quad (3.60)$$

$$\dot{M}_{s \rightarrow g,i} = \frac{\rho_{g,i}}{\Delta z_i} \frac{d \Delta z_{g,i}}{dt} + (1 - \nu_{Cp1}) \alpha_{g,i} R_{p1,i} \quad (3.61)$$

Se considera que las reacciones de gasificación y combustión del carbonizado contribuyen a la reducción del volumen del sólido y a la transferencia de masa al gas por medio del balance de masa del carbonizado:

3.3.2. Densidad del carbonizado (Ecuación del cambio de volumen del sólido y gas).

Según el modelo de Di Blasi (2000) las variaciones en la velocidad del sólido y la densidad del carbonizado se calculan mediante el balance de masa del carbonizado de la siguiente forma: La velocidad de la fase sólida es constante en las zonas de secado y pirólisis y cambia de acuerdo a la siguiente ecuación en la zona de oxidación y

combustión:

$$\rho_{C0} \frac{\partial \mathbf{v}_s}{\partial z} = -W_C (R_{c5} + R_{g1} + R_{g2} + R_{g3}); \quad (3.62)$$

Sin embargo, en el actual trabajo se modelan los cambios de velocidad como cambios de volumen en el balance de masa del carbonizado en las zonas de combustión y gasificación:

$$\frac{\partial \alpha_s \rho_s Y_C}{\partial t} + \frac{\partial \alpha_s \rho_s Y_C \mathbf{v}_s}{\partial z} = -\alpha_s W_C (R_{c5} + R_{g1} + R_{g2} + R_{g3}); \quad (3.63)$$

Al integrar en el volumen de control:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{z_{i-1}}^{z_i} \alpha_s \rho_s Y_C dz A + \int_{z_{i-1}}^{z_i} \frac{\partial \alpha_s \rho_s Y_C \mathbf{v}_s}{\partial z} dz A = - \int_{z_{i-1}}^{z_i} \alpha_s W_C (R_{c5} + R_{g1} + R_{g2} + R_{g3}) dz A$$

Aplicando el Teorema Fundamenta del Cálculo al término convectivo del balance del carbonizado y sabiendo que la densidad del carbonizado ($\rho_{C0} = \alpha_s \rho_s Y_C$) en la zona de gasificación y combustión es constante el balance queda:

$$\rho_{C0} A \frac{\partial \Delta z_{s,i}}{\partial t} + \rho_{C0} \mathbf{v}_{s,i} A - \rho_{C0} \mathbf{v}_{s,i-1} A = -\alpha_{s,i} W_C (R_{c5} + R_{g1} + R_{g2} + R_{g3}) \Delta z_i A$$

Debido a que los flujos másicos provenientes del sólido son modelados como cambios de volumen del sólido, la velocidad del sólido es constante en la zona de combustión y gasificación. La velocidad de reducción de volumen del sólido es por tanto:

$$\frac{\partial \Delta z_{s,i}}{\partial t} = - \frac{W_C}{\rho_{C0} A} \alpha_{s,i} (R_{c5} + R_{g1} + R_{g2} + R_{g3}) \Delta z_i A \quad (3.64)$$

En consecuencia, la reducción del volumen ocupado por el sólido modela de manera indirecta la variación del flujo másico convectivo del sólido reportado en la literatura a lo largo del reactor, manteniendo la velocidad del sólido y el flujo másico convectivo del sólido constantes en la zona de gasificación y combustión.

La velocidad de aumento del volumen del gas es modelado, de manera complementaria, como el negativo del lado derecho de la ec. (3.64), es decir, el volumen que se pierde en el sólido se gana en la fase gaseosa:

$$\frac{\partial \Delta z_{g,i}}{\partial t} = \frac{W_C}{\rho_{C0} A} \alpha_{s,i} (R_{c5} + R_{g1} + R_{g2} + R_{g3}) \Delta z_i A \quad (3.65)$$

En el presente trabajo se propone mantener la velocidad del sólido constante a lo largo del reactor y variar el flujo másico de convección del sólido en la zona de pirólisis por medio de variaciones en la densidad del sólido. Para lo cual se plantean los balances de masa del carbonizado y la biomasa en la zona de pirólisis:

3.3.3. Especies de la fase sólida.

La densidad aparente de la biomasa definida como $\rho_B = \alpha_s \rho_s Y_B$ es inventariada en la ecuación de conservación de masa en la zona de pirólisis:

$$\frac{\partial \alpha_s \rho_s Y_B}{\partial t} + \frac{\partial \alpha_s \rho_s Y_B \mathbf{v}_s}{\partial z} = -\alpha_s R_{p1} \quad (3.66)$$

Esta ecuación es integrada en el volumen de control:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{z_{i-1}}^{z_i} \alpha_s \rho_s Y_B dz A + \int_{z_{i-1}}^{z_i} \frac{\partial \alpha_s \rho_s Y_B \mathbf{v}_s}{\partial z} dz A = \int_{z_{i-1}}^{z_i} -\alpha_s R_{p1} dz A \quad (3.67)$$

Empleando el Teorema Fundamental del Cálculo en la integral del término convectivo:

$$\frac{\partial \alpha_{s,i} \rho_{s,i} Y_{B,i} \Delta z_i A}{\partial t} + \alpha_{s,i} \rho_{s,i} Y_{B,i} \mathbf{v}_{s,i-1} A - \alpha_{s,i-1} \rho_{s,i-1} Y_{B,i-1} \mathbf{v}_{s,i-1} A = -\alpha_{s,i} R_{p1,i} \Delta z_i A$$

Se sabe que la densidad aparente del sólido es constante y está definida como $\rho_{s0,i} = \alpha_{s,i} \rho_{s,i}$. En consecuencia, la masa aparente del sólido es constante en el volumen de control por definición: $m_{s,i} = \rho_{s0,i} \Delta z_i A$. Adicionalmente, se considera que el volumen y la velocidad del sólido son constantes en la pirólisis por lo que el balance final para la biomasa es:

$$m_{s,i} \frac{\partial Y_{B,i}}{\partial t} + \mathbf{v}_{s,i-1} \left(\frac{m_{s,i}}{\Delta z_i} Y_{B,i} - \frac{m_{s,i-1}}{\Delta z_{i-1}} Y_{B,i-1} \right) = -\alpha_{s,i} R_{p1,i} \Delta z_i A \quad (3.68)$$

Simplificando:

$$\frac{\partial Y_{B,i}}{\partial t} + \mathbf{v}_{s,i-1} \left(\frac{1}{\Delta z_i} Y_{B,i} - \frac{m_{s,i-1}}{m_{s,i} \Delta z_{i-1}} Y_{B,i-1} \right) = -\frac{1}{\rho_{s,i}} R_{p1,i} \quad (3.69)$$

La densidad del carbonizado ($\rho_C = \alpha_s \rho_s Y_C$) es constante en la zona de gasificación y combustión y varía en la zona de pirólisis. Sin embargo, tales variaciones son tomadas en cuenta en la fracción másica Y_C y la densidad del sólido aparente es constante de acuerdo a la ecuación:

$$\frac{\partial \alpha_s \rho_s Y_C}{\partial t} + \frac{\partial \alpha_s \rho_s Y_C \mathbf{v}_s}{\partial z} = \nu_{Cp1} \alpha_s R_{p1} \quad (3.70)$$

Tal ecuación es integrada en el volumen de control y tras emplear el Teorema fundamental del Cálculo el balance está dado por la expresión:

$$\frac{\partial \alpha_{s,i} \rho_{s,i} Y_{C,i} \Delta z_i A}{\partial t} + \alpha_{s,i} \rho_{s,i} Y_{C,i} \mathbf{v}_{s,i-1} A - \alpha_{s,i-1} \rho_{s,i-1} Y_{C,i-1} \mathbf{v}_{s,i-1} A = \nu_{Cp1} \alpha_{s,i} R_{p1,i} \Delta z_i A$$

Debido a que el volumen y la velocidad del sólido son constantes en la pirólisis el

balance final para el carbonizado es:

$$\frac{\partial Y_{C,i}}{\partial t} + \mathbf{v}_{s,i-1} \left(\frac{1}{\Delta z_i} Y_{C,i} - \frac{m_{s,i-1}}{m_{s,i} \Delta z_{i-1}} Y_{C,i-1} \right) = \frac{1}{\rho_{s,i}} \nu_{Cp1} R_{p1,i} \quad (3.71)$$

3.3.4. Especies de la fase gaseosa.

Las especies químicas gaseosas involucradas obedecen a ecuaciones de conservación de masa con la estructura siguiente:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \alpha_g \rho_g Y_{kg}}{\partial t} + \frac{\partial \alpha_g \rho_g Y_{kg} \mathbf{v}_g}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z} \left(\alpha_g \rho_g D_{kg}^{eff} \frac{\partial Y_{kg}}{\partial z} \right) &= \alpha_g R_{kg} \\ k &= N_2, O_2, H_2, CO, CO_2, H_2O, CH_4, T; \end{aligned} \quad (3.72)$$

La integración espacial en el volumen de control i :

$$\begin{aligned} &\frac{\partial}{\partial t} \int_{z_{i-1}}^{z_i} \alpha_g \rho_g Y_{kg} dz A + \int_{z_{i-1}}^{z_i} \frac{\partial \alpha_g \rho_g Y_{kg} \mathbf{v}_g}{\partial z} dz A - \int_{z_{i-1}}^{z_i} \frac{\partial}{\partial z} \left(\alpha_g \rho_g D_{kg}^{eff} \frac{\partial Y_{kg}}{\partial z} \right) dz A \\ &= \int_{z_{i-1}}^{z_i} \alpha_g R_{kg} dz A \end{aligned} \quad (3.73)$$

Del Teorema Fundamental del Cálculo aplicado a los términos de transporte y considerando que la malla de la velocidad está situada en las fronteras del volumen de control se tiene el balance de masa:

$$\begin{aligned} &\frac{\partial \alpha_{g,i} \rho_{g,i} Y_{kg,i} \Delta z_i A}{\partial t} + \alpha_{g,i} \rho_{g,i} Y_{kg,i} \mathbf{v}_{g,i-1} A - \alpha_{g,i-1} \rho_{g,i-1} Y_{kg,i-1} \mathbf{v}_{g,i-1} A \\ &- \left(\alpha_{g,i} \rho_{g,i} D_{kg}^{eff} \left(\frac{\partial Y_{kg}}{\partial z} \right)_i A - \alpha_{g,i-1} \rho_{g,i-1} D_{kg}^{eff} \left(\frac{\partial Y_{kg}}{\partial z} \right)_{i-1} A \right) = \alpha_{g,i} R_{kg,i} \Delta z_i A \end{aligned} \quad (3.74)$$

De la definición de densidad aparente del gas $\rho_{g0,i} = \alpha_{g,i} \rho_{g,i} = \frac{m_{g,i}}{A \Delta z_i}$ se sustituye la masa del volumen de control i como $m_{g,i} = \rho_{g0,i} \Delta z_i A$

$$\begin{aligned} &m_{g,i} \frac{\partial Y_{kg,i}}{\partial t} + \mathbf{v}_{g,i-1} \left(\frac{m_{g,i}}{\Delta z_i} Y_{kg,i} - \frac{m_{g,i-1}}{\Delta z_{i-1}} Y_{kg,i-1} \right) \\ &- D_{kg}^{eff} \left[\frac{m_{g,i}}{\Delta z_i} \left(\frac{\partial Y_{kg}}{\partial z} \right)_i - \frac{m_{g,i-1}}{\Delta z_{i-1}} \left(\frac{\partial Y_{kg}}{\partial z} \right)_{i-1} \right] = R_{kg,i} \Delta z_i A \end{aligned} \quad (3.75)$$

Simplificando la expresión:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial Y_{kg,i}}{\partial t} + \mathbf{v}_{g,i-1} \left(\frac{1}{\Delta z_i} Y_{kg,i} - \frac{m_{g,i-1}}{m_{g,i} \Delta z_{i-1}} Y_{kg,i-1} \right) \\ & - D_{kg}^{eff} \left[\frac{1}{\Delta z_i} \left(\frac{\partial Y_{kg}}{\partial z} \right)_i - \frac{m_{g,i-1}}{m_{g,i} \Delta z_{i-1}} \left(\frac{\partial Y_{kg}}{\partial z} \right)_{i-1} \right] = \frac{1}{\rho_{g0}} R_{kg,i} \end{aligned} \quad (3.76)$$

Las derivadas espaciales en cada una de las fronteras del volumen de control son aproximadas mediante las diferencias finitas hacia adelante de primer orden (forwards) vistas en la sección anterior.

$$\begin{aligned} & \frac{\partial Y_{kg,i}}{\partial t} + \mathbf{v}_{g,i-1} \left(\frac{1}{\Delta z_i} Y_{kg,i} - \frac{m_{g,i-1}}{m_{g,i} \Delta z_{i-1}} Y_{kg,i-1} \right) \\ & - D_{kg}^{eff} \left[\frac{Y_{kg,i+1}}{\Delta z_{i+1} \Delta z_i} - Y_{kg,i} \left(\frac{1}{\Delta z_{i+1} \Delta z_i} + \frac{m_{g,i-1}}{m_{g,i} \Delta z_i \Delta z_{i-1}} \right) + Y_{kg,i-1} \frac{m_{g,i-1}}{m_{g,i} \Delta z_i \Delta z_{i-1}} \right] \\ & = \frac{1}{\rho_{g0}} R_{kg,i} \quad k = N_2, O_2, H_2, CO, CO_2, H_2O, CH_4, T; \end{aligned} \quad (3.77)$$

3.3.5. Temperatura de la fase gaseosa.

Bajo la suposición de que el calor específico del gas es función de la Temperatura del gas y que la entalpía térmica del gas está dada por la ecuación de estado termodinámica:

$$\tilde{H}_g = C_{pg}(T_g - T_0) \quad (3.78)$$

la ecuación de conservación de energía del gas es:

$$\frac{\partial \alpha_g \rho_g C_{pg}(T_g - T_0)}{\partial t} + \frac{\partial \alpha_g \rho_g C_{pg}(T_g - T_0) \mathbf{v}_g}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z} \left(\alpha_g \kappa_g^{eff} \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) = \alpha_g Q_g \quad (3.79)$$

donde Q_g son los términos de generación del balance que toma en cuenta la transferencia de calor entre fases y los calores generados o demandados por las reacciones químicas según la ecuación (3.24).

Integrando la ecuación (3.79) en el volumen de control i :

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \int_{z_{i-1}}^{z_i} \alpha_g \rho_g C_{pg}(T_g - T_0) dz A + \int_{z_{i-1}}^{z_i} \frac{\partial \alpha_g \rho_g C_{pg}(T_g - T_0) \mathbf{v}_g}{\partial z} dz A \\ & - \int_{z_{i-1}}^{z_i} \frac{\partial}{\partial z} \left(\alpha_g \kappa_g^{eff} \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) dz A = \int_{z_{i-1}}^{z_i} \alpha_g Q_g dz A \end{aligned} \quad (3.80)$$

Realizando la integración de cada término en la malla estructurada:

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial \alpha_{g,i} \rho_{g,i} C_{pg,i} (T_{g,i} - T_0) \Delta z_i A}{\partial t} \\
& + \alpha_{g,i} \rho_{g,i} C_{pg,i} (T_{g,i} - T_0) \mathbf{v}_{g,i-1} A - \alpha_{g,i-1} \rho_{g,i-1} C_{pg,i-1} (T_{g,i-1} - T_0) \mathbf{v}_{g,i-1} A \\
& - \left[\alpha_{g,i} \kappa_{g,i}^{eff} \left(\frac{\partial T_g}{\partial z} \right)_i A - \alpha_{g,i-1} \kappa_{g,i-1}^{eff} \left(\frac{\partial T_g}{\partial z} \right)_{i-1} A \right] \\
& = \alpha_{g,i} Q_{g,i} \Delta z_i A
\end{aligned} \tag{3.81}$$

Se considera que el calor específico del gas es constante y se sustituye la masa del gas en el volumen de control:

$$\begin{aligned}
& m_{g,i} C_{pg} \frac{\partial T_{g,i}}{\partial t} + \mathbf{v}_{g,i-1} C_{pg} \left(\frac{m_{g,i}}{\Delta z_i} T_{g,i} - \frac{m_{g,i-1}}{\Delta z_{i-1}} T_{g,i-1} \right) \\
& - \left[\alpha_{g,i} \kappa_{g,i}^{eff} \left(\frac{\partial T_g}{\partial z} \right)_i A - \alpha_{g,i-1} \kappa_{g,i-1}^{eff} \left(\frac{\partial T_g}{\partial z} \right)_{i-1} A \right] = \alpha_{g,i} Q_{g,i} \Delta z_i A
\end{aligned} \tag{3.82}$$

Una expresión alternativa dividiendo la ecuación por el coeficiente de la derivada temporal:

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial T_{g,i}}{\partial t} + \mathbf{v}_{g,i-1} \left(\frac{1}{\Delta z_i} T_{g,i} - \frac{m_{g,i-1}}{\Delta z_{i-1} m_{g,i}} T_{g,i-1} \right) \\
& - \frac{1}{C_{pg} \rho_{g0,i} \Delta z_i} \left[\alpha_{g,i} \kappa_{g,i}^{eff} \left(\frac{\partial T_g}{\partial z} \right)_i - \alpha_{g,i-1} \kappa_{g,i-1}^{eff} \left(\frac{\partial T_g}{\partial z} \right)_{i-1} \right] \\
& = \frac{Q_{g,i}}{C_{pg} \rho_{g,i}}
\end{aligned} \tag{3.83}$$

Aproximando las derivadas espaciales en las interfaces del volumen de control:

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial T_{g,i}}{\partial t} + \mathbf{v}_{g,i-1} \left(\frac{1}{\Delta z_i} T_{g,i} - \frac{m_{g,i-1}}{\Delta z_{i-1} m_{g,i}} T_{g,i-1} \right) \\
& - \frac{1}{C_{pg} \rho_{g0,i} \Delta z_i} \left[\frac{\alpha_{g,i} \kappa_{g,i}^{eff}}{\Delta z_{i+1}} T_{g,i+1} - \left(\frac{\alpha_{g,i} \kappa_{g,i}^{eff}}{\Delta z_{i+1}} + \frac{\alpha_{g,i-1} \kappa_{g,i-1}^{eff}}{\Delta z_i} \right) T_{g,i} + \frac{\alpha_{g,i-1} \kappa_{g,i-1}^{eff}}{\Delta z_i} T_{g,i-1} \right] \\
& = \frac{Q_{g,i}}{C_{pg} \rho_{g,i}}
\end{aligned} \tag{3.84}$$

3.3.6. Temperatura de la fase sólida.

La ecuación de conservación de energía de la fase sólida se plantea considerando que el calor específico del sólido es función de la temperatura del sólido y que la entalpía térmica del sólido está gobernada por una ecuación de estado termodinámica análoga a (3.78):

$$\frac{\partial \alpha_s \rho_s C_{ps} (T_s - T_0)}{\partial t} + \frac{\partial \alpha_s \rho_s C_{ps} (T_s - T_0) \mathbf{v}_s}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z} \left(\alpha_s \kappa_s^{eff} \frac{\partial T_s}{\partial z} \right) = \alpha_s Q_s \quad (3.85)$$

donde Q_s son los términos de generación del balance considerados en la ecuación (3.25).

Integrando la ecuación (3.85) en el volumen de control i con malla estructurada en la velocidad del sólido:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \alpha_{s,i} \rho_{s,i} C_{ps,i} (T_{s,i} - T_0) \Delta z_i A}{\partial t} \\ & + \alpha_{s,i} \rho_{s,i} C_{ps,i} (T_{s,i} - T_0) \mathbf{v}_{s,i-1} A - \alpha_{s,i-1} \rho_{s,i-1} C_{ps,i-1} (T_{s,i-1} - T_0) \mathbf{v}_{s,i-1} A \\ & - \left[\alpha_{s,i} \kappa_{s,i}^{eff} \left(\frac{\partial T_s}{\partial z} \right)_i A - \alpha_{s,i-1} \kappa_{s,i-1}^{eff} \left(\frac{\partial T_s}{\partial z} \right)_{i-1} A \right] \\ & = \alpha_{s,i} Q_{s,i} \Delta z_i A \end{aligned} \quad (3.86)$$

Se considera que el calor específico del gas es constante y se sustituye la masa del gas en el volumen de control:

$$\begin{aligned} & m_{s,i} C_{ps} \frac{\partial T_{s,i}}{\partial t} + \mathbf{v}_{s,i-1} C_{ps} \left(\frac{m_{s,i}}{\Delta z_i} T_{s,i} - \frac{m_{s,i-1}}{\Delta z_{i-1}} T_{s,i-1} \right) \\ & - \left[\alpha_{s,i} \kappa_{s,i}^{eff} \left(\frac{\partial T_s}{\partial z} \right)_i A - \alpha_{s,i-1} \kappa_{s,i-1}^{eff} \left(\frac{\partial T_s}{\partial z} \right)_{i-1} A \right] = \alpha_{s,i} Q_{s,i} \Delta z_i A \end{aligned} \quad (3.87)$$

Al dividir la ecuación por el coeficiente de la derivada temporal y aproximar las derivadas espaciales en las interfases del volumen de control:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial T_{s,i}}{\partial t} + \mathbf{v}_{s,i-1} \left(\frac{1}{\Delta z_i} T_{s,i} - \frac{m_{s,i-1}}{\Delta z_{i-1} m_{s,i}} T_{s,i-1} \right) \\ & - \frac{1}{C_{ps} \rho_{s0,i} \Delta z_i} \left[\frac{\alpha_{s,i} \kappa_{s,i}^{eff}}{\Delta z_{i+1}} T_{s,i+1} - \left(\frac{\alpha_{s,i} \kappa_{s,i}^{eff}}{\Delta z_{i+1}} + \frac{\alpha_{s,i-1} \kappa_{s,i-1}^{eff}}{\Delta z_i} \right) T_{s,i} + \frac{\alpha_{s,i-1} \kappa_{s,i-1}^{eff}}{\Delta z_i} T_{s,i-1} \right] \\ & = \frac{Q_{s,i}}{C_{ps} \rho_{s,i}} \end{aligned} \quad (3.88)$$

Cabe destacar que cuando la malla es uniforme el método de diferencias finitas hacia atrás en la primera derivada espacial y un esquema backward-forward (anidado) en la segunda derivada es equivalente al método de volumen finito de primer orden.

El primer análisis que se puede realizar al sistema dinámico de alto orden que se obtiene de la semidiscretización espacial es deducir la estructura del Jacobiano del sistema con el objetivo de observar el acoplamiento de los estados y la densidad de la matriz (número de elementos no zero de la matriz):

Si se propone una malla de tamaño $NX = 7$ el Jacobiano es una matriz de 77×77 con la siguiente estructura de bloques (los unos corresponden a los elementos que no son ceros):

$$\begin{bmatrix} M & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ M & M & M & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & M & M & M & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & M & M & M & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & M & M & M & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & M & M & M \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & M & M \end{bmatrix} \quad (3.89)$$

donde M es una matriz de 1's de 11×11 y 0 es una matriz de ceros de las mismas dimensiones (11×11).

El acoplamiento de las variables de estado en el sistema dinámico es débil pues la matriz Jacobiana es de 3 bandas. Esta propiedad es compartida por todos los métodos de discretización espacial de orden bajo (menor a 3) y es explotada por los métodos numéricos de integración temporal implementados en Matlab para la resolución eficiente de sistemas dinámicos de muy alto orden.

Capítulo 4

Análisis de resultados de simulación y conclusiones.

Las simulaciones numéricas fueron llevadas a cabo en el entorno de programación de Matlab utilizando dos tipos de métodos de integración numérica:

1. **Integradores de paso variable.** Adaptan el tamaño de cada paso de integración para controlar la magnitud del error de aproximación local y global del método numérico (Shampine et al. 2003). Dicho error de discretización temporal es también conocido como residual del sistema de ecuaciones en diferencias que aproximan el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias con condiciones iniciales (Lomax et al. 1999). Controlar dicho error implica cumplir con restricciones de exactitud y de estabilidad sobre el sistema de ecuaciones en diferencias, lo cual dota de robustez al método numérico. Los algoritmos implementados en Matlab realizan una estimación del error de aproximación comparando métodos de integración de distinto orden, por ejemplo: la rutina ode45 implementa un método de Runge-Kutta de cuarto orden que en cada paso de integración compara las variables de estado que calcula con un método de Runge-Kutta de quinto orden; la diferencia de las variables de estado calculadas por cada método define el error o residual del método de cuarto orden (Moler 2004).
2. **Integradores de paso fijo.** Son métodos de integración de tipo Runge-Kutta que no realizan ningún control del error de discretización de las ecuaciones diferenciales ordinarias por lo que se debe de especificar los puntos de discretización en el intervalo de tiempo de simulación.

Las simulaciones pueden ser clasificadas de acuerdo a los dos estudios separados que se emprendieron: de sensibilidad de algunos parámetros y de estado en equilibrio.

4.1. Simulaciones de estado en equilibrio (condiciones operacionales).

Estas simulaciones fueron realizadas con el objetivo de evaluar el desempeño del modelo propuesto en una superficie de operación reportada por Di Blasi (2000).

Las condiciones operacionales del reactor de lecho fijo están dadas por los perfiles (en la coordenada axial: z) de las variables dependientes del modelo: temperaturas de las fases (figura 4.1), composición del gas (figura 4.2), velocidades de las fases (figura 4.4) y densidad del combustible sólido (figura 4.3). Cabe señalar que los perfiles fueron obtenidos para una malla no uniforme de 35 elementos, por lo que los valores tomados por las variables dependientes en el centro de cada elemento está resaltado por los marcadores (círculos, cuadrados, etc.) en cada una de las figuras. Así mismo, los perfiles de las velocidades de las fases fueron computados a partir de ecuaciones cuasiestacionarias: continuidad del gas para obtener la velocidad del gas y balance de masa de biomasa carbonizada en la zona de gasificación y combustión para calcular la velocidad del sólido.

Este equilibrio está documentado en Di Blasi (2000) como **reactor estabilizado en la cima** y es alcanzado introduciendo aire caliente, cuya temperatura de alimentación es aumentada progresivamente hasta lograr la ignición, es decir, el establecimiento de una zona de combustión a la entrada del reactor que provea energía a las reacciones endotérmicas de gasificación que se desarrollan en puntos más interiores de la malla espacial. Cuando se ha logrado la ignición, se dice que el gasificador se encuentra encendido y a partir de este instante el aire es alimentado a la entrada del gasificador a una temperatura mucho menor a la de ignición (temperatura ambiente en la simulación numérica realizada por Di Blasi (2000)). Por lo que el proceso de gasificación se considera adiabático, una vez que el reactor ha alcanzado el estado de equilibrio operativo.

El estado de equilibrio y de operación del reactor es alcanzado al manipular las variables de entrada del sistema dinámico, las cuales son introducidas al modelo en derivadas parciales por medio de las condiciones de frontera de las variables dependientes (velocidad del gas y de sólido, las temperaturas de las fases y su composición en la frontera $z = 0$ que se encuentra situada en la cima del reactor). Una vez logradas las condiciones de equilibrio del gasificador las condiciones de frontera se mantienen constantes. Por lo tanto las condiciones de frontera empleadas para la simulaciones de esta sección son las que corresponden a un estado de equilibrio estabilizado en la cima (tabla 2.2).

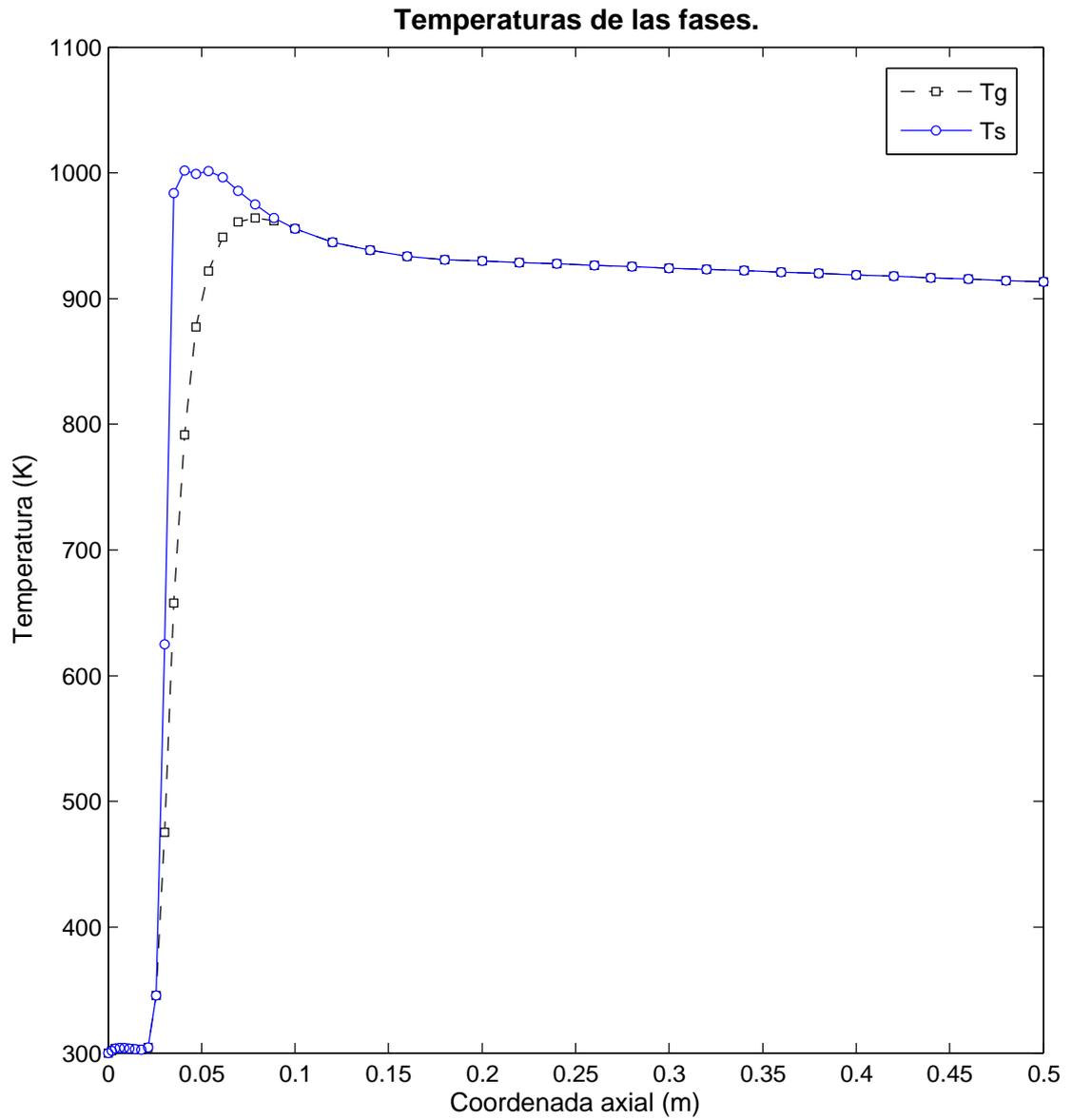


Figura 4.1: Perfil espacial de la temperatura del gas y de la fase sólida en estado de operación de referencia.

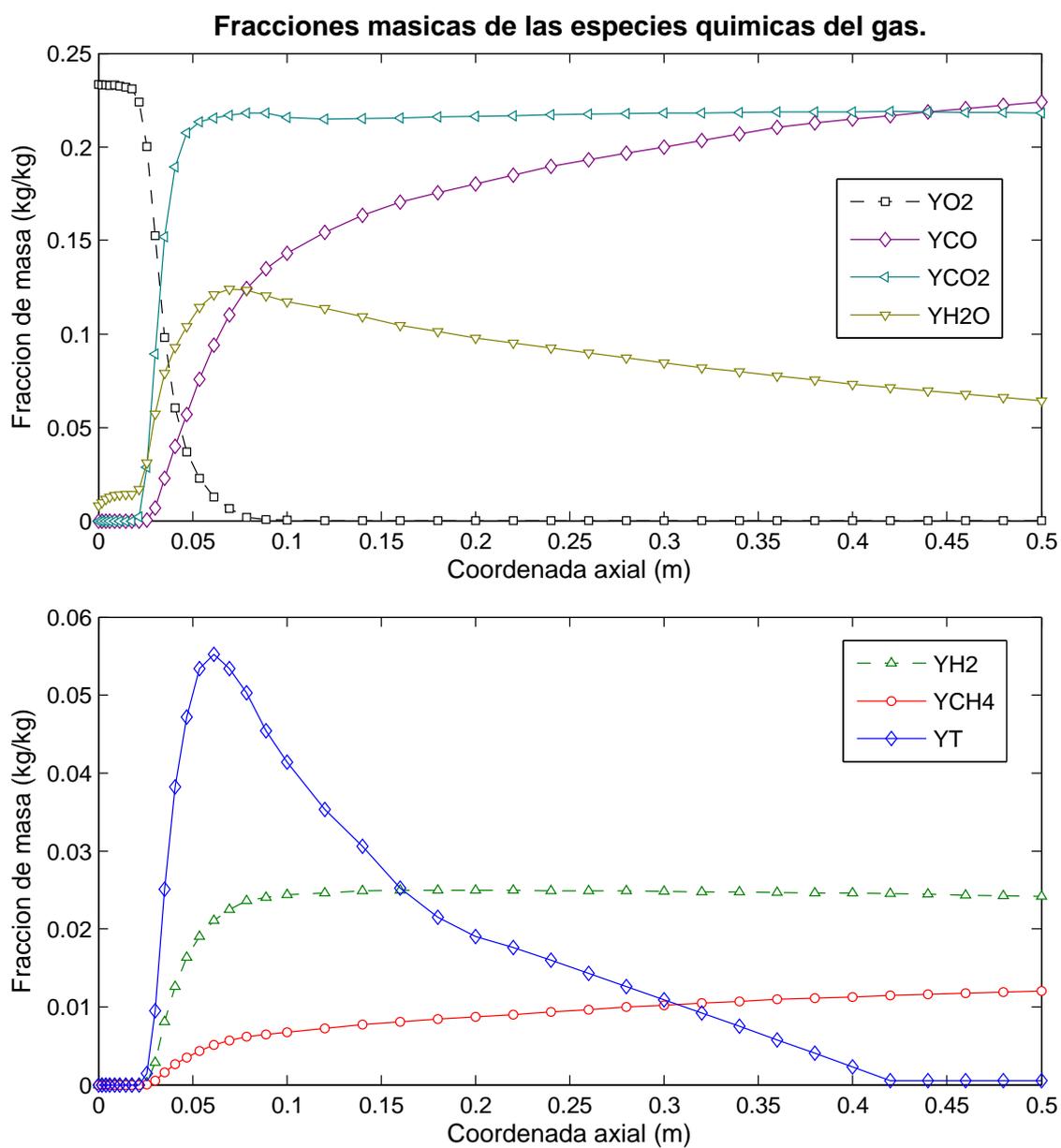


Figura 4.2: Perfil espacial de las fracciones másicas de las especies químicas del gas en estado de operación de referencia.

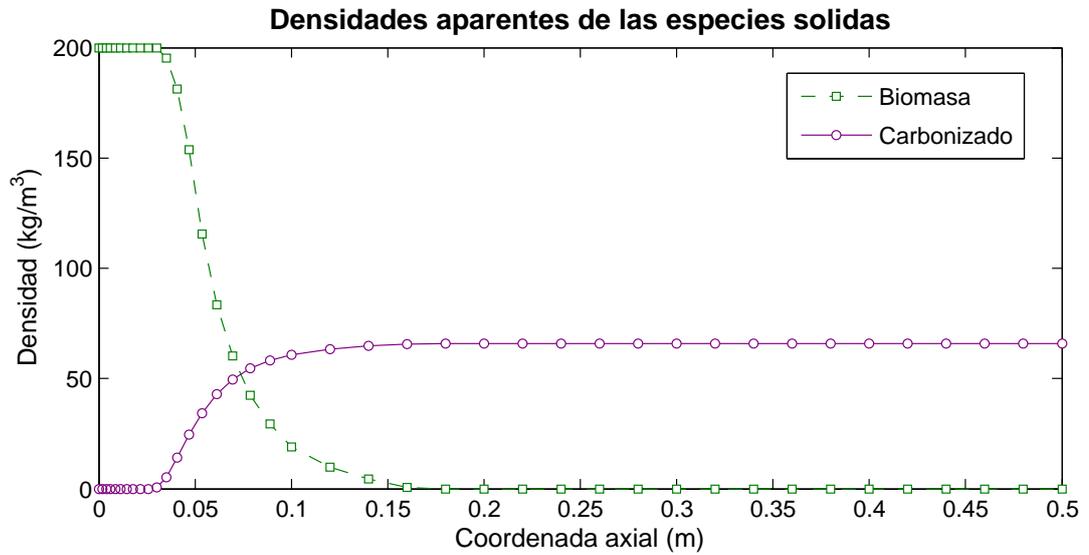


Figura 4.3: Perfil espacial de las densidades aparentes(masa de la especie/volumen ocupado por ambas fases) de las componentes de la fase sólida en estado de operación de referencia.

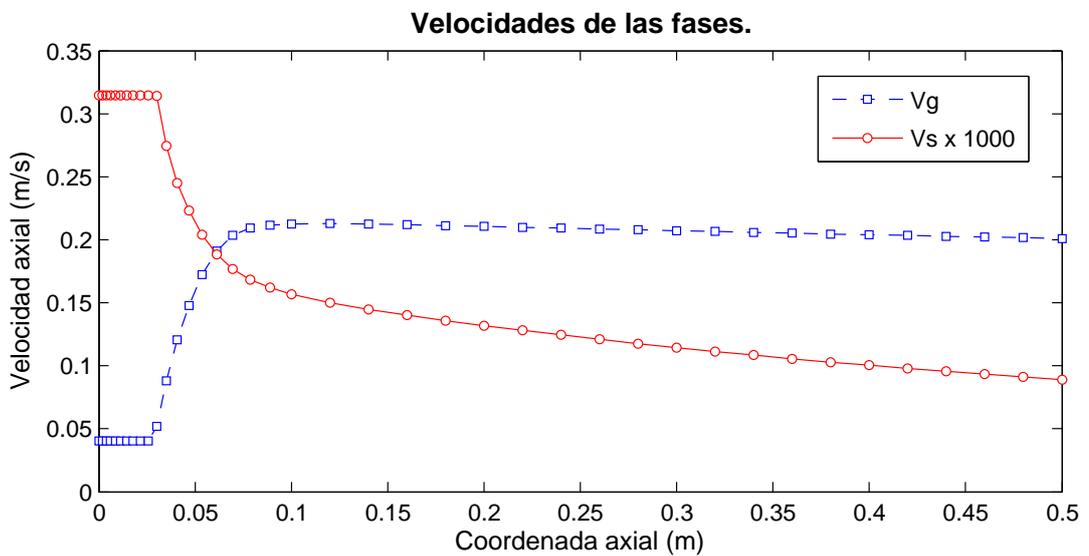


Figura 4.4: Perfil espacial de las velocidades de las fases en estado de operación de referencia.

El estado de equilibrio operacional estable se alcanzó después de aproximadamente de 600 segundos de simulación a partir de las condiciones iniciales presentadas anteriormente. La solución del sistema de ecuaciones diferenciales parciales con las condiciones de frontera e iniciales de referencia está representada en los perfiles o contornos de nivel respecto al tiempo y a la variable espacial presentadas en las siguientes figuras para algunas variables.

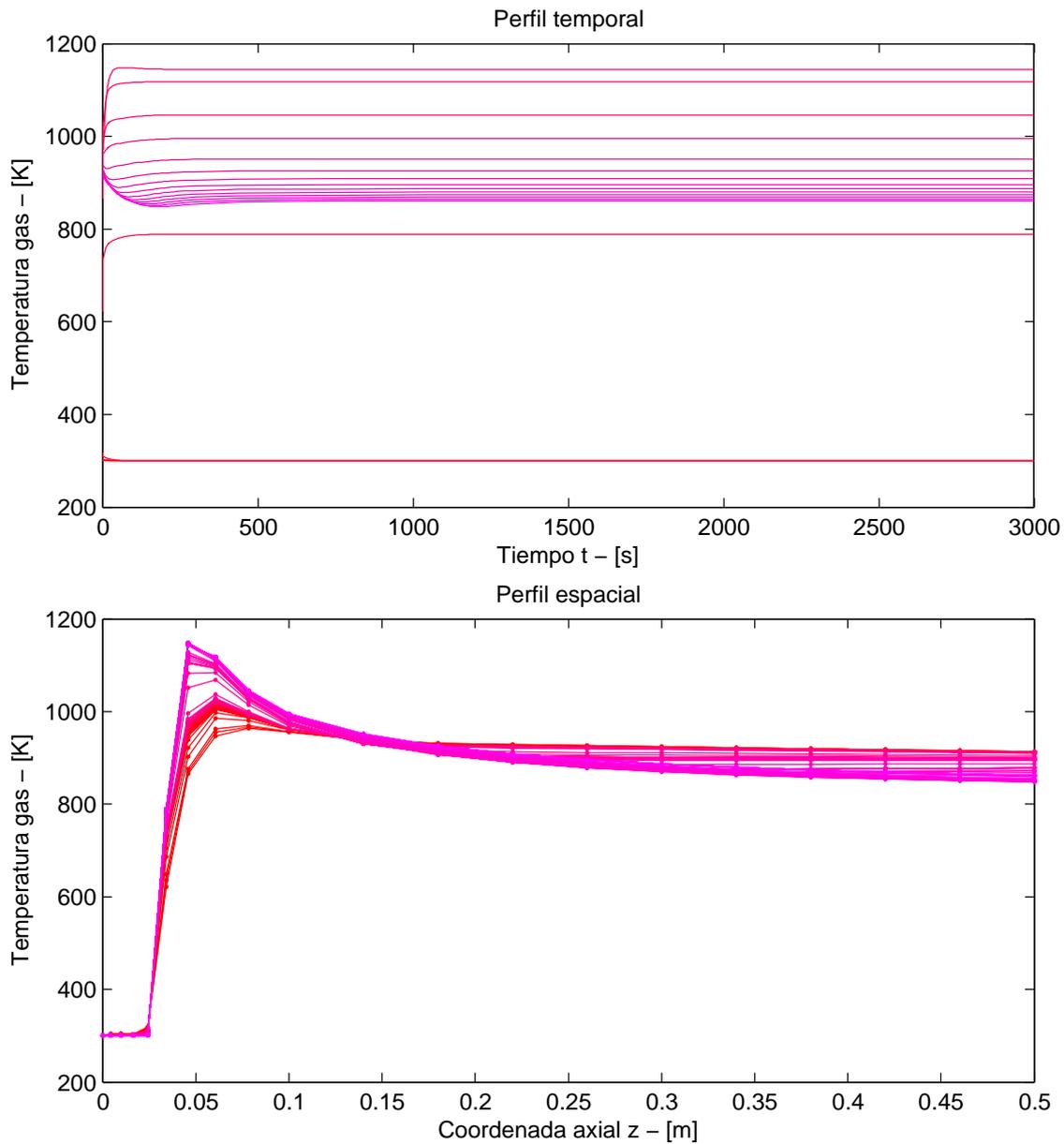


Figura 4.5: Perfiles temporal(arriba) y espacial(abajo) de la temperatura del gas.

En la figura 4.5 se observa una temperatura máxima del gas mayor a la del perfil inicial debido a que las entalpías de las reacciones de combustión de los alquitranes y del metano estimadas para la temperatura de operación son altas respecto a lo reportado en la literatura.

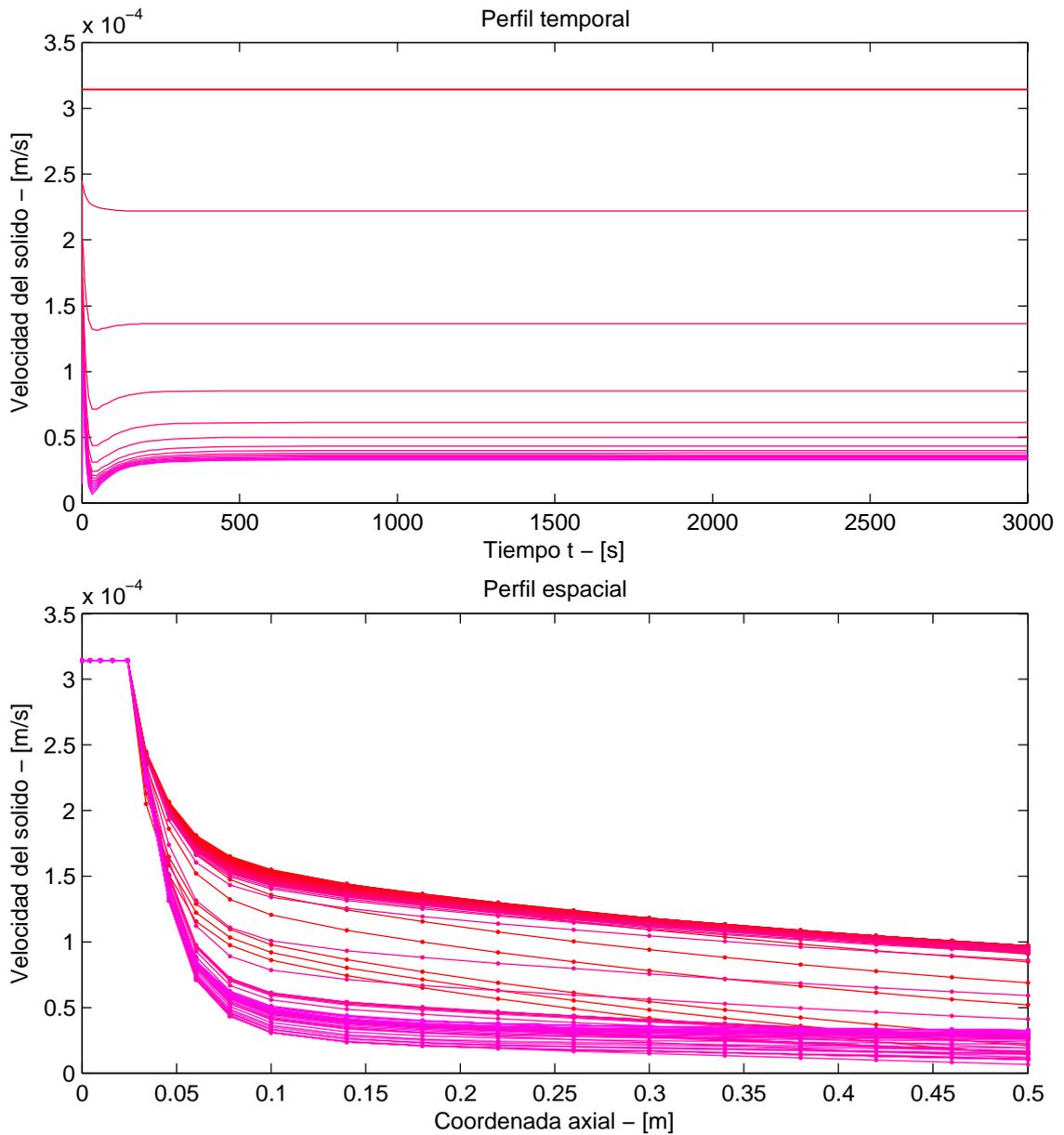


Figura 4.6: Perfiles temporal(arriba) y espacial(abajo) de la velocidad de la partícula de carbonizado.

La figura 4.6 muestra una reducción de la velocidad de la partícula del carbonizado por efecto de las reacciones de combustión y gasificación de la fase sólida.

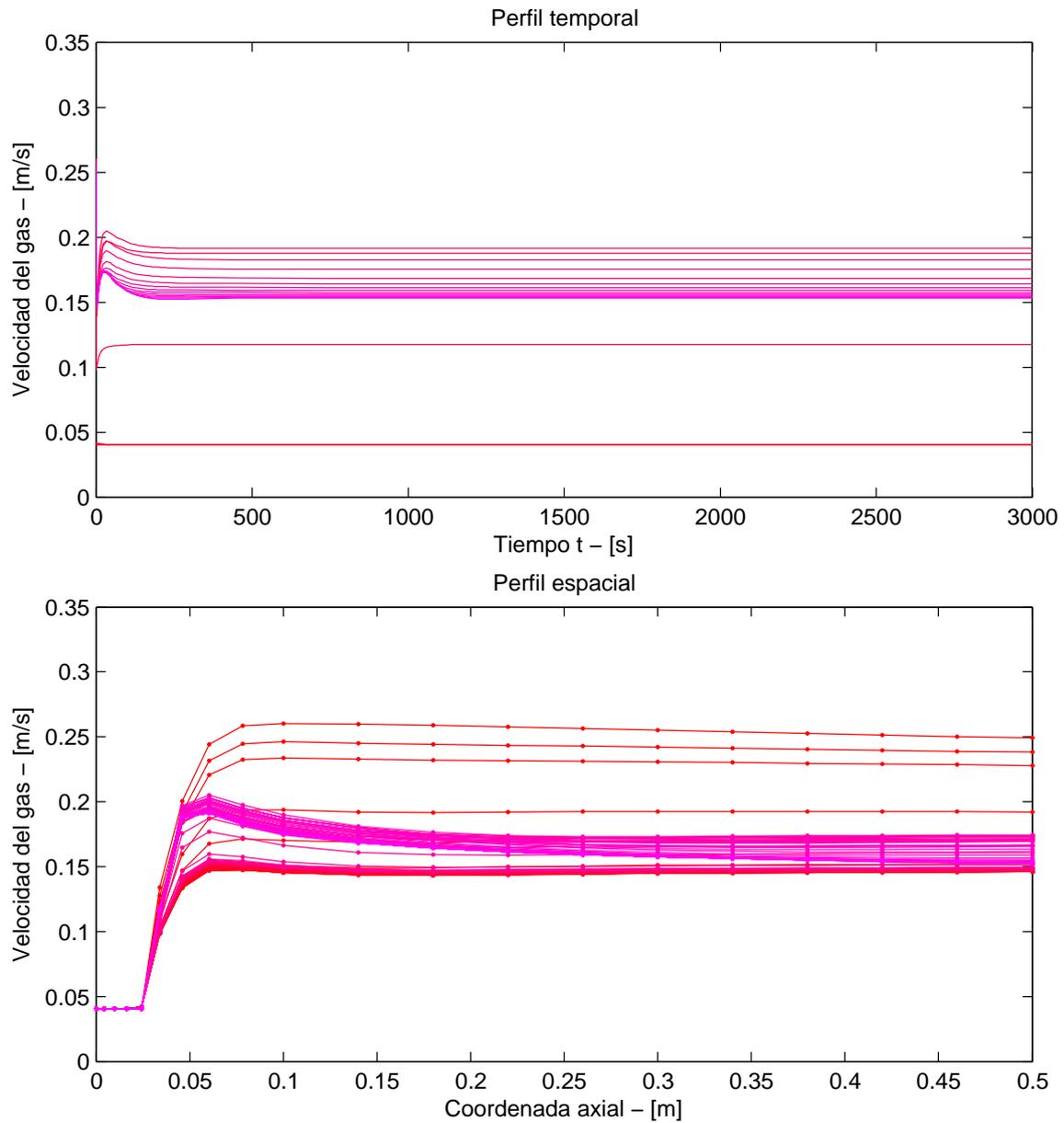


Figura 4.7: Perfiles temporal(arriba) y espacial(abajo) de la velocidad del gas bajo el esquema de discretización propuesto.

A continuación se presentan los resultados de la simulación del modelo discretizado espacialmente con tres mallas:

1. Malla con espaciamiento exponencial de 20 elementos o volúmenes (EXP 20).
2. Malla exponencial de 40 nodos o elementos espaciales (EXP 40).
3. Malla no uniforme de 50 volúmenes (NEQ 50).

Las observaciones y análisis de los resultados de simulación presentados en las figuras 4.8-4.13 se resumen en los siguientes puntos:

1. En las figuras 4.8, 4.9 y 4.10 se muestra que existen claras diferencias entre los perfiles de las concentraciones de las especies gaseosas: Y_{CH_4} , Y_{H_2O} , Y_{CO} y Y_{CO_2} obtenidos con la malla de 50 nodos y las mallas exponencial de 20 nodos y de 40 nodos que se deben a la cantidad insuficiente de nodos para aproximar con mayor exactitud los frentes de las reacciones químicas que determinan su comportamiento espacial. La región espacial donde se desarrollan los frentes de reacción de los procesos de oxidación y pirólisis es muy estrecha ($5cm$) por lo que la malla de 50 nodos que es mas densa en dicha región es capaz de reproducir perfiles espaciales más exactos.
2. Las temperaturas de las fases y las densidades de las especies de la fase sólida (la biomasa cruda y la biomasa carbonizada) son aproximadas con una exactitud equiparable en las tres distribuciones espaciales de nodos propuestas debido a que los procesos de mayor influencia en su comportamiento son aproximados satisfactoriamente.
3. La velocidad del gas tiene un máximo en la región de reacciones de oxidación, reducción y pirólisis mayor en los perfiles calculados con las mallas de 20 nodos debido a que los frentes de las reacciones de oxidación son mayores que los calculados con las mallas de tamaño 50 y 40 (espaciamiento exponencial) produciendo una expansión más significativa en las mallas de menor tamaño. La reducción de la velocidad (volumen) de la partícula de carbonizado en el perfil correspondiente a la malla de tamaño 20 respecto a los perfiles calculados con las mallas de 50 y 40 volúmenes es inducida por las diferencias en los frentes de reacción de consumo de biomasa carbonizada entre las mallas.
4. Los perfiles espaciales de la velocidad y temperatura del gas predichas por el modelado propuesto son menores en la zona de gasificación posterior a las reacciones de oxidación respecto a los resultados de referencia (REF 107), debido

a las diferencias en el tratamiento energético de las reacciones de gasificación (reducción del carbonizado por H_2O y CO_2 son consideradas exotérmicas en Di Blasi (2000) contrario a lo reportado por Rogel (2007) y por Higman y van der Burgt (2008)). Dichas diferencias se observan también en las velocidad y la temperatura de la partícula predichas por el modelo propuesto en las figuras 4.13 y 4.12 respectivamente.

5. Las diferencias significativas encontradas en la fracción de masa del vapor de agua (Y_{H_2O}) simuladas con el modelo propuesto y las graficadas por el modelo de referencia (REF 107) se explica por la ausencia de un modelo de la evaporación que incorpore el vapor de agua proveniente de la humedad de la biomasa en la ecuación del vapor de agua.
6. Las diferencias en las especies Y_{H_2} , Y_{CO} y Y_{CO_2} respecto al modelo de referencia se deben al aumento de temperatura máxima del sólido que potencia la reacción de gasificación por H_2O debido a la carencia del proceso de secado de la biomasa en el modelo, el cual tiene la capacidad de limitar la temperatura máxima del reactor. Esto introduce la necesidad de proponer un modelo de la evaporación de la humedad y agregar al modelo una ecuación de balance de la masa de la humedad a fin de mejorar la predicción en la composición del gas.
7. Di Blasi (2000) reporta calores de reacción exotérmicos para las reacciones de gasificación por H_2O y CO_2 , por lo que el único proceso de carácter endotérmico en la ecuación de entalpía de la fase sólida es la gasificación por H_2 . Al emplear dichos parámetros no fue posible lograr simulaciones dinámicas con condiciones operacionales estables debido a la carencia de términos de disipación energética en la ecuación de energía de la fase sólida como el calor latente de evaporación de la humedad de la biomasa y la transferencia de calor a las paredes del reactor, fenómenos físicos que no fueron considerados en el modelo propuesto por simplicidad. Sin embargo, Higman y van der Burgt (2008) afirma que las reacciones de gasificación con H_2O y CO_2 tienen un carácter endotérmico por lo que se corrigieron los signos de los términos fuente correspondientes en la ecuación de entalpía, para así lograr las simulaciones en estado estacionario presentadas en esta sección.
8. Para propósitos de simulación y análisis de sistemas dinámicos se elige la malla de 40 nodos pues ofrece un buen compromiso entre exactitud y complejidad.

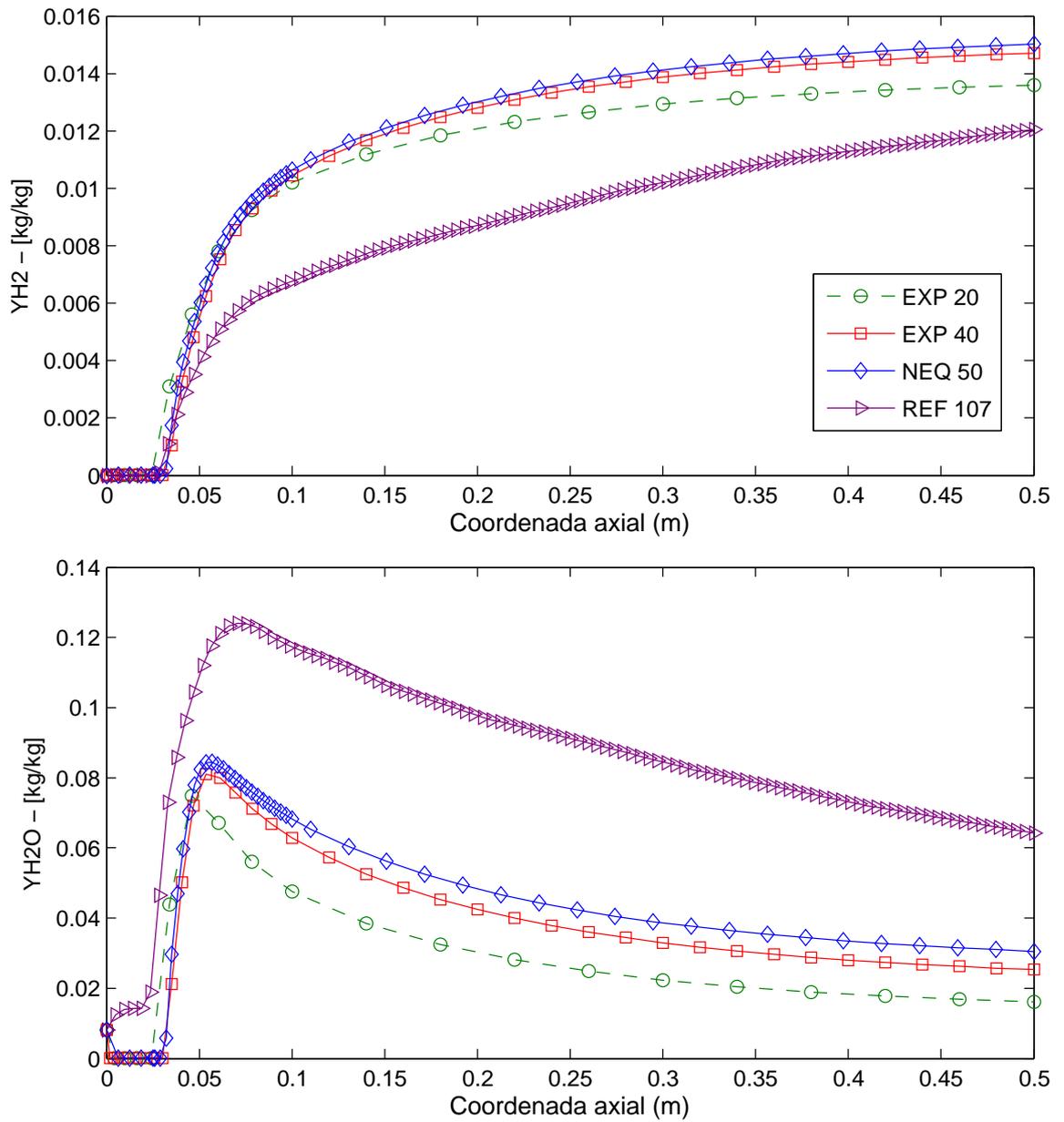


Figura 4.8: Perfiles espaciales de las concentraciones de H_2 y H_2O en el estado en equilibrio y operación correspondientes a 3 mallas espaciales de discretización.

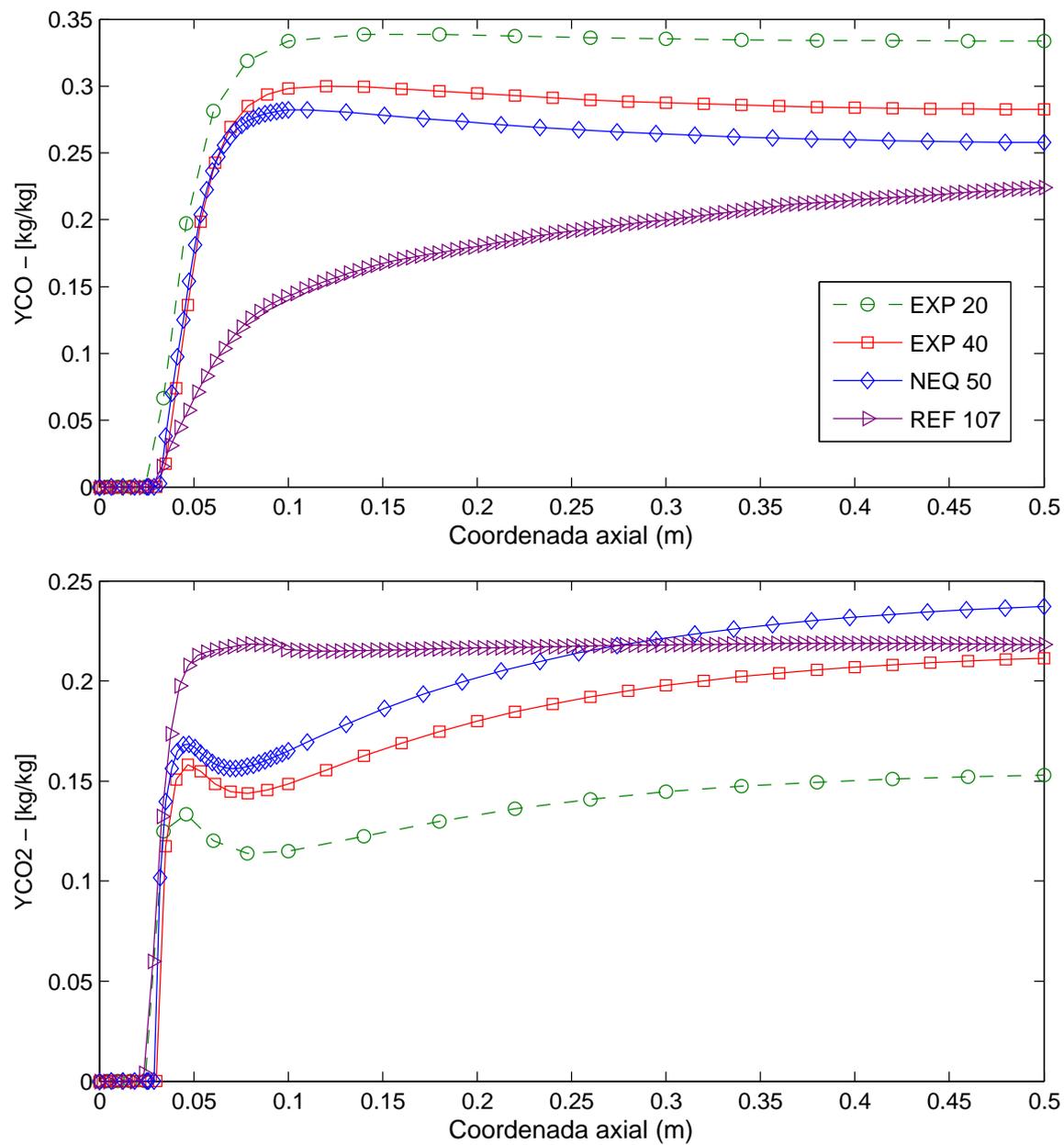


Figura 4.9: Perfiles espaciales de las concentraciones de CO y CO_2 en el estado en equilibrio y operación obtenidos con las 3 mallas espaciales de discretización propuestas.

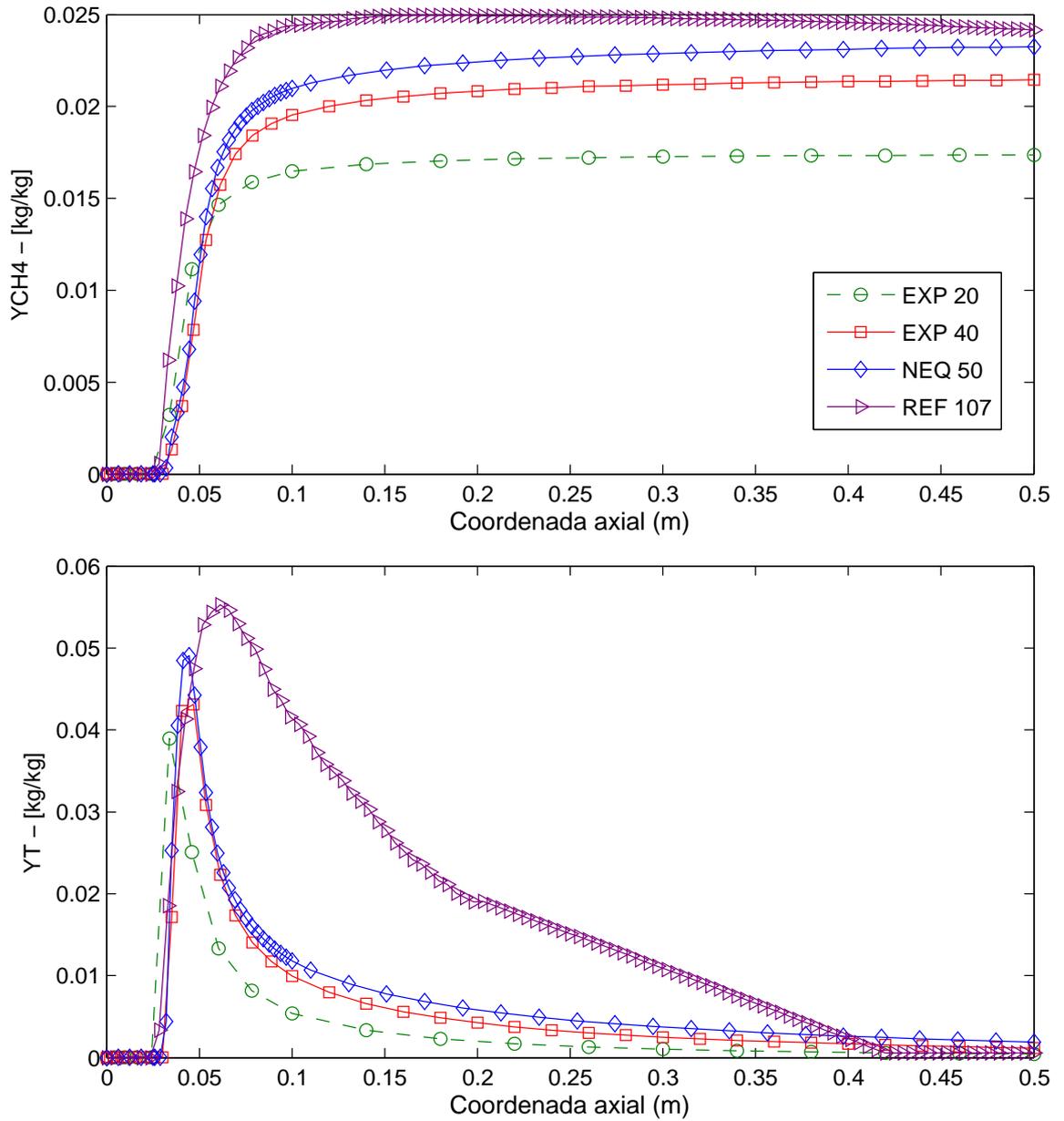


Figura 4.10: Perfiles espaciales de las concentraciones de T (Alquitranes) y CH_4 en el estado en equilibrio y operación correspondientes a las 3 mallas espaciales de discretización.

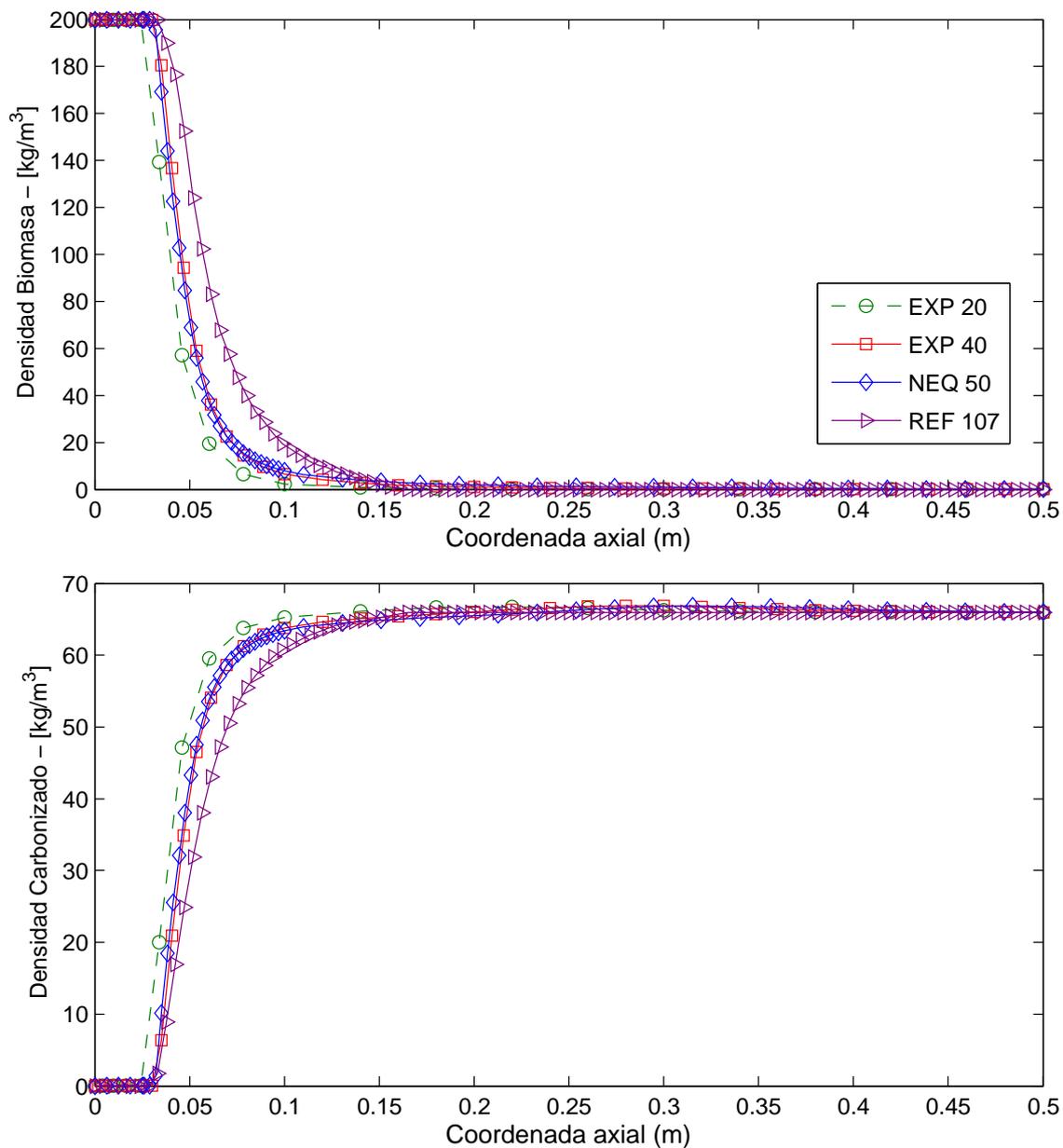


Figura 4.11: Perfiles espaciales de las densidades de biomasa cruda y biomasa carbonizada en el estado en equilibrio y operación utilizando distintas mallas de discretización espacial.

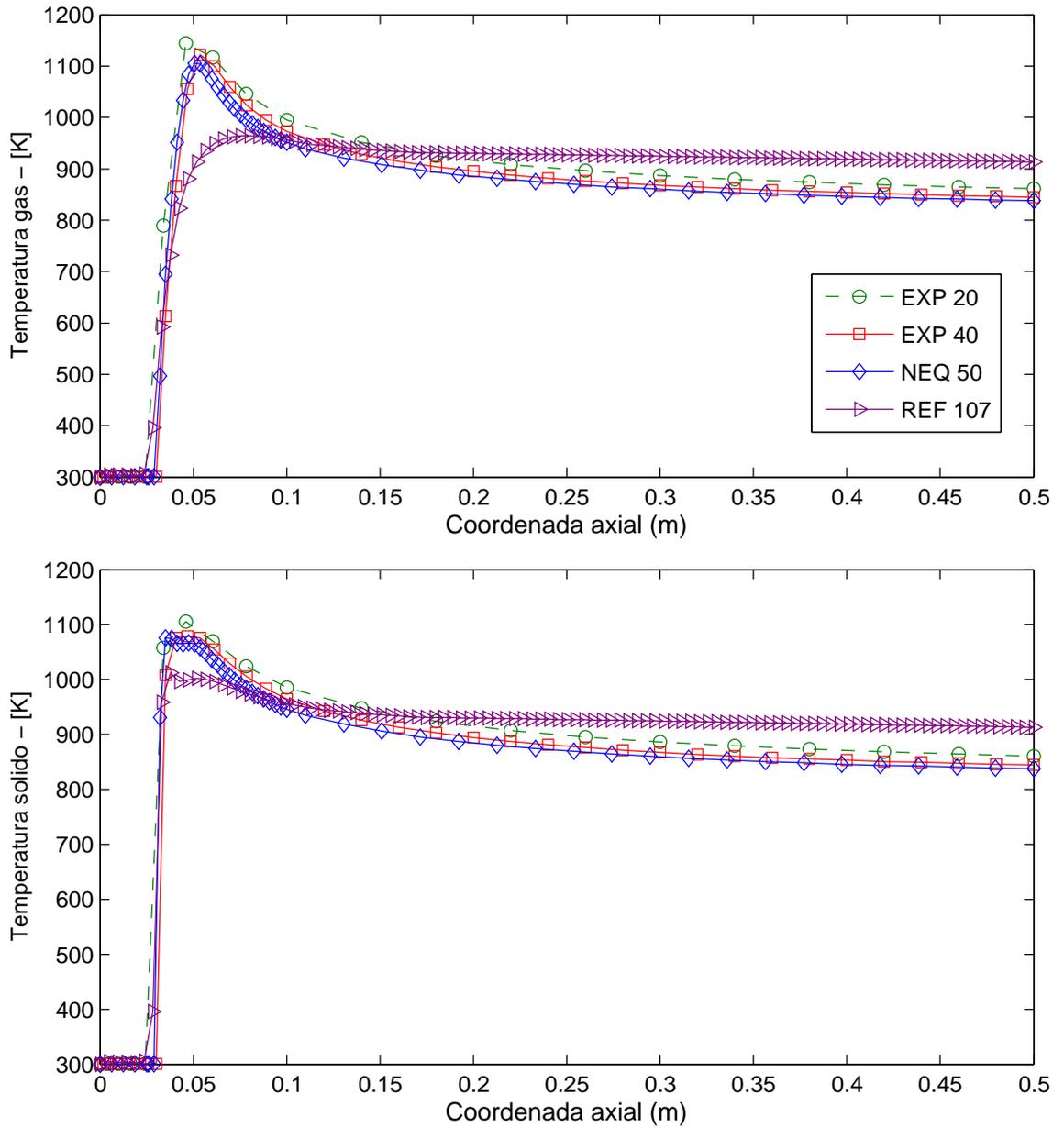


Figura 4.12: Perfiles espaciales de la temperatura del gas y del combustible sólido en el estado en equilibrio y operación utilizando distintas mallas de discretización espacial.

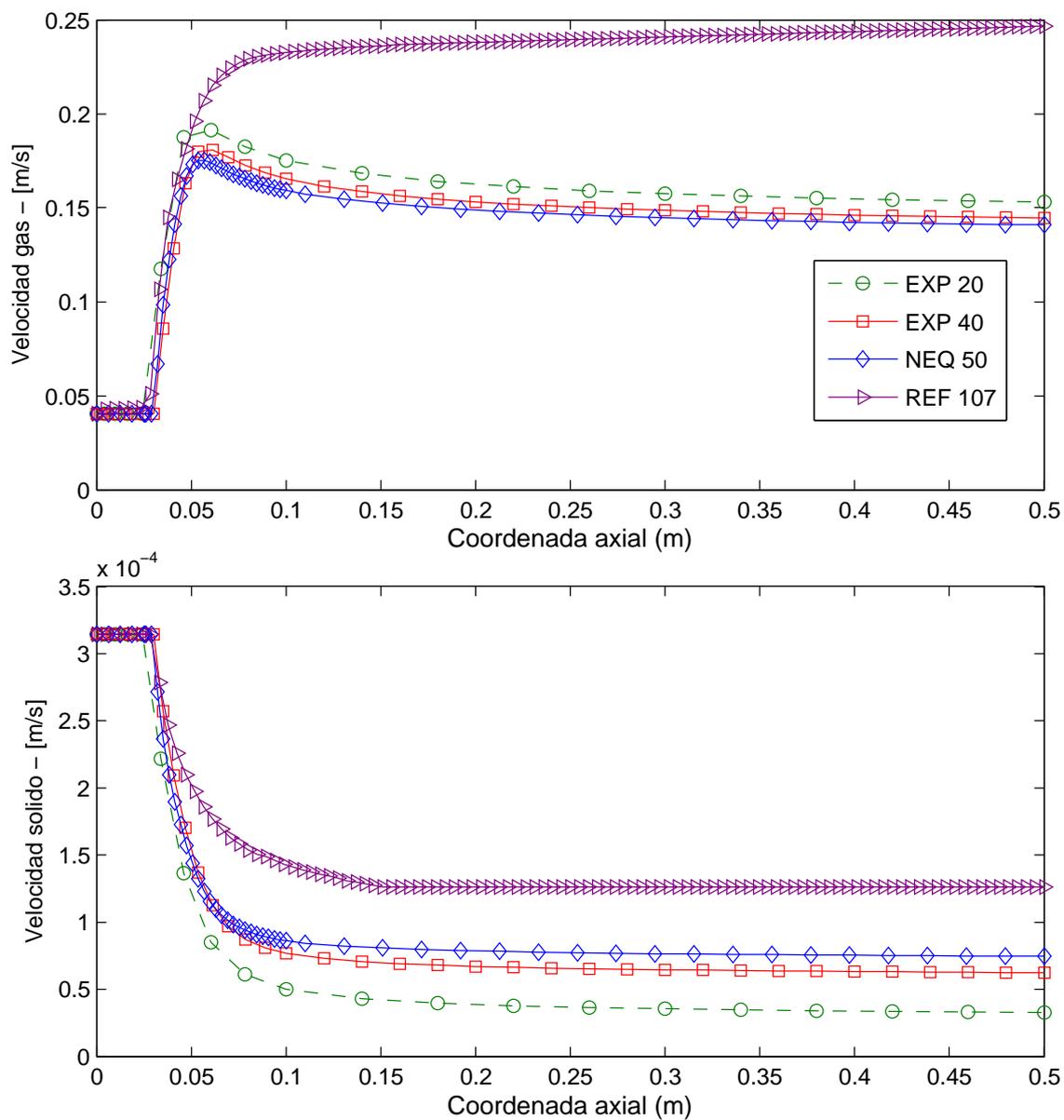


Figura 4.13: Perfiles espaciales de la velocidad de gas y de la partícula de carbonizado en el estado en equilibrio y operación utilizando distintas mallas de discretización espacial.

Los frentes de reacción graficados en la figura 4.14 muestran que las zonas de pirólisis, oxidación de volátiles y de carbonizado de biomasa se concentran en una zona de ignición muy estrecha de 7cm . Sin embargo, las reacciones de gasificación continúan consumiendo carbonizado de manera considerable en la sección comprendida entre los 3 a los 25 centímetros desde la cima del gasificador.

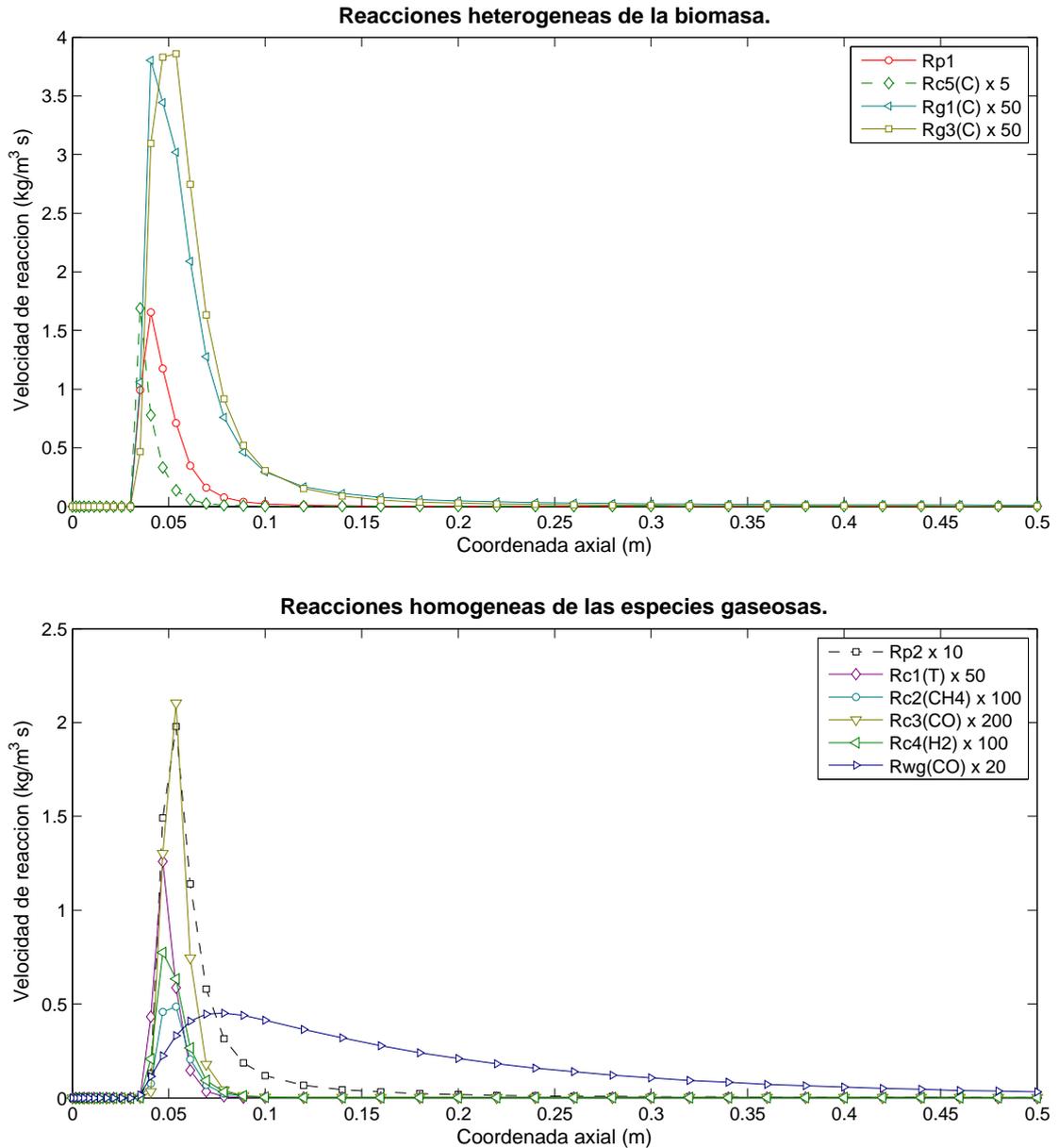


Figura 4.14: Perfil espacial de los frentes de reacción de los distintos procesos fisicoquímicos en estado en equilibrio y operación.

La conversión del combustible sólido carbonizado en especies gaseosas por acción de la gasificación y oxidación alcanza un valor mínimo de alrededor 50 % según se muestra en la figura 4.15 para la malla exponencial de 40 nodos, a diferencia de la discretización espacial que emplea una malla de 20 nodos, la cual predice una conversión mínima de 40 %. Cabe señalar que esta conversión es estimada a través de los cambios de velocidad de la partícula en la fase gaseosa que son introducidos como cambios de volumen en el modelo de núcleo contrayente de la sección 2.3.

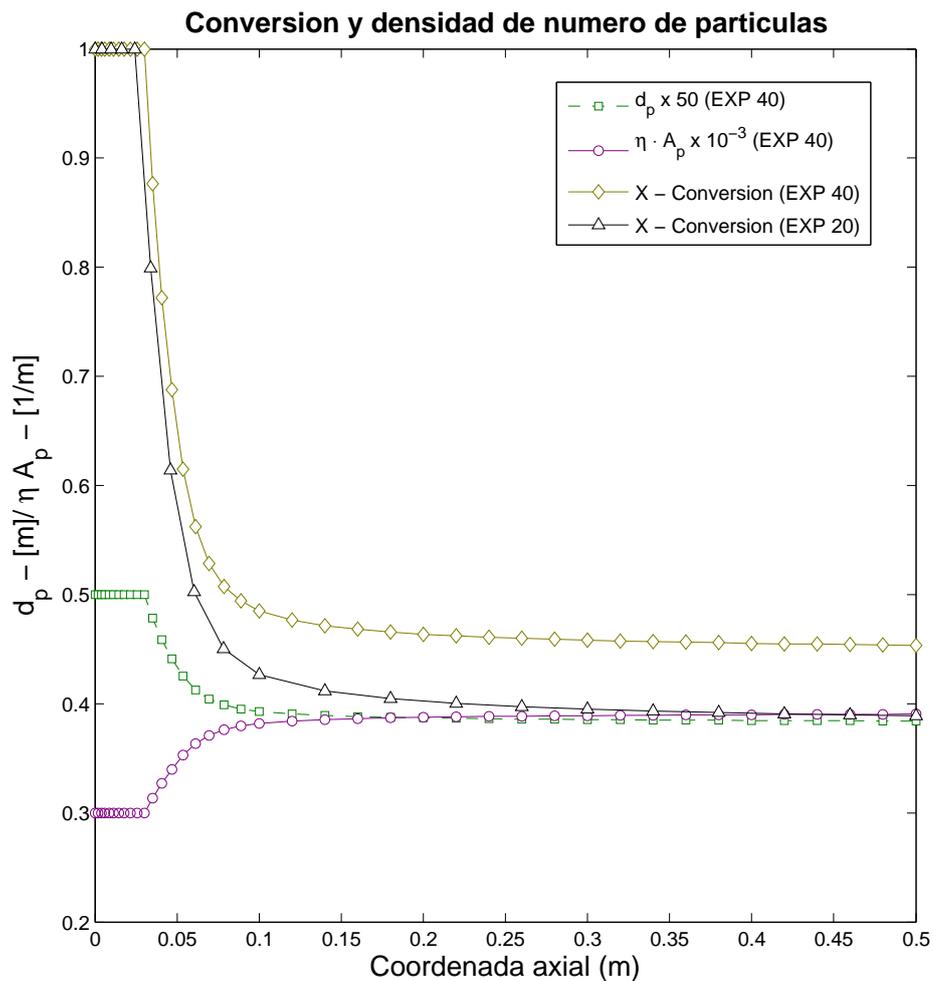


Figura 4.15: Perfil espacial de las propiedades de conversión termoquímica, número de densidad y tamaño de la partícula en el estado en equilibrio y operación.

Como se evidencia en la figura 4.14, después de los 25cm desde la cima del gasificador las reacciones de gasificación se llevan a cabo a una velocidad relativamente lenta, alcanzando un equilibrio con el transporte de la partícula de carbonizado.

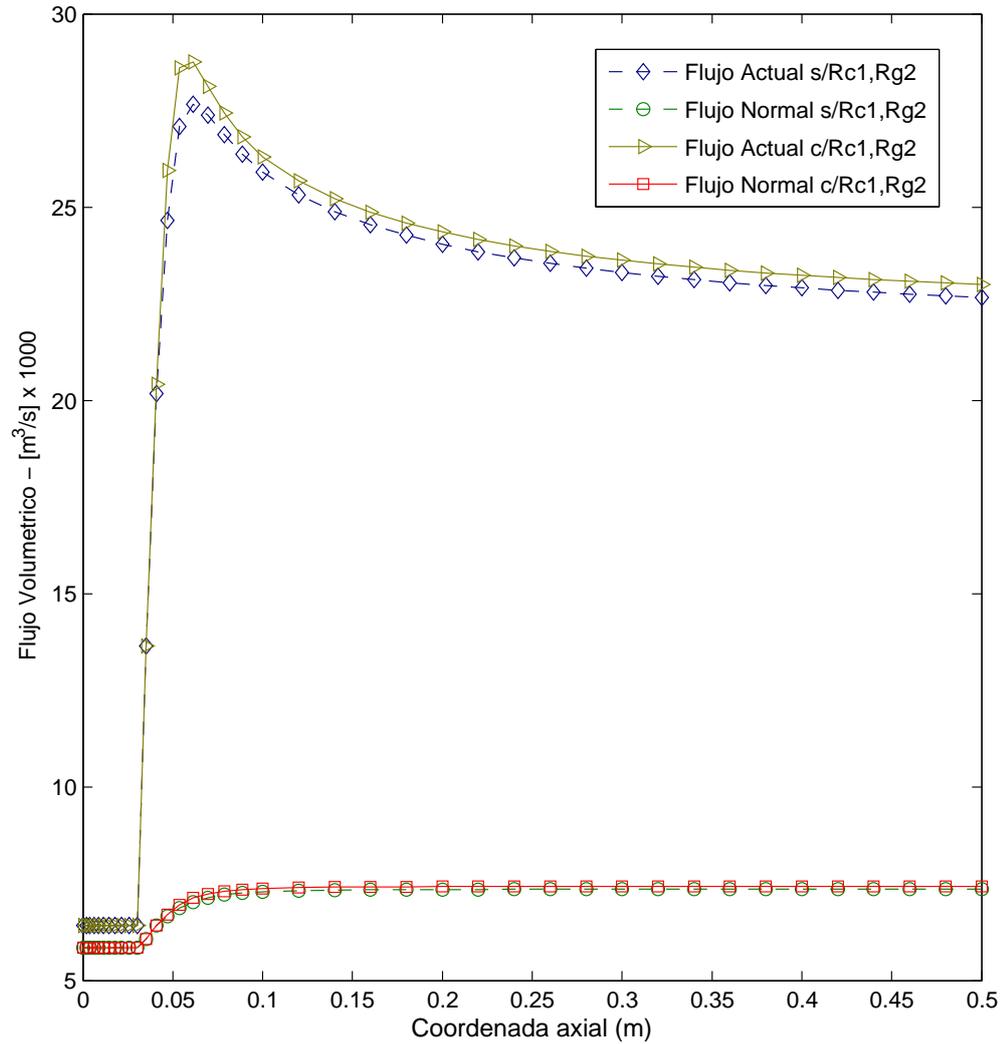


Figura 4.16: Perfil espacial de los flujos volumétricos bajo condiciones actuales y condiciones normalizadas ($T_g = 273K$ y $P = 1atm$) resultantes de la simulación de dos modelos: A) El modelo dinámico propuesto con una malla exponencial de 40 nodos, B) El modelo resultante al despreciar las reacciones de combustión de alquitranes y la gasificación por hidrógeno: $Rc1$ y $Rg2$ en el modelo de A).

El flujo volumétrico del gas de síntesis a la salida del gasificador es un parámetro importante en la generación de energía, por lo que contar con una predicción exacta del mismo es fundamental. En la figura 4.16 se estudia el efecto de dos reacciones químicas ($Rc1$: reacción de combustión de alquitranes y la reacción de gasificación con hidrógeno) sobre este parámetro simulando dos modelos: el modelo propuesto que toma en cuenta dichas reacciones y el modelo que no las considera. Así pues,

se observa que la máxima diferencia entre los dos modelos ocurre en la zona de combustión y es de alrededor del 1%. En consecuencia, se puede prescindir de estas reacciones en este tipo de gasificador sin perder exactitud de manera significativa en estas condiciones operativas de gasificación.

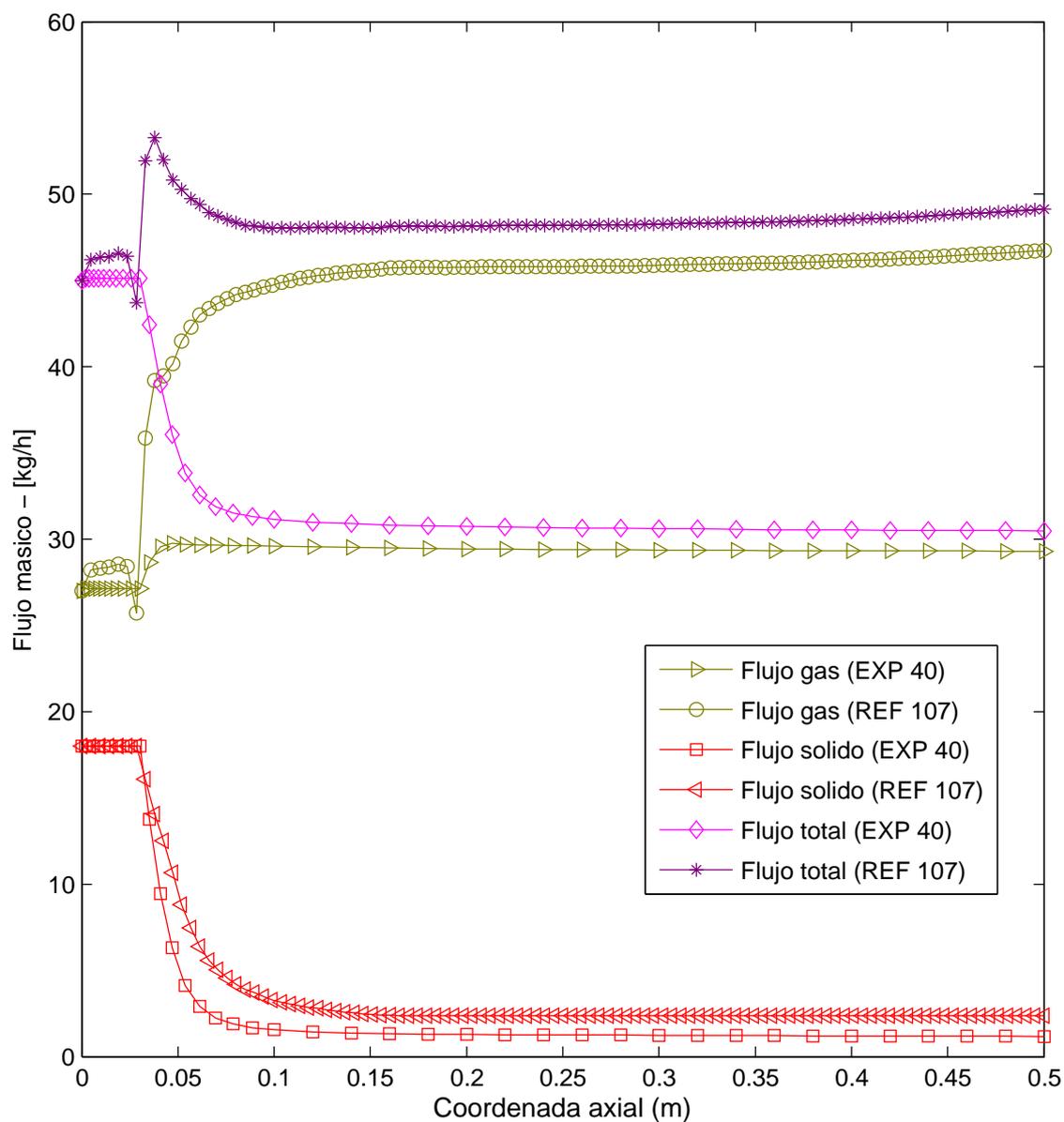


Figura 4.17: Perfil espacial de los flujos másicos de las dos fases y el flujo total en el estado de equilibrio con el modelo propuesto (*EXP 40*) y el estado de equilibrio de referencia (*REF 107*).

La interpretación física de la velocidad axial de la fase sólida está estrechamente relacionada con los cambios estructurales de volumen que se suscitan en la partícula de carbonizado (y cenizas) generados por las reacciones de gasificación y combustión. Es decir, se considera que existen cambios de volumen modelados como cambios en la velocidad del sólido (o cambios en el flujo másico) proporcionales a la transferencia de masa de la fase sólida a la fase gaseosa por las reacciones heterogéneas. De esta manera, la densidad de la fase sólida se mantiene constante, pues a menor masa en el sólido, menor volumen. Esto explica porqué la disminución de los flujos volumétrico y másico de la fase sólida observada en la figuras 4.17 y 4.18. Sin embargo, el flujo de masa total y del gas con el modelo propuesto (*EXP* 40) a la salida es muy bajo (32kg/h de flujo total y 30kg/h de flujo del gas) respecto del flujo entrante (45kg/h de flujo total y 27kg/h de flujo de gas) y a lo reportado por Di Blasi (2000) en las gráficas de referencia (*REF* 107). Esto evidencia una limitación del modelo: existe una deficiencia en la transferencia de masa de la fase sólida a la fase gaseosa de las reacciones heterogéneas. Esto ocurre en el término fuente de la ecuación de continuidad del gas y es posible observarlo en el perfil de velocidad del gas (alrededor de 0.15m/s en la sección de gasificación) comparado con el perfil de velocidad de referencia (alrededor de 0.25m/s en la zona de gasificación) mostrados en la figura 4.13. La forma en la que dicho término fuente incorpora la transferencia de masa hacia el gas como cambios de volumen es el origen de la deficiencia del modelo pues sólo transmite parte de la masa del carbonizado gasificado. Además el modelo propuesto no considera un balance de masa independiente para las cenizas, sino que las incorpora a la densidad del carbonizado, lo cual limita la capacidad del carbonizado de transferir masa a la fase gaseosa.

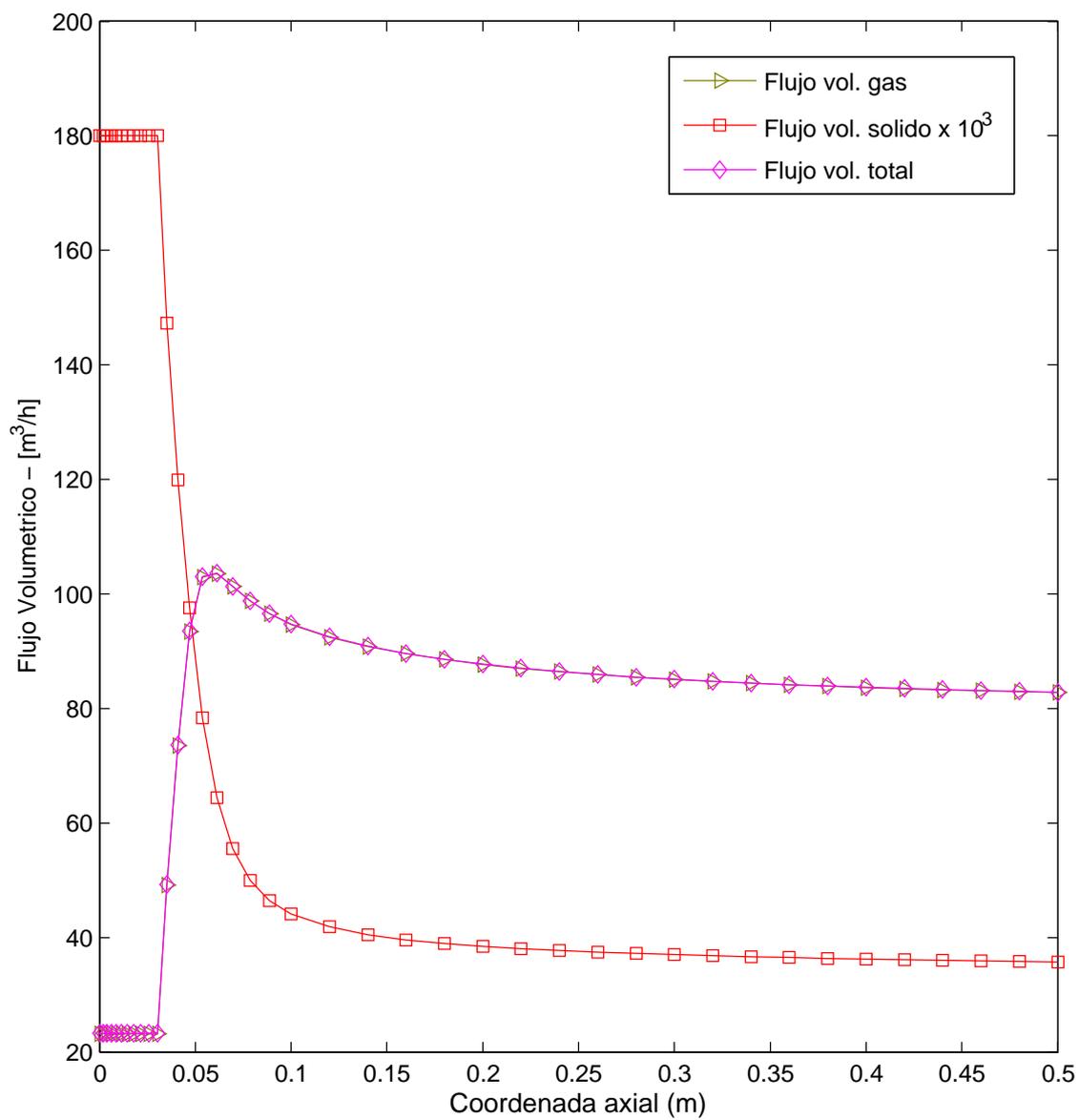


Figura 4.18: Perfil espacial de los flujos volumétricos actuales de las dos fases en el estado de equilibrio.

Capítulo 5

Conclusiones

La deducción de un modelo apropiado para propósitos de control de las variables críticas y optimización de la eficiencia energética del proceso termoquímico, así como, las simulaciones numéricas realizadas en el estado operativo de referencia dan lugar a las siguientes conclusiones:

1. El modelo dinámico de alto orden deducido utilizando el método de discretización espacial de diferencias finitas aproxima el comportamiento de un modelo de dimensión infinita si se elige apropiadamente la malla espacial (para este tipo de gasificadores se recomienda utilizar una malla con distribución exponencial con alrededor de 40 nodos). Los gasificadores de lecho fijo de flujos concurrentes tienen concentradas en una pequeña región las reacciones de pirólisis, combustión y gasificación (en la cima o en el fondo del reactor de acuerdo al estado de operación), las cuales producen gradientes espaciales grandes de las variables dependientes (aumento en la temperatura de las fases de los $300K$ a los $1100K$ en una sección de $3cm$ del dominio de la coordenada espacial axial) por lo que se debe proponer una malla con mayor cantidad de elementos en la zona donde se supone ocurrirán dichos procesos. Esto, a diferencia de los gasificadores de lecho fijo con flujo en contracorriente del combustible sólido y el aire, donde se sabe que las reacciones de pirólisis ocurren en la zona de entrada del combustible sólido y las reacciones de combustión y gasificación en la zona de salida de las cenizas (Di Blasi 2004) por lo que es necesario definir una submalla densa en cada zona de reacción.
2. Se presentaron situaciones en las que los métodos de integración de paso variable calculaban pasos de integración muy pequeños (del orden de 10^{-6}) en intervalos específicos de la simulación. Al utilizar los métodos de paso fijo en el mismo intervalo de simulación se observó que se obtenían resultados similares, imponiendo un paso de integración mucho mayor. Esto se debe al carácter conservador de las condiciones de estabilidad y exactitud al resolver el sistema

de ecuaciones diferenciales ordinarias con restricciones algebraicas de manera directa (Shampine et al. 2003).

3. Utilizando los flujos de masa de aire y biomasa reportados en la literatura de este tipo de gasificadores: Hobbs et al. (1992), Di Blasi (2000) y Yoon et al. (1978), el sistema dinámico de alto orden fue estabilizado en un estado de equilibrio y de operación (reacciones de ignición estabilizadas en la cima del reactor) que reproduce de manera aproximada el equilibrio encontrado por Di Blasi (2000), (Rogel 2007) y Gobel et al. (2007) con las siguientes consideraciones:
 - a) Las temperaturas de las fases predichas por el modelo en la zona de gasificación posterior a la zona de combustión y pirólisis es alrededor de 100 K mayor a la reportada por Di Blasi (2000) debido a la carencia del proceso de secado de biomasa en el modelo que limite la temperatura máxima del reactor. Sin embargo, la caída de temperatura del gas en la zona posterior (región de gasificación) es observada experimentalmente en Manurung y Beenackers (1992) y confirmada por el modelo de Rogel (2007), debido al carácter endotérmico de las reacciones de gasificación que dominan en esta zona y a las pérdidas de calor en las paredes del reactor.
 - b) Las velocidades de flujo másico del gas se adecuan a las predichas por los artículos de referencia con un error de alrededor del 40 %, modelando la expansión del gas ocurrida en la zona de combustión y pirólisis con un incremento abrupto en el gradiente de la velocidad (de 0.05 m/s a 0.19 m/s en 5 cm).
 - c) Las discrepancias existentes en la conversión mínima de la partícula de la biomasa carbonizada predichas por una discretización espacial de 40 nodos y una malla de 20 nodos exponencial se deben al grado de exactitud con que cada malla es capaz de reproducir el comportamiento real del modelo de dimensión infinita original.
4. En las simulaciones numéricas se encontró que el término difusivo de las ecuaciones de conservación no juega un papel determinante en el modelado para propósitos de control de este tipo de gasificadores bajo las condiciones de operación consideradas. Es por ello, que las ecuaciones diferenciales parciales de segundo grado pueden ser reducidas a ecuaciones de primer grado.
5. La reacción de combustión de los alquitranes y la reacción de gasificación con hidrógeno pueden ser despreciadas del modelo bajo las condiciones de operación del gasificación simuladas y para propósitos de control debido a su bajo aporte en los términos de generación de las ecuaciones de las especies gaseosas como se confirma en los resultados de la figura 4.16 en el capítulo anterior.

6. La humedad de la biomasa y su evaporación no se consideraron en el modelo de las especies químicas por simplicidad, pero debe evaluarse su inclusión en el modelo para estudios posteriores debido a su capacidad para limitar la temperatura máxima del sólido en la zona de oxidación, según lo enuncia Di Blasi (2000).
7. El modelo dinámico proveniente del esquema de diferencias finitas es un sistema de ecuaciones diferenciales con restricciones algebraicas cuya solución es computacionalmente intensiva por medio del método directo. Además, dicho método trae consigo dificultades numéricas como la consistencia de condiciones iniciales y la posible singularidad del Jacobiano de las restricciones algebraicas respecto a las variables algebraicas en la región de operación.
8. El modelo dinámico proveniente de la discretización espacial por medio de volumen de control de dos fases propuesto es más eficiente computacionalmente que el deducido por diferencias finitas. Adicionalmente, el método de volumen finito mantiene el carácter conservativo de las variables dependientes en cada elemento de control del reactor. Dichas características, lo hacen más atractivo desde el punto de vista de control y optimización.
9. Se ha logrado reducir el orden del sistema dinámico seleccionando una malla espacial apropiada de menor tamaño (de solo 40 nodos) para el gasificador bajo estudio comparado con los 500 elementos de la malla utilizada en la literatura de referencia (Di Blasi 2000).
10. Los métodos de discretización espacial de bajo orden (de exactitud) adoptados: diferencias finitas y volumen de control, aproximan el modelo con parámetros distribuidos mediante un sistema dinámico de alto orden con acoplamiento débil (matriz Jacobiana con tres o cuatro bandas a partir de la diagonal principal) y no incorporan una metodología sistemática para elegir la distribución de la malla espacial que permita reproducir las características del sistema de dimensión infinita con un tamaño de malla menor.
11. Resulta indispensable corregir las deficiencias del modelo dinámico por diferencias finitas en el mecanismo de transferencia de masa de la fase sólida a la fase gaseosa con relación al tratamiento de las cenizas y la humedad de la biomasa, a fin de lograr una predicción exacta de los flujos de masa del gas de síntesis.

5.1. Trabajo futuro.

Las recomendaciones que orienten los estudios subsecuentes de modelado y control de este tipo de reactores son enunciados a continuación:

1. El tamaño del modelo dinámico deducido es aún significativo desde el punto de vista de análisis y control de sistemas dinámicos por lo que se debe recurrir al análisis de perturbaciones singulares y el método geométrico de curvas características para reducir sistemáticamente el orden del modelo.
2. En estudios futuros se debe explorar la metodología de la Cuadratura Diferencial como método de discretización espacial alternativo que permita elegir una malla apropiada de manera precisa y obtener un modelo dinámico de menor orden que reproduzca el comportamiento del modelo en derivadas parciales.
3. Una vez reducido el modelo a un orden aceptablemente grande es fundamental realizar un análisis de estabilidad en los principales estados de operación del modelo dinámico del gasificador de lecho fijo de biomasa, así como, de controlabilidad y observabilidad del sistema dinámico no lineal para posteriormente explorar esquemas de diseño de control en base a los objetivos de control planteados para el modelo.
4. Los métodos de discretización espacial adoptados en este trabajo proveen una estructura formada por varios sistemas sencillos interconectados que debe ser explotada para el análisis de estabilidad y diseño de esquemas de control de sistemas dinámicos de alto orden.
5. A fin de garantizar la seguridad de una operación autónoma del proceso de gasificación, así como, un desempeño óptimo y eficiente en la producción de un gas de síntesis, es necesario agregar al modelo deducido relaciones estáticas de las variables de salida que se consideran críticas en la literatura. De esta manera, los objetivos de control pueden ser planteados de manera sistemática en base a las nuevas variables exógenas del sistema dinámico.
6. Las variables de salida propuestas para el modelo orientado a control:
 - Altura y masa del lecho de biomasa carbonizada en el reactor.
 - La composición del gas de síntesis del gasificador.
 - La temperatura máxima del lecho fijo.
 - La temperatura del gas de síntesis.
 - La velocidad y flujo másico del gas de síntesis a la salida del reactor.

7. Las variables de entrada de control son:
 - El flujo de masa de aire entrante.
 - El flujo de masa de combustible sólido entrante.
 - El flujo de vapor de agua entrante como agente gasificante(condición de frontera).
 - La temperatura del aire a la entrada del reactor.
 - El flujo másico de cenizas y carbonizado en la rejilla de salida del reactor(velocidad de extracción de combustible sólido inerte).
8. Debido a la flexibilidad y a la riqueza de la metodología de modelado de dos fases unidimensional adoptado en el presente trabajo se recomienda extenderla en posteriores estudios enfocados a control y optimización de reactores de gasificación de lecho fluidizado y de transporte, donde las interacciones de una fase densa y una fase burbujeante juegan un papel fundamental en el desempeño del proceso.
9. Una alternativa a explorar en el futuro consiste en considerar las cenizas en un balance por separado para evitar la violación del principio de conservación de masa en el sistema termodinámico como propone Gobel et al. (2007).
10. A fin de dotar de mayor estabilidad al modelo en las condiciones de operación de referencia (proveer de suficiente calor a las reacciones de gasificación para mantener el gasificador encendido ante cambios de carga energética) y mejorar la predicción de la temperatura del gas (diferencia de alrededor de $50K$ respecto al modelo de referencia en la zona de gasificación) se sugiere agregar la transferencia de calor de las paredes de material refractario del reactor al sistema de dos fases por medio de términos de generación a las ecuaciones de energía.

Apéndice A

Conceptos de Termodinámica

La termodinámica es la ciencia que estudia las formas de transferencia de energía calórica, sus interacciones con la materia y sus transformaciones en otras formas de energía sin considerar la rapidez de las fuerzas impulsoras o causales ni los fenómenos de resistencia o de transporte a nivel molecular que se manifiestan en las variables macroscópicas fundamentales: presión, volumen, temperatura, masa y densidad. Además de éstas, existen dos propiedades o variables fundamentales termodinámicas adicionales: la entropía y la energía interna. En el cuadro A.1 se da una descripción detallada de cada una de las coordenadas o variables termodinámicas fundamentales.

Las variables termodinámicas poseen las siguientes propiedades de modelado:

1. Variable extensiva. Es una variable cuyo valor depende de la cantidad de materia en la que se defina.
2. Variable intensiva. Su valor es independiente de la cantidad de materia definida. Por ejemplo: la densidad de un cristal perteneciente a un iceberg es la misma que la densidad del iceberg entero.
3. Función de estado. Su cambio de un estado termodinámico Z_1 a otro Z_2 es independiente del camino que tome:

$$\oint dZ = 0 \tag{A.1}$$

Sistemas termodinámicos.

- *Sistema Aislado.* Es un sistema que no tiene intercambio de masa ni calor con sus alrededores.
- *Sistema Abierto.* Existe transferencia de masa y calor con el exterior.
- *Sistema Cerrado.* Es un sistema que sólo permite intercambio energético con el exterior evitando la transferencia de masa.

- *Sistema Adiabático.* No presenta intercambio de energía en forma de calor con los alrededores.

Leyes de la termodinámica.

Primera Ley de la Termodinámica.

La cantidad de la energía del universo es constante y cuando desaparece en una forma, aparece simultáneamente en otras formas.

Segunda Ley de la Termodinámica.

La entropía siempre debe aumentar o permanecer constante en un sistema aislado.

Por lo tanto, la entropía mide la cantidad de energía térmica que no es transformada en trabajo, esto es, la incertidumbre del sistema.

De la combinación de las propiedades fundamentales de la termodinámica se obtienen variables auxiliares de la termodinámica: la entalpía, la energía libre de Gibbs y la energía libre de Helmholtz que se emplean para determinar la cantidad de calor y trabajo realizado por o sobre un sistema como se indica en el cuadro A.2.

La mayoría de las variables termodinámicas son extensivas, sin embargo, se pueden convertir en variables intensivas si se dividen o escalan por el número de moles el sistema es una sustancia pura. En el caso de que el sistema estudiado sea una solución o una mezcla, el número de moles varía por lo que es necesario calcular las derivadas parciales molares de los diferentes componentes.

Trabajo y Calor.

Trabajo. La cantidad de trabajo para mover una partícula de una posición 1 a una posición 2 a lo largo de un campo vectorial de fuerza se define como:

$$W_{1,2} = \int \mathbf{F} \cdot d\mathbf{s} \quad \text{o también:} \quad W_{1,2} = \int PdV \quad (\text{A.5})$$

La convención en el signo del trabajo es positivo si se realiza en dirección de incremento de la energía interna del sistema, es decir, cuando se aplica trabajo al sistema, y es negativo cuando el trabajo es producido por el sistema. El cálculo del trabajo en un sistema es diferente de acuerdo al proceso termodinámico en cuestión según se muestra en el cuadro A.3.

Calor. La cantidad de calor está dada por la capacidad calórica del sistema a lo largo del cambio de temperatura ocurrido:

$$Q = \int CdT; \quad Q = U - W \quad (\text{A.10})$$

Cuadro A.1: Propiedades fundamentales termodinámicas de los sistemas.

| Variable | Definición | Unidades del SI | Propiedades. |
|------------------------------|--|--------------------|--------------------------------|
| Presión | Es un potencial de fuerza por unidad de área. | Pascal (Pa) | Intensiva. |
| Temperatura | Es un potencial del flujo del calor. | Kelvin (K) | Intensiva. |
| Número de moles o masa molar | Una mol de una sustancia equivale a la cantidad de masa contenida en el Número de Avogadro ($N_A = 6.0221317 \times 10^{23}$) de unidades. Las unidades pueden ser moléculas o átomos en el caso de gases monoatómicos. En fluidos puros es una constante y en soluciones o mezclas varía de acuerdo a la concentración. | mol | Intensiva |
| Volumen | Es el espacio ocupado por el sistema termodinámico. | m^3 | Extensiva y Función de estado. |
| Entropía | Es una medida de la cantidad de desorden en un sistema. Desorden es definido como un estado macroscópico que tiene un alto número de microestados o arreglos moleculares posibles. | Clausius (J/K) | Extensiva y Función de estado. |
| Energía Libre | Es la superposición de las energías potencial y cinética de las moléculas o átomos de una sustancia. Esta última se divide en translacional, rotacional y vibracional asignando grados de libertad a cada molécula según la teoría cinética molecular. | Joules (J) | Extensiva y Función de estado. |

Cuadro A.2: Propiedades derivadas termodinámicas de los sistemas.

| Variable | Definición | Unidades del SI | Propiedades |
|----------------------------|--|-----------------|--------------------------------|
| Entalpía | Definida como la suma de la energía interna del sistema y la cantidad de trabajo: $H = U + pV \quad (\text{A.2})$ | Joule (J) | Extensiva y Función de estado. |
| Energía Libre de Helmholtz | También llamada función de trabajo porque es la energía disponible del sistema para convertir en trabajo. En un proceso reversible isotérmico es igual al trabajo del sistema. Su definición es: $A = U - TS \quad (\text{A.3})$ | Joule (J) | Extensiva y Función de estado. |
| Energía Libre de Gibbs | Provee un criterio para determinar si un proceso es reversible. Si se divide por el número de moles se llama potencial químico y mide la cantidad de trabajo diferente al trabajo presión-volumen se realiza en el sistema. Su definición es: $G = U + pV - TS \quad (\text{A.4})$ | Joule (J) | Extensiva y Función de estado. |

Cuadro A.3: Ecuaciones del trabajo para distintos procesos termodinámicos.

| Proceso Termodinámico | Ecuación de Trabajo |
|---|--|
| Expansión Isobárica (Presión= <i>cte</i>) | $W_{1,2} = -P_{ext} * (V_2 - V_1) \quad (\text{A.6})$ |
| Expansión Isocórica (Volumen= <i>cte</i>) | $W_{1,2} = 0 \quad (\text{A.7})$ |
| Expansión Isotérmica (Temperatura= <i>cte</i>) | $W_{1,2} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV \quad (\text{A.8})$ |
| Expansión Reversible (Proceso hipotético de velocidad muy lenta en los cambios de la presión) | $W_{1,2} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\text{A.9})$ |

Cuadro A.4: Ecuaciones de calor para distintos procesos termodinámicos.

| Proceso Termodinámico | Ecuación de Calor y capacidad calórica. |
|--|--|
| Proceso Isobárico (Presión= <i>cte</i>) | $Q = H$ (Entalpía) $\rightarrow C_P = \frac{dH}{dT}$ (A.12) |
| Proceso Isocórico (Volumen= <i>cte</i>) | $Q = U$ (Energía interna) $\rightarrow C_V = \frac{dU}{dT}$ (A.13) |
| Proceso Adiabático | $Q = 0$ (A.14) |
| Expansión Isotérmica (Temperatura= <i>cte</i>) | $Q = -W$ (A.15) |

Así pues, la capacidad calórica o calor específico es definida como el cambio en la energía calórica respecto a la temperatura:

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (\text{A.11})$$

La convención en el signo del calor es positivo si se realiza en dirección de incremento de la energía interna del sistema, es decir, cuando se agrega calor al sistema, y es negativo cuando el calor es liberado por el sistema. La capacidad calórica del sistema se define para diferentes procesos termodinámicos según se muestra en el cuadro A.4.

Apéndice B

Modelado de fenómenos de transporte.

Las variables fundamentales de transporte (masa, cantidad de movimiento y energía) representadas por el funcional genérico (ϕ) son conservadas de acuerdo a balances de flujos con la siguiente estructura:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Velocidad de} \\ \text{acumulación de } \phi \end{array} \right\} + \left[\left\{ \begin{array}{l} \text{Velocidad de} \\ \text{entrada de } \phi \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Velocidad de} \\ \text{salida de } \phi \end{array} \right\} \right] = \left\{ \begin{array}{l} \text{Velocidad de} \\ \text{generación de } \phi \end{array} \right\} \quad (\text{B.1})$$

Los balances son entonces la expresión de 4 leyes de conservación fundamentales:

1. Ley de la conservación de la energía (Primera Ley de la Termodinámica).
2. Ley de la conservación de la materia o masa (Principio químico propuesto por Lavoisier)
3. Ley de la conservación del momentum o cantidad de movimiento (Segunda Ley de la Mecánica Newtoniana y Principios de conservación de momentum generalizados de la Mecánica Lagrangiana y Hamiltoniana).
4. Ley de la conservación de las especies químicas.

Estos principios generales se caracterizan por las siguientes propiedades:

- Son independientes del nivel físico de aplicación (macroscópico, microscópico o molecular).
- Son independientes del sistema de coordenadas de trabajo.
- Son independientes de la sustancia a la que se aplican.

Expresiones matemáticas de diferentes fuentes (teóricas o experimentales) adquieren un carácter específico dependiendo del nivel en el que son aplicadas los balances de las variables de transporte:

1. *Nivel Microscópico.*

- Las ecuaciones de conservación son denominadas **ecuaciones de cambio** e incluyen en sus términos derivadas parciales de las variables espaciales independientes consideradas (gradientes unidimensionales, bidimensionales y tridimensionales) y de la variable temporal independiente.
- Relaciones experimentales. Son **ecuaciones constitutivas** postuladas de manera independiente y complementaria a los principios fundamentales de conservación, y que describen la respuesta de un material a los gradientes espaciales de las variables de interés. La obtención de estos modelos matemáticos se basa en algún método de identificación para finalmente ser validados empíricamente.

Las ecuaciones constitutivas se combinan con las ecuaciones de cambio para formar un sistema de ecuaciones determinado o indeterminado dependiendo si el sistema tiene solución y esta es única.

2. *Nivel Macroscópico.*

- Los balances de las variables de transporte a nivel microscópico son integradas en un volumen de control con condiciones de frontera definidas para obtener ecuaciones diferenciales ordinarias (el tiempo como única variable independiente) conocidas como **ecuaciones de diseño**
- **Correlación de procesos.** Si al juntar las relaciones constitutivas con las ecuaciones de cambio e integrarlas sobre un volumen de control no se logra un sistema dinámico determinado se recurre al uso de métodos de identificación como la correlación para aumentar el número de ecuaciones constitutivas y generar así, un sistema de ecuaciones determinado.

Antes de explicar la procedencia de cada término de velocidad en la ecuación general de balance (C.11) se definen los siguientes conceptos:

- Funcional ϕ . Es la variable que indica un flujo de una variable de transporte y depende de las coordenadas espaciales y la variable temporal.

$$\phi = \phi(x, y, z, t) \tag{B.2}$$

- Estado estacionario. Se presenta cuando la derivada ordinaria (temporal) del funcional es cero indicando que en un espacio particular el funcional no cambia

con el tiempo:

$$\frac{\partial \phi(x, y, z)}{\partial t} = 0 \quad (\text{B.3})$$

- Uniformidad. La variación del funcional respecto a las variables espaciales independientes es nula en un instante de tiempo dado, es decir, que el gradiente del funcional respecto a la posición es el vector cero:

$$\nabla \phi = 0 \quad (\text{B.4})$$

- Punto de Equilibrio. Es un punto en el espacio y tiempo donde todas las derivadas parciales (gradiente y derivada ordinaria) son cero, es decir, un sistema está en equilibrio si y sólo si es uniforme y se encuentra en estado estacionario. Esta condición es utilizada para obtener la respuesta de un material a una señal de entrada con el objetivo de calcular algún coeficiente o parámetro y generar un modelo por medio de la correlación como es el caso de la ley de gases ideales o ecuación de estado.
- Flux. Es el flujo de un cantidad o funcional por unidad de área por unidad de tiempo, donde el área es una superficie normal a la dirección del flujo:

$$Flux = \frac{\text{Flujo de un funcional/ Tiempo}}{\text{Área}} = \frac{\text{Velocidad de flujo}}{\text{Área}} \quad (\text{B.5})$$

Cada uno de los términos participantes en el balance son descritos a continuación:

1. *Velocidad de Acumulación o Almacenamiento.*

Es la razón de cambio temporal de una cantidad acumulada por unidad de masa $\hat{\phi}$ multiplicada por la densidad másica ρ sobre un volumen de integración:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Velocidad de} \\ \text{almacenamiento de } \phi \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dt}(m) * (\hat{\phi}), \quad \text{si } \hat{\phi} \text{ es constante en el volumen} \\ \frac{d}{dt} \iiint_V \rho \hat{\phi} dV \quad \text{si } \hat{\phi} \text{ es variante en el volumen} \end{array} \right.$$

Esta velocidad puede ser negativa o positiva indicando incremento o disminución de la cantidad ϕ dentro del volumen en cuestión.

2. *Velocidad de Flujo Entrante y Saliente.*

Se expresa como el flux o densidad de flujo de una variable por unidad de superficie (normal a la dirección de flujo) por lo que dependiendo si el flux es

variable con la posición o no, se obtiene:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Velocidad de} \\ \text{entrada/salida de } \phi \end{array} \right\} = \begin{cases} (\text{Flux}) * (\text{Área}), & \text{si } flux \text{ es constante} \\ \iint_A \text{Flux } dA & \text{si } flux \text{ es variante en el espacio} \end{cases}$$

El intercambio de la variable de transporte fundamental con los alrededores se presenta a través del término de velocidad de flujo entrante y/o saliente de la ecuación de balance general (C.11). En este orden de ideas se distinguen dos tipos de transporte que componen los flujos entrantes y/o salientes de la variable de transporte:

Difusión o Transporte Molecular. Se refiere a la densidad de flujo de las variables de transporte debido a la acción del movimiento aleatorio translacional, rotacional y vibracional de las moléculas de un fluido al tratar de preservar la uniformidad cuando se presentan diferencias de las variables de transporte en el espacio, es decir, es un flux directamente proporcional a los gradientes espaciales de las fuerzas causales del movimiento:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Densidad de Flujo} \\ \text{Molecular de } \phi \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Propiedad de} \\ \text{Transporte de } \phi \end{array} \right\} * \left\{ \begin{array}{l} \text{Gradiente de} \\ \text{la fuerza causal} \end{array} \right\}$$

El transporte difusivo es una formulación fenomenológica de la respuesta a los gradientes de las fuerzas causales, de una sustancia en particular. En consecuencia, el flux molecular provee de ecuaciones constitutivas que definen las propiedades de transporte correspondientes a cada fenómeno de transferencia conocidas como:

- a) **Ley de Viscosidad de Newton.** El esfuerzo de corte o tensión cortante de un fluido que se encuentra entre dos placas paralelas producida al mover una de las placas y fijar la otra es proporcional al gradiente negativo de la velocidad de deformación del fluido en cada punto:

$$\mathbf{T} = -\mu * \nabla \mathbf{v} \quad (\text{B.6})$$

donde la constante de proporcionalidad o propiedad de transporte del momentum μ es conocida como **viscosidad**, V es la velocidad del fluido conocida como velocidad cortante o velocidad de deformación (en dirección de X para el caso unidimensional actual V_x) y τ es una fuerza por unidad de superficie conocida como esfuerzo cortante y en el caso general es un tensor de segundo orden ya que es una variable que requiere de dos direcciones independientes para describirla: la dirección del vector normal a la superficie (en este caso es la dirección de Y) y la

dirección de la fuerza aplicada al fluido (en dirección de X en este caso τ_{xy}). En estado estacionario, la variación de la velocidad del fluido V respecto a la coordenada espacial Y se vuelve constante:

$$\frac{F}{A} = -\mu * \frac{V}{Y} \quad (\text{B.7})$$

Se sabe que la fuerza está definida como la derivada temporal del momentum por lo que se concluye que el **esfuerzo cortante es una densidad de flujo del momentum o cantidad de movimiento**.

- b) *Ley de Conducción de Fourier*. La velocidad del flujo de calor por unidad de área en un fluido entre dos placas paralelas al calentar una de ellas a una temperatura final T_f es directamente proporcional al gradiente negativo de la temperatura en cada punto:

$$\frac{d}{dt}Q_A = \mathbf{Q} = -\kappa * \nabla T \quad (\text{B.8})$$

donde la propiedad de transporte del calor κ es conocida como **conductividad térmica**, T es la temperatura del fluido y Q_A es un flujo de calor por unidad de superficie.

- c) *Primera Ley de Difusión de Fick*. Considérese dos placas paralelas infinitamente largas de área A entre las cuales se encuentra un fluido estacionario N . Si se inserta un fluido adicional Z a través de la placa inferior con baja solubilidad en N entonces la velocidad del flujo de masa de la especie Z por unidad de área es proporcional al gradiente negativo de la concentración de la especie Z en cada punto.

$$\frac{d}{dt}M_Z = \mathbf{M}_Z = -\mathcal{D}_{NZ} * \nabla C_Z \quad (\text{B.9})$$

donde la propiedad de transporte de masa \mathcal{D}_{NZ} es conocida como **coeficiente de difusión de masa binario**, M_Z es un flujo de masa de la especie química Z por unidad de superficie y C_Z es la concentración másica de la especie Z en la solución saturada conocida como la **densidad parcial** de la especie Z dada por la ecuación:

$$C_Z = \rho_Z = \frac{m_Z}{V} \quad (\text{B.10})$$

donde m_Z es la masa de la especie química Z y V el volumen ocupado por la mezcla total.

Con frecuencia se utilizan expresiones alternativas de la concentración másica de las especies químicas donde se incluyen las fracciones

másicas Y_Z y fracciones molares y_Z de las especies participantes:

$$\mathbf{J}_Z = -\mathcal{D}_{NZ} * \rho \nabla Y_Z \quad (\text{B.11})$$

$$\mathbf{j}_Z = -\mathcal{D}_{NZ} * c \nabla y_Z \quad (\text{B.12})$$

Donde se supone que la densidad ρ de la mezcla es constante y que c es la concentración molar total o densidad de la mezcla expresada en moles:

$$c = \frac{n}{V} \quad (\text{B.13})$$

y para cada especie se define la **concentración molar o molaridad** de la especie química Z en un mezcla o solución:

$$c_Z = \frac{n_Z}{V} = \frac{\rho_Z}{W_Z} \quad (\text{B.14})$$

donde W_Z es el peso molecular (masa por mol) de la especie química Z .

Adicionalmente se define **la presión parcial** de una especie Z como la presión que ejercería el fluido si ocupara el volumen total solo:

$$P_Z = y_Z * P; \quad \text{equivalentemente} \quad y_Z = \frac{P_Z}{P} \quad (\text{B.15})$$

Las **fracciones másicas** Y_Z están definidas como:

$$Y_Z = \frac{\rho_Z}{\rho} = \frac{m_Z}{m}; \quad \sum_{i=1}^N Y_i = 1 \quad (\text{B.16})$$

Las **fracciones molares** y_Z son definidas como:

$$y_Z = \frac{c_Z}{c} = \frac{n_Z}{n}; \quad \sum_{i=1}^N y_i = 1 \quad (\text{B.17})$$

donde n_Z es el número de moles de la especie Z y n es el número de moles totales encontrados en la mezcla multicomponente con N especies.

Con el propósito de uniformizar las unidades de las diferentes propiedades de transporte se realiza el siguiente tratamiento a las ecuaciones constitutivas del transporte molecular:

$$\mathbf{T} = -\frac{\mu}{\rho} * \nabla \rho \mathbf{v} \quad \rho = cte \quad \rho \mathbf{v} = (\text{Momentum/Volumen}) \quad (\text{B.18})$$

Cuadro B.1: Razones adimensionales de fenómenos de transporte de difusión.

| Constante adimensional. | Definición. |
|-------------------------|---|
| Número de Prandtl | $Pr = \frac{\nu}{\alpha} = \frac{C_p \mu}{k} \quad (\text{B.21})$ |
| Número de Schmidt | $Sc = \frac{\nu}{\mathcal{D}_{NZ}} = \frac{\mu}{\rho \mathcal{D}_{NZ}} \quad (\text{B.22})$ |
| Número de Lewis | $Le = \frac{\alpha}{\mathcal{D}_{NZ}} = \frac{\kappa}{\rho C_p \mathcal{D}_{NZ}} \quad (\text{B.23})$ |

$$\mathbf{Q} = -\frac{\kappa}{\rho C_p} * \nabla \rho C_p T \quad \rho = cte \quad \rho C_p T = (\text{Energía/Volumen}) \quad (\text{B.19})$$

$$\mathbf{M}_Z = -\mathcal{D}_{NZ} * \nabla C_Z \quad \rho = cte \quad C_Z = (\text{Masa/Volumen}) \quad (\text{B.20})$$

De esta manera, todos los coeficientes tienen las mismas unidades del SI: m^2/s y los nuevos coeficientes son: $\nu = \frac{\mu}{\rho}$ llamado **difusividad de momentum o viscosidad cinemática** y $\alpha = \frac{\kappa}{\rho C_p}$ llamado **difusividad térmica**. Finalmente el transporte molecular está dado por la expresión:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Densidad de Flujo} \\ \text{Molecular de } \phi \end{array} \right\} = \left\{ \text{Difusividad} \right\} * \left\{ \begin{array}{l} \text{Gradiente de} \\ \text{Variable/Volumen} \end{array} \right\}$$

Con el objetivo de observar la interacción de una propiedad de transporte en relación a la otra se emplean constantes adimensionales explicadas en el cuadro B.1.

Transporte Advectivo o Convección. Es definido como el transporte de la variable ϕ por medio del movimiento del fluido en bloque, es decir, es un transporte por acción del desplazamiento macroscópico del fluido y es proporcional a la velocidad característica del fluido:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Densidad de Flujo} \\ \text{Advectiva de } \phi \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Variable/Volumen} \\ (\phi) \end{array} \right\} * \left\{ \begin{array}{l} \text{Velocidad} \\ \text{Característica} \end{array} \right\}$$

La velocidad característica de un flujo advectivo en un sistema monofásico

Cuadro B.2: Tipos de Velocidades Características para un sistema monofásico.

| Velocidad Característica | Factor de ponderación. | Formulación e implicaciones. |
|--------------------------|------------------------------------|---|
| Promedio de Masa | Fracción másica (Y_i) | $\mathbf{v} = \sum_{i=1}^n Y_i v_i \quad (\text{B.24})$ |
| Promedio Molar | Fracción molar (y_i) | $\mathbf{v} = \sum_{i=1}^n y_i v_i \quad (\text{B.25})$ |
| Promedio de Volumen | Fracción volumétrica ($c_i V_i$) | $\mathbf{v} = \sum_{i=1}^n c_i V_i v_i \quad (\text{B.26})$ |

multicomponente se puede definir de distintas maneras como se muestra en el cuadro B.2. La velocidad de cada una de las especies químicas o componentes v_i es medida respecto a un sistema de coordenadas fijo. Es útil en ocasiones, definir velocidades relativas de la forma $v_i - \mathbf{v}$ denotada como velocidad de la especie i respecto a la velocidad promedio de la mezcla. El tipo de promedio utilizado para generar una velocidad característica se elige de manera que cancele el efecto del transporte advectivo con el fin de simplificar el modelo.

Las relaciones constitutivas de la densidad de flujo producido por transporte advectivo para cada variable fundamental es:

$$\rho \mathbf{v} \mathbf{v}^T \quad \rho v = (\text{Momentum/Volumen}) \quad (\text{B.27})$$

$$\rho C_p T \mathbf{v} \quad \rho C_p T = (\text{Energia/Volumen}) \quad (\text{B.28})$$

$$C_Z \mathbf{v} = \rho Y_Z \mathbf{v} \quad C_Z = (\text{Masa/Volumen}) \quad (\text{B.29})$$

$$c_Z \mathbf{v} = c_Y \mathbf{v} \quad c_Z = (\text{Moles/Volumen}) \quad (\text{B.30})$$

Número de Peclet. Es la razón de la densidad de flujo convectivo y la densidad de flujo difusivo que proporciona la intensidad de una clase de transporte en

relación a la otra.

$$Pe = \frac{\text{Flux Convectivo}}{\text{Flux Difusivo}} = \frac{(\text{Variable/Volumen}) * (\text{Velocidad característica})}{(\text{Difusividad}) * (\text{Gradiente de Variable/Volume})} \quad (\text{B.31})$$

Con el fin de facilitar el manejo matemático del Número de Peclet se emplea una definición alternativa para el Gradiente: es la variación de una variable a lo largo de una longitud característica lo que implica que:

$$\text{Gradiente de Variable/Volumen} = \frac{\text{Diferencia de la Variable/Volumen}}{\text{Longitud Característica}} \quad (\text{B.32})$$

El número de Peclet es entonces:

$$Pe = \frac{(\text{Longitud Característica}) * (\text{Velocidad Característica})}{\text{Difusividad}} \quad (\text{B.33})$$

Es posible determinar que tipo de densidad de flujo domina el fenómeno de transporte observando los valores del número de Peclet:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Densidad} \\ \text{de Flujo} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{ll} \text{Flux Molecular,} & \text{si } Pe \ll 1 \\ \text{Flux Molecular+Flux Adveectivo,} & \text{si } Pe \simeq 1 \\ \text{Flux Adveectivo,} & \text{si } Pe \gg 1 \end{array} \right.$$

En general, una densidad de flujo entrante/saliente total estará compuesta de los dos tipos de transporte: difusión y advección:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Densidad de Flujo} \\ \text{Entrada/Salida} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Densidad de flujo} \\ \text{Molecular} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Densidad de Flujo} \\ \text{Adveectivo} \end{array} \right\} \quad (\text{B.34})$$

En el cuadro B.3 se hace un recuento de las densidades de flujo combinadas o totales de las diferentes variables fundamentales de transporte.

En un sistema multicomponente de N especies químicas las densidades de flujo moleculares y advectivas están relacionadas por expresiones que varían de acuerdo a la velocidad del flujo considerada como se observa en el cuadro B.4.

Adicionalmente, la velocidad de flujo entrante y/o saliente de una variable de transporte se produce por dos causas diferentes dentro de un volumen de control:

Cuadro B.3: Densidades de flujo totales de los diferentes fenómenos de transporte.

| Variable de Transporte | Densidad de flujo total. |
|------------------------|---|
| Momento lineal | $\Phi = \pi + \rho \mathbf{v} \mathbf{v}^T = P \delta + \tau + \rho \mathbf{v} \mathbf{v}^T \quad (\text{B.35})$ |
| Energía | $\mathbf{e} = \varsigma + [\pi \cdot \mathbf{v}] + \rho \left(\hat{U} + \frac{1}{2} \mathbf{v}^T \mathbf{v} \right) \mathbf{v} \quad (\text{B.36})$ $[\pi \cdot \mathbf{v}] = P \mathbf{v} + \tau \cdot \mathbf{v}$ $\varsigma = \mathbf{Q} + \sum_{i=1}^N \frac{\bar{H}_i}{W_i} \mathbf{J}_i$ |
| Masa | $\mathbf{N}_Z = \mathbf{J}_Z + \rho Y_Z \mathbf{v} \quad (\text{B.37})$ |
| Moles | $\mathbf{n}_Z = \mathbf{j}_Z + c_{YZ} \mathbf{v} \quad (\text{B.38})$ |

Cuadro B.4: Relaciones de las densidades de flujo de masa moleculares y advectivas para distintas velocidades características.

| Relación | Con respecto a sistema de coordenadas fijo (v_i). | Con respecto a la velocidad promedio másica ($v_i - \mathbf{v}$). | Con respecto a la velocidad promedio molar ($v_i - \mathbf{v}_m$). |
|---|---|---|---|
| Flux total másico de la especie i | $\mathbf{N}_i = \rho_i v_i$ | $\mathbf{J}_i = \rho_i (v_i - \mathbf{v})$ | $\mathbf{J}_i^m = \rho_i (v_i - \mathbf{v}_m)$ |
| Flux total molar de la especie i | $\mathbf{n}_i = c_i v_i$ | $\mathbf{j}_i = c_i (v_i - \mathbf{v})$ | $\mathbf{j}_i^m = c_i (v_i - \mathbf{v}_m)$ |
| Suma de fluxes másicos | $\sum_{i=1}^N \mathbf{N}_i = \rho \mathbf{v}$ | $\sum_{i=1}^N \mathbf{J}_i = 0$ | $\sum_{i=1}^N \mathbf{J}_i^m = \rho (v_i - \mathbf{v}_m)$ |
| Suma de fluxes molares | $\sum_{i=1}^N \mathbf{n}_i = c \mathbf{v}_m$ | $\sum_{i=1}^N \mathbf{j}_i = c (\mathbf{v}_m - \mathbf{v})$ | $\sum_{i=1}^N \mathbf{j}_i^m = 0$ |
| Relación entre flux másico y molar. | $\mathbf{N}_i = W_i \mathbf{n}_i$ | $\mathbf{J}_i = W_i \mathbf{j}_i$ | $\mathbf{J}_i^m = W_i \mathbf{j}_i^m$ |
| Relación entre fluxes másicos molecular y convectivo. | $\mathbf{N}_i = \mathbf{J}_i + \rho_i \mathbf{v}$ | $\mathbf{J}_i = \mathbf{N}_i - Y_i \sum_{j=1}^N \mathbf{N}_j$ | $\mathbf{J}_i^m = \mathbf{N}_i - y_i \sum_{j=1}^N \frac{W_i}{W_j} \mathbf{N}_j$ |
| Relación entre fluxes molares molecular y convectivo. | $\mathbf{n}_i = \mathbf{j}_i^m + c_i \mathbf{v}_m$ | $\mathbf{j}_i = \mathbf{n}_i - Y_i \sum_{j=1}^N \frac{W_i}{W_j} \mathbf{n}_j$ | $\mathbf{j}_i^m = \mathbf{n}_i - y_i \sum_{j=1}^N \mathbf{n}_j$ |

Cuadro B.5: Densidades de flujo entrante/saliente de interfase.

| Forma de Transporte | Modelo obtenido por Correlación | Coefficiente de Transporte |
|------------------------|---|--|
| Transporte de momentum | $\tau_w = \frac{1}{2} f v_c (\rho v_\infty - 0) \quad (\text{B.39})$ | $\frac{1}{2} f v_c$ |
| Transporte de energía | $q_w = \frac{h}{\rho C_p} (\rho C_p T_w - \rho C_p T_\infty) \quad (\text{B.40})$ | $\frac{h}{\rho C_p}; \quad h = \frac{k}{\delta}$ |
| Transporte de masa | $N_{Z_w} = k_c (c_{Z_w} - c_{Z_\infty}) \quad (\text{B.41})$ | $k_c = \frac{\mathcal{D}_{NZ}}{\delta}$ |

- a) Corrientes de entrada y/o salida de la variable de transporte. Se presenta cuando una sustancia es puesta en movimiento y atraviesa el volumen de control.
- b) Intercambio de la variable de transporte con los alrededores por medio de las fronteras del sistema. Es conocido como el **transporte entre fases** en un sistema multifásico.

Obtener este término analíticamente utilizando la ecuación (B.34) no es posible la mayoría de las veces o resulta computacionalmente muy costoso debido a que es necesario conocer los valores de las condiciones de frontera tanto para el gradiente como para la variable por unidad de volumen en la interfase para posteriormente resolver las ecuaciones diferenciales de cambio. En consecuencia, los términos de transporte interfásico se extraen de correlaciones experimentales, de las cuales las más empleadas dada su simplicidad tienen la siguiente estructura:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Densidad de Flujo} \\ \text{Interfásico} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Coeficiente} \\ \text{de Transporte} \end{array} \right\} * \left\{ \begin{array}{l} \text{Diferencia de} \\ \text{Variable/ Volumen} \end{array} \right\} \quad (\text{B.47})$$

Este modelo se basa en la suposición de un fluido estacionario (advección nula) en la región o capa de ancho δ en contacto con una placa sólida. Como

Cuadro B.6: Razones adimensionales de Transporte de Interfase

| Forma de Transporte | Constante adimensional | Definición |
|----------------------------|-------------------------------------|---|
| Transporte de momentum | Reynolds | $Re = \frac{\rho v_c L_c}{\mu} \quad (\text{B.42})$ |
| Transporte de energía | Nusselt | $Nu = \frac{h L_c}{k} \quad (\text{B.43})$ |
| Transporte de masa | Sherwood | $Sh = Nu_M = \frac{k_c L_c}{D_N Z} \quad (\text{B.44})$ |
| Transporte de masa | Stanton de transferencia de masa | $St_M = \frac{k_c}{v_c} \quad (\text{B.45})$ |
| Transporte de energía | Stanton de transferencia de energía | $St_H = \frac{h}{\rho C_p v_c} \quad (\text{B.46})$ |

Cuadro B.7: Escalas de tiempo para los diferentes tipos y formas de transporte.

| Forma de Transporte | Escala de tiempo Molecular | Escala de Tiempo Convectiva |
|------------------------|---|---------------------------------|
| Transporte de momentum | $\frac{L_c^2}{\nu}$ (B.49) | $\frac{L_c}{v_c}$ (B.50) |
| Transporte de energía | $\frac{L_c^2}{\alpha}$ (B.51) | $\frac{\rho C_p L_c}{h}$ (B.52) |
| Transporte de masa | $\frac{L_c^2}{\mathcal{D}_{NZ}}$ (B.53) | $\frac{L_c}{k_c}$ (B.54) |

consecuencia, la distribución de velocidades se considera lineal (gradiente lineal). En el cuadro B.5 se tienen las expresiones de las densidades de flujo correspondientes a cada forma de transporte.

Se obtienen razones adimensionales llamados **números de Stanton** dividiendo los coeficientes de transporte interfásico. Además de las relaciones de Stanton, en el cuadro B.6 se emplea una relación adimensional que define la razón del transporte interfásico sobre el transporte molecular de forma análoga al número de Peclet:

$$\frac{\text{Flux de Interfase}}{\text{Flux Molecular}} = \frac{(\text{Longitud Característica}) * (\text{Coeficiente de Transporte})}{\text{Difusividad}} \quad (\text{B.48})$$

Por otra parte, los fenómenos de transporte son sistemas dinámicos cuyos tiempos de establecimiento en el estado estable están definidos por los **tiempos característicos** (cuadro B.7) definidos para cada tipo de transporte:

$$t_c(\text{difusivo}) = \frac{(\text{Longitud Característica})^2}{\text{Difusividad}} \quad (\text{B.55})$$

$$t_c(\text{convectivo}) = \frac{\text{Longitud Característica}}{\text{Coeficiente de Transporte}} \quad (\text{B.56})$$

3. *Velocidad de Generación.*

Es una variable que describe la generación de una cantidad (energía, masa, especies químicas, cantidad de momentum) \mathcal{R} por unidad de volumen de la siguiente manera:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Velocidad de} \\ \text{generación de } \phi \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{ll} (\mathcal{R}) * (\text{Volumen}), & \text{si } \mathcal{R} \text{ es constante} \\ \iiint_V \mathcal{R} dV & \text{si } \mathcal{R} \text{ es variante en el volumen} \end{array} \right.$$

Existe un término contrario llamado Velocidad de Consumo que simplemente puede ser expresado como una velocidad negativa de generación.

Las distintas formas de generación de cada variable de transporte son enumerados a continuación:

a) *Velocidad de Generación de Momentum.* Las densidades de flujo de momentum externas son fuerzas por unidad de volumen causantes de la cantidad de movimiento que se clasifican de acuerdo a su acción:

- *Fuerzas de superficie.* Su acción es a través del contacto directo con la superficie de interacción. Entre ellas se cuentan **los esfuerzos normales (gradientes de presiones) y los esfuerzos tangenciales.**
- *Fuerzas potenciales o de cuerpo.* Son fuerzas de acción a distancia sobre un volumen de control sin intervención del medio de manera directa. Algunas de ellas son: **Fuerzas Gravitacionales, Eléctricas y Electromagnéticas, Centrífugas, Centrípetas y Coriolis.**

Al aplicar la Segunda Ley de Movimiento de Newton a la mecánica de fluidos se obtiene la siguiente expresión de la velocidad de generación del momentum:

$$\mathcal{R}_{momentum} = \sum_i F_i \quad (\text{B.57})$$

Las F_i son fuerzas externas por unidad de volumen tomadas en cuenta en el análisis del fenómeno de transporte, siendo las más comunmente empleadas las siguientes:

- Fuerza Gravitacional por unidad de Volumen.

$$\mathcal{R} = \rho g \quad (\text{B.58})$$

- Esfuerzo Normal a la Superficie. Está definido como la presión por unidad de volumen:

$$\mathcal{R} = \nabla P \quad (\text{B.59})$$

Se suele combinar las dos fuerzas (gravitacional y presión) en una presión modificada \mathcal{P} en la que solo se ven reflejados los cambios debido al flujo de la sustancia y no a las distribuciones hidrostáticas. Esta nueva presión en el caso de un modelo unidimensional tendría la forma:

$$\mathcal{P} = P + \rho gh \quad (\text{B.60})$$

donde h es la altura del fluido medida en dirección de la gravedad.

- b) **Velocidad de Generación de Energía.** Por la Primera ley de la Termodinámica se sabe que la energía en el universo es constante y que sólo se transporta de una forma de energía a otra, sin embargo, en esta transformación ocurren procesos irreversibles en la que sólo hay transporte de energía de una forma a otro y no al revés. Tales irreversibilidades son las fuentes de generación de energía en las ecuaciones de balance y son consideradas constantes regularmente. En ocasiones, la velocidad de generación de energía se considera dependiente de la temperatura:

$$\mathcal{R} = a + bT \quad (\text{B.61})$$

$$\mathcal{R} = R_0 e^{aT} \quad (\text{B.62})$$

- c) **Velocidad de Generación de Masa.** El mecanismo más importante de generación de masa es la velocidad de reacción química o velocidad de concentración de las especies químicas por lo que la expresión de la generación másica es:

$$\mathcal{R}_i = \sum_j \frac{1}{V} \frac{dn_{ij}}{dt} = \sum_j \alpha_{ij} r_j \quad (\text{B.63})$$

donde α_{ij} son los coeficientes estequiométricos de la especie química i en la reacción química j , n_{ij} es el número de moles de la especie química i producida o consumida por la reacción j y r_j es la velocidad de la reacción química j , la cual está definida por la ecuación:

$$r_j = \frac{1}{\alpha_{ij}} \frac{1}{V} \frac{dn_{ij}}{dt} \quad (\text{B.64})$$

Alternativamente, se define la velocidad de reacción en términos de la velocidad de conversión rc_j :

$$r_j = \frac{rc_j}{V} = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad (\text{B.65})$$

donde ξ es el exceso de reacción o producto real de una reacción química. Estas expresiones pueden ser reescritas en términos de la concentración molar $c_{ij} = \frac{n_{ij}}{V}$:

$$r_j = \frac{1}{\alpha_{ij}} \frac{dc_{ij}}{dt} \quad (\text{B.66})$$

La variable r_j es intensiva por lo que sus valores son independientes tanto del tipo de reactor estudiado como del tipo de proceso.

Los coeficientes estequiométricos son calculados a partir de un balance de conservación de masa de las reacciones químicas suponiendo un sistema termodinámico cerrado. Para cada reacción se utiliza la siguiente estructura:

$$\sum_{i=1}^s \alpha_i W_i = 0 \quad (\text{B.67})$$

s es el número de especies químicas que integran la reacción y W_i representa el peso molecular de la especie química i y se obtiene de la ecuación:

$$W_i = \sum_{j=1}^t \beta_{ij} E_j \quad (\text{B.68})$$

donde t es el número de elementos presentes en la especie química y β_{ij} representa el número de elementos químicos j con peso atómico E_j . Si se sustituye la ecuación (B.67) en la (B.68) se obtiene la ecuación de balance estequiométrico:

$$\sum_{i=1}^s \alpha_i \beta_{ij} = 0; \quad j = 1, 2, \dots, t \quad (\text{B.69})$$

En su forma matricial, el problema de balance estequiométrico se reduce a solucionar al sistema algebraico en términos del vector \mathbf{a} :

$$\mathbf{B} \mathbf{a} = 0 \quad (\text{B.70})$$

donde $\mathbf{B} \in \mathbb{R}^{t \times s}$ es la matriz de β_{ij} y $\mathbf{a} \in \mathbb{R}^s$ es un vector con elementos α_i

De acuerdo a la Ley de Acción de Masas de la Cinética Química la velocidad de reacción en su forma más simple es proporcional al producto de la concentración de los reactantes y es independiente de la concentración de otras especies y la presencia de otras reacciones por lo que es expresada

como el producto de dos funciones: una dependiente de la temperatura y otra dependiente de la concentración molar:

$$r_j(T, c_{ij}) = k(T)f(c_{ij}) \quad (\text{B.71})$$

$$k(T) = AT^m e^{-E/RT} \quad (\text{B.72})$$

$$f(c_{ij}) = \prod_i c_{ij}^{\gamma_{ij}} \quad (\text{B.73})$$

donde A es una constante, E la energía de activación, R la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta. La potencia de la temperatura puede tomar varios valores de acuerdo al modelo considerado:

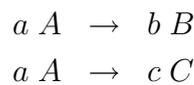
$$m = \begin{cases} m = 0 & \text{Relación de Arrhenius} \\ m = 0.5 & \text{Teoría cinética de los gases} \\ m = 1 & \text{Mecánica estadística} \end{cases}$$

El orden de una reacción (n) se define en términos de las potencias de las concentraciones:

$$n_j = \sum_i \gamma_{ij} \quad (\text{B.74})$$

En la literatura es posible encontrar conjuntos de reacciones complejas que relacionan especies entre ellas:

1) Reacciones paralelas independientes.



La velocidad de consumo de A es:

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1(c_A)^a - k_2(c_A)^a \quad (\text{B.75})$$

La velocidad de generación de B es:

$$\frac{dc_B}{dt} = \frac{dc_C}{dt} = k_1(c_A)^a \quad (\text{B.76})$$

2) Reacciones en serie consecutiva.

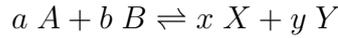


$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1(c_A)^a \quad (\text{B.77})$$

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1(c_A)^a - k_2(c_B)^b \quad (\text{B.78})$$

$$\frac{dc_C}{dt} = k_2(c_B)^b \quad (\text{B.79})$$

3) Reacciones reversibles.



$$\frac{dc_X}{dt} = k_f(c_A)^a(c_B)^b - k_b(c_X)^x(c_Y)^y = r_f - r_b \quad (\text{B.80})$$

donde k_f y k_b son las constantes de velocidad de reacción en dirección de los productos y en dirección de los reactantes respectivamente.

Cuando se presenta equilibrio químico las velocidades de reacción del proceso son iguales ($r_f = r_b$) y en consecuencia la constante de equilibrio K_{eq} está definida como:

$$K_{eq} = \frac{k_f}{k_b} = \frac{(c_X)^x(c_Y)^y}{(c_A)^a(c_B)^b} \quad (\text{B.81})$$

El mecanismo de generación de masa es clasificado en dos tipos dependiendo de si involucra transporte de interfase o no:

- 1) Reacciones Homogéneas. Los productos y reactantes pertenecen a una sola fase y en consecuencia es expresada como una velocidad de producción o consumo de especies químicas por unidad de volumen.
- 2) Reacciones Heterogéneas. Los productos y reactantes son parte de fases diferentes, razón por la cual este tipo de reacciones son introducidas en las condiciones de frontera de los balances de masa o como densidades de flujo de generación de masa.

En consecuencia, resulta lícito realizar simplificaciones a las ecuaciones de conservación eliminando alguno de los términos participantes para obtener modelos de comportamiento específicos de acuerdo a la aplicación:

- Modelos de transporte en estado estacionario. Se desprecia el término transitorio o de velocidad de almacenamiento. Las variables de transporte (velocidad, temperatura y concentración) dependen de la posición al ser balanceadas en una diferencial del volumen de control del sistema. Los balances microscópicos resultantes son denominados **ecuaciones de cambio** y son ecuaciones diferenciales parciales. De éstos modelos se derivan dos casos de consideración:

- Con Generación

- Sin Generación.
- Modelos de transporte dinámicos. Se considera el término de velocidad de almacenamiento con el objeto de realizar un análisis transitorio del comportamiento general del sistema. Los balances microscópicos son ecuaciones en derivadas espaciales y temporales. Se consideran dos casos separados igualmente:
 - Con Velocidad de Generación
 - Sin Velocidad de Generación.
 - Modelos de transporte macroscópicos dinámicos y en estado estable. Los balances aplicados a nivel microscópico son integrados sobre el volumen total del sistema bajo suposiciones de uniformidad en las variables de interés en todo el sistema con el objeto de derivar un sistema de ecuaciones algebraicas (en el caso de estado estable) o ecuaciones diferenciales ordinarias. La validez de la condición de uniformidad en un sistema está determinada por el número de Biot definido en seguida:

En una interfaz sólido-fluido en estado estacionario el transporte molecular de una propiedad ϕ es dominante por lo que se cumple que:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Flux Molecular de } \phi \\ \text{del sólido a la interfaz.} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Flux de } \phi \text{ de la} \\ \text{interfaz al fluido} \end{array} \right\}$$

$$\left[\left(\begin{array}{c} \text{Propiedad} \\ \text{de Transporte} \end{array} \right) * \left(\begin{array}{c} \text{Gradiente} \\ \text{de la Fuerza causal} \end{array} \right) \right]_s = \left[\left(\begin{array}{c} \text{Coeficiente} \\ \text{de Transporte} \end{array} \right) * \left(\begin{array}{c} \text{Diferencia en} \\ \text{Variable/Volumen} \end{array} \right) \right]_f$$

Empleando la definición de gradiente de la ecuación (B.32) y reescribiendo la Diferencia de la Variable/Volumen:

$$\left(\begin{array}{c} \text{Diferencia en} \\ \text{Variable/Volumen} \end{array} \right) = \left(\frac{\text{Propiedad de Transporte}}{\text{Difusividad}} \right) * \left(\begin{array}{c} \text{Diferencia de} \\ \text{la Fuerza causal} \end{array} \right) \quad (\text{B.82})$$

Se obtiene la expresión del número de Biot:

$$Bi = \frac{\left(\begin{array}{c} \text{Longitud} \\ \text{Característica} \end{array} \right)}{\left(\begin{array}{c} \text{Propiedad de} \\ \text{Transporte} \end{array} \right)_{\text{sólido}}} * \left[\frac{\left(\begin{array}{c} \text{Coeficiente} \\ \text{de Transporte} \end{array} \right) * \left(\begin{array}{c} \text{Propiedad de} \\ \text{Transporte} \end{array} \right)}{\text{Difusividad}} \right]_{\text{fluido}} \quad (\text{B.83})$$

Alternativamente:

$$Bi = \frac{(\text{Diferencia de Fuerza causal})_{\text{sólido}}}{(\text{Diferencia de Fuerza causal})_{\text{fluido}}} \quad (\text{B.84})$$

Si $Bi \gg 1$ entonces las variables de transporte pueden ser consideradas uniformes en la fase sólida. Este tipo de análisis es conocido como **modelado con parámetros concentrados**.

Apéndice C

Modelado de fenómenos de transporte de fluidos en una fase.

El concepto de sistema en la mecánica de sólidos se establece como una cantidad de materia o una **masa de control** (MC) en la que se definen las variables fundamentales extensivas como la masa, energía, cantidad de movimiento y las especies químicas. Tales propiedades del sistema son conservativas en el sentido de que su razón de cambio temporal se debe exclusivamente a efectos externos sobre el sistema. Por lo que cualquier ley de conservación de la propiedad extensiva ϕ en la dinámica de sólidos tendrá la forma:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Velocidad de} \\ \text{acumulación de } \phi \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Velocidad de} \\ \text{generación de } \phi \end{array} \right\} \quad (\text{C.1})$$

Por ejemplo: la Segunda Ley de Newton predice que la razón de cambio del momento lineal es causado por la acción total de las fuerzas que actúan sobre el sistema:

$$\frac{d(mv)}{dt} = \sum f \quad (\text{C.2})$$

Sin embargo, identificar una masa de control en el movimiento de los fluidos es complicado y en ocasiones imposible por lo que se recurre al concepto de **volumen de control** (VC) definido como un espacio de interés (espacio de trabajo) en el cual se estudia el comportamiento de variables fundamentales intensivas conservativas (Ferziger y Peric 2002). La redefinición de las variables conservativas extensivas ϕ en términos de variables intensivas $\varphi = \phi/masa$ se realiza mediante la siguiente expresión:

$$\phi = \int_{\Omega_{MC}} \rho \varphi d\Omega \quad (\text{C.3})$$

donde Ω_{MC} es el volumen ocupado por la masa de control, ρ la densidad másica de la sustancia y φ es la variable intensiva.

En consecuencia, la aplicación de los principios de conservación de la dinámica de sólidos a la dinámica de fluidos es posible por medio de una herramienta matemática fundamental:

El teorema de transporte de Reynolds (Gurtin 1981).

Sea una región regular Ω_{VC} acotada por la superficie S_{VC} en un espacio Euclidiano, a través de la cual se desplaza una masa de control MC de fluido. Supóngase que un punto del cuerpo del fluido $x \in \Omega_{VC}$ tiene una velocidad $\mathbf{v}(\mathbf{x}, \mathbf{t})$ medida respecto a un sistema de coordenadas fijo y que $\mathbf{v}_b(\mathbf{x}_b, \mathbf{t})$ es la velocidad de los puntos de la frontera $x_b \in S_{VC}$. Sea \mathbf{n} el vector ortonormal a la superficie S_{VC} dirigido hacia afuera y φ un campo espacial suave (vectorial o escalar), es decir, un campo vectorial continuamente diferenciable en el dominio de integración y que existe una Transformación Jacobiana entre las coordenadas materiales (x) y las coordenadas espaciales (x_b). Entonces:

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega_{MC}} \rho \varphi d\Omega = \int_{\Omega_{VC}} \frac{d}{dt} \rho \varphi d\Omega + \oint_{S_{VC}} \rho \varphi (\mathbf{v} - \mathbf{v}_b) \cdot \mathbf{n} dS \quad (\text{C.4})$$

donde Ω_{VC} es conocido como volumen de control.

Es decir, la razón de cambio de la variable fundamental ϕ extensiva en la masa de control (MC) está dada por la razón de cambio de la variable fundamental ϕ dentro del volumen de control (VC) más la densidad de flujo (flux) neto de la propiedad ϕ a través de las fronteras del volumen de control (VC) debido al movimiento relativo del fluido a las fronteras del (VC).

El último término del lado derecho es el término de advección del movimiento de fluidos. Si el volumen de control se mueve de forma tal que sus fronteras concidan con las fronteras de la masa de control entonces no existe advección pues $\mathbf{v} = \mathbf{v}_b$. Una demostración detallada de éste Teorema puede consultarse en Fox y McDonald (1985)

Si se considera que el volumen de control está fijo entonces $\mathbf{v}_b = 0$ y por lo tanto la ecuación de conservación general de la variable φ es:

$$\int_{\Omega_{VC}} \frac{d}{dt} \rho \varphi d\Omega + \oint_{S_{VC}} \rho \varphi \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dS = \sum F_\varphi \quad (\text{C.5})$$

donde F_φ son todas los mecanismos de transporte diferentes a la convección y/o fuentes o términos de generación. Un mecanismo de transporte adicional que siempre está presente en la dinámica de fluidos es el difusivo denotado por una densidad de flujo \mathbb{J} :

$$Fd_\varphi = \oint \mathbb{J} \cdot \mathbf{n} dS \quad (\text{C.6})$$

Posteriormente, al reescribir el término de generación en términos del volumen de control se obtiene la ecuación de balance de φ :

$$\int_{\Omega_{VC}} \frac{d}{dt} \rho \varphi d\Omega + \oint_{S_{CV}} (\rho \varphi \mathbf{v} + \mathbb{J}) \cdot \mathbf{n} dS = \int_{\Omega_{VC}} \rho F_{\varphi} d\Omega \quad (\text{C.7})$$

donde F_{φ} es una fuerza por unidad de masa.

En Gurtin (1981) se demuestra el Teorema de la Divergencia de Gauss generalizado para tensores de segundo orden:

$$\oint_S \varphi : \mathbf{n} dS = \int_V \nabla : \varphi dV \quad (\text{C.8})$$

donde $:$ es un producto interior generalizado.

Por lo que, la ecuación de balance generalizada de φ es:

$$\int_{\Omega_{VC}} \frac{d}{dt} \rho \varphi d\Omega + \int_{\Omega_{CV}} \nabla \cdot (\rho \varphi \mathbf{v} + \mathbb{J}) d\Omega = \int_{\Omega_{VC}} \rho F_{\varphi} d\Omega \quad (\text{C.9})$$

De la forma integral explícita (C.9) de la ecuación de conservación general se deriva la forma diferencial o formulación local instantánea de la variable φ :

$$\frac{d}{dt} \rho \varphi + \nabla \cdot (\rho \varphi \mathbf{v}) = -\nabla \cdot \mathbb{J} + \rho F_{\varphi} \quad (\text{C.10})$$

Cada término en el balance general tiene un significado físico asociado como se observa claramente en la ecuación de inventario:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Velocidad de} \\ \text{acumulación de } \phi \end{array} \right\} + \left[\left\{ \begin{array}{l} \text{Velocidad de} \\ \text{entrada de } \phi \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Velocidad de} \\ \text{salida de } \phi \end{array} \right\} \right] = \left\{ \begin{array}{l} \text{Velocidad de} \\ \text{generación de } \phi \end{array} \right\} \quad (\text{C.11})$$

El término de Velocidad de flujo de entrada y salida está condensado en el segundo término del lado izquierdo de la ecuación local instantánea diferencial (C.10) ya que cualitativamente son fenómenos de transporte idénticos pero de signo opuesto.

Apéndice D

Modelado de fenómenos de transporte en sistema de dos fases.

La metodología seguida en este capítulo se basa en los primeros pasos del modelado euleriano de dos fluidos separados y se resume en la figura D.1.

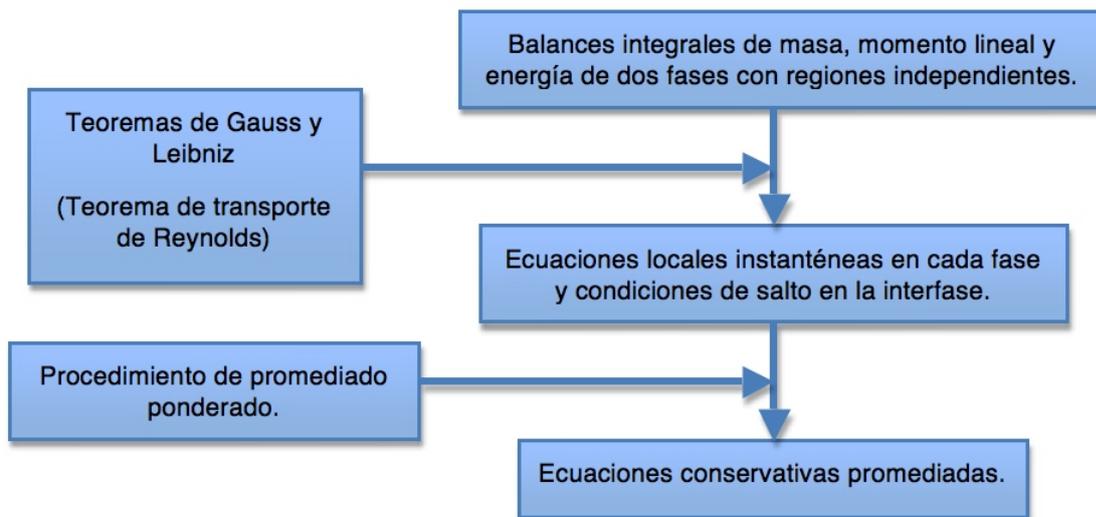


Figura D.1: Metodología de modelado de sistema bifásico.

Considérese un volumen de control fijo (V) en el espacio que es compartido por dos fases ($V = V_1(t) + V_2(t)$) separadas por una superficie $S_I(t)$ definida por la función de posición $\mathbf{r}(x, y, z) = 0$ moviéndose a una velocidad \mathbf{v}_I dada por la ecuación:

$$\mathbf{v}_I = \left(\frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} \right)_{\zeta, \eta = \text{constantes}} \quad (\text{D.1})$$

donde $(\zeta, \eta) \in S_I(t)$ es la posición de un punto respecto al sistema de coordenadas unida a la superficie de interfase y $(x(\zeta, \eta, t), y(\zeta, \eta, t), z(\zeta, \eta, t))$ son las coordenadas de dicho punto respecto al sistema de coordenadas del volumen de control fijo. Cada fase ocupa un volumen $V_k(t)$ encerrado por una superficie $S_k(t)$ (creando una interfase de la fase k con el exterior) y la superficie entre las dos fases $S_I(t)$ (figura D.2).

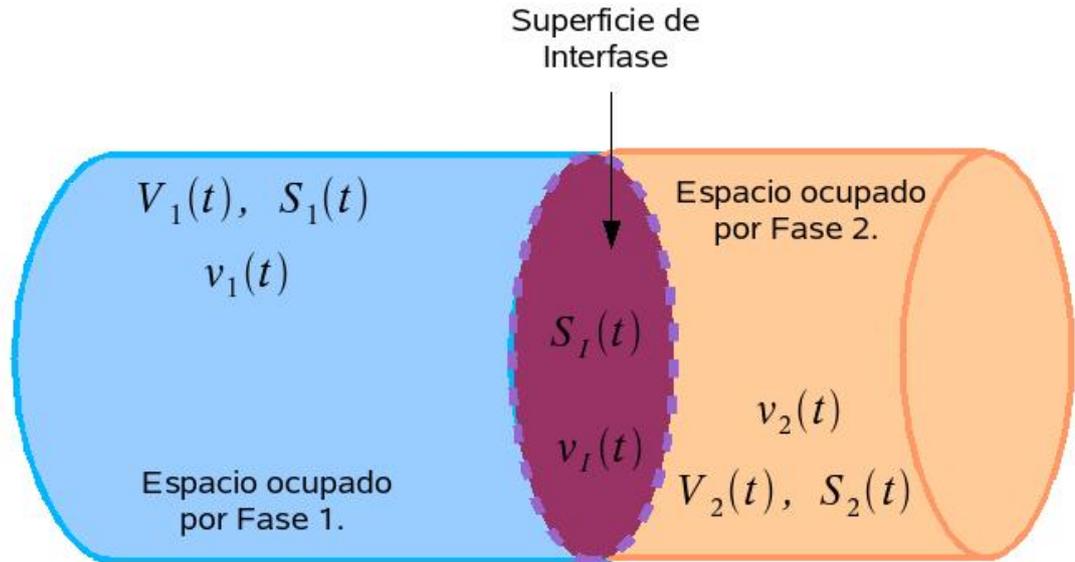


Figura D.2: Volumen de control fijo de un sistema de dos fases separadas.

Sea (\mathbf{n}_k) el vector unitario normal a la superficie que encierra el volumen $V_k(t)$ y φ_k una variable escalar o vectorial perteneciente a la fase k que es transportada a través del volumen de control fijo entonces la razón de cambio de dicha variable está dada por el balance general integral siguiente:

$$\begin{aligned}
 & \sum_{k=1}^2 \left(\overbrace{\frac{d}{dt} \int_{V_k(t)} \rho_k \varphi_k dV}^{\text{Almacenamiento o transitorio}} + \overbrace{\int_{S_k(t)} \rho_k \varphi_k (\mathbf{v}_k \cdot \mathbf{n}_k) dS}^{\text{Flux convectivo}} + \overbrace{\int_{S_k(t)} \mathbb{J}_k \cdot \mathbf{n}_k dS}^{\text{Flux difusivo}} \right) \\
 &= \sum_{k=1}^2 \left(\overbrace{\int_{V_k(t)} \rho_k F_{\varphi_k} dV}^{\text{Generación}} \right) + \overbrace{\int_{S_I(t)} F_I dS}^{\text{Generación en interfase}} \quad (\text{D.2})
 \end{aligned}$$

donde F_I es el término fuente de la interfase $S_I(t)$.

El teorema de Leibnitz afirma que:

Sea una función escalar o vectorial ϕ definida en un volumen arbitrario $(V(t))$ acotado por la superficie $S(t)$ desplazándose a una velocidad $\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}$ con \mathbf{n} el vector

unitario normal a la superficie $S(t)$ entonces:

$$\frac{d}{dt} \int_{V(t)} \phi(\mathbf{r}, t) dV = \int_{V(t)} \frac{\partial \phi}{\partial t} dV + \int_{S(t)} \phi(\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}) dS \quad (\text{D.3})$$

Por lo que si se aplica a la derivada temporal del lado izquierdo de la ecuación (D.2) se tiene lo siguiente:

$$\frac{d}{dt} \int_{V_k(t)} \rho_k \varphi_k dV = \int_{V_k(t)} \frac{\partial}{\partial t} (\rho_k \varphi_k) dV + \int_{S_I(t)} \rho_k \varphi_k (\mathbf{v}_I \cdot \mathbf{n}_k) dS \quad (\text{D.4})$$

donde la integral sobre la superficie $S_k(t)$ es eliminada debido a que tal frontera no se mueve y por lo tanto $\mathbf{v}_{S_k} = 0$.

En Gurtin (1981) se demuestra el Teorema de la Divergencia de Gauss generalizado para escalares, vectores y tensores de segundo orden (ϕ):

$$\oint_S \phi \cdot \mathbf{n} dS = \int_V \nabla \cdot \phi dV \quad (\text{D.5})$$

donde \cdot es un producto interior generalizado que puede ser aplicado a escalares, vectores y tensores de segundo orden.

Se expresan la densidad de flujo convectiva y molecular en términos de integrales de volumen aplicando este teorema:

$$\int_{V_k(t)} \nabla \cdot (\rho_k \varphi_k \mathbf{v}_k) dV = \int_{S_k(t)} \rho_k \varphi_k (\mathbf{v}_k \cdot \mathbf{n}_k) dS + \int_{S_I(t)} \rho_k \varphi_k (\mathbf{v}_k \cdot \mathbf{n}_k) dS \quad (\text{D.6})$$

$$\int_{V_k(t)} \nabla \cdot \mathbb{J}_k dV = \int_{S_k(t)} \mathbb{J}_k \cdot \mathbf{n}_k dS + \int_{S_I(t)} \mathbb{J}_k \cdot \mathbf{n}_k dS \quad (\text{D.7})$$

El balance general de conservación (D.2) es reescrito empleando las expresiones anteriores:

$$\begin{aligned} & \sum_{k=1}^2 \left(\int_{V_k(t)} \frac{\partial}{\partial t} (\rho_k \varphi_k) dV + \int_{S_I(t)} \rho_k \varphi_k (\mathbf{v}_I \cdot \mathbf{n}_k) dS \right) = \int_{S_I(t)} F_I dS \\ & + \sum_{k=1}^2 \left(- \int_{V_k(t)} \nabla \cdot (\rho_k \varphi_k \mathbf{v}_k) dV + \int_{S_I(t)} \rho_k \varphi_k (\mathbf{v}_k \cdot \mathbf{n}_k) dS + \int_{V_k(t)} \rho_k F_{\varphi_k} dV \right. \\ & \quad \left. - \int_{V_k(t)} \nabla \cdot \mathbb{J}_k dV + \int_{S_I(t)} \mathbb{J}_k \cdot \mathbf{n}_k dS \right) \quad (\text{D.8}) \end{aligned}$$

Agrupando los términos con integrales de volumen y de superficie se tiene:

$$\begin{aligned} & \sum_{k=1}^2 \left(\int_{V_k(t)} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} (\rho_k \varphi_k) + \nabla \cdot (\rho_k \varphi_k \mathbf{v}_k) + \nabla \cdot \mathbb{J}_k - \rho_k F_{\varphi_k} \right\} dV \right) \\ & + \int_{S_I(t)} \left\{ \sum_{k=1}^2 \left(\rho_k \varphi_k ([\mathbf{v}_I - \mathbf{v}_k] \cdot \mathbf{n}_k) - \mathbb{J}_k \cdot \mathbf{n}_k \right) - F_I \right\} dS = 0 \end{aligned}$$

De esta manera, la forma diferencial del balance generalizado en un sistema de dos fases para la variable φ está dada por los balances de cada fase independiente:

$$\overbrace{\frac{\partial}{\partial t} (\rho_k \varphi_k)}^{\text{Almacenamiento}} + \overbrace{\nabla \cdot (\rho_k \varphi_k \mathbf{v}_k)}^{\text{Transporte Convectivo}} + \overbrace{\nabla \cdot \mathbb{J}_k}^{\text{Transporte Difusivo}} = \overbrace{\rho_k F_{\varphi_k}}^{\text{Generación}} ; k = 1, 2 \quad (\text{D.9})$$

Y las condiciones de salto (jump conditions) o balances de conservación en la interfase móvil($S_I(t)$):

$$\sum_{k=1}^2 \left(\overbrace{\dot{m}_k \varphi_k}^{\text{Advección interfásica}} + \overbrace{\mathbb{J}_k \cdot \mathbf{n}_k}^{\text{Difusión entre fases}} \right) = \overbrace{F_I}^{\text{Producción en interfase}} \quad (\text{D.10})$$

donde \dot{m}_k es una densidad de flujo que representa la velocidad de transferencia de masa por unidad de superficie ($S_I(t)$) de una fase a otra:

$$\dot{m}_k = \rho_k [\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_I] \cdot \mathbf{n}_k ; k = 1, 2 \quad (\text{D.11})$$

Este análisis nos muestra que el aporte del término fuente de la interfase F_I está dado por los dos tipos de transporte:

1. Transporte advectivo en la interfase representado por el término:

$$\blacksquare \rho_k \varphi_k ([\mathbf{v}_I - \mathbf{v}_k] \cdot \mathbf{n}_k) = \dot{m}_k \varphi_k$$

2. Transporte difusivo o molecular expresado en el término:

$$\blacksquare \mathbb{J}_k \cdot \mathbf{n}_k$$

No hay término de almacenamiento en el balance de la interfase debido a que la superficie de separación $S_I(t)$ tiene un grosor despreciable impidiendo efectos “buffer”.

D.1. Promediado de las ecuaciones locales instantáneas de conservación.

Las expresiones matemáticas (D.9 y D.10) obtenidas del análisis anterior son conocidas como ecuaciones locales instantáneas de conservación generalizadas para un sistema multifásico. La estructura de tales ecuaciones da lugar a grandes dificultades de análisis según Ishii y Hibiki (2006):

- Existen múltiples fronteras deformables con superficies de interfase móviles cuyos vectores de desplazamiento son desconocidos.
- Se generan fluctuaciones caóticas de las variables de transporte debido a dos razones independientes: turbulencia producida por la inestabilidad inherente a las ecuaciones con la misma estructura de las ecuaciones de Navier-Stokes y por movimiento de las interfases ($S_I(t)$).
- La presencia de discontinuidades de las propiedades de transporte (grandes saltos locales en las variables de transporte dependientes respecto a las variables independientes de tiempo y posición) en la interfase.

Dichas dificultades dan lugar a la necesidad de una gran cantidad de recursos computacionales para simular y modelar microscópicamente fenómenos de transporte multifásicos. Dado que desde el punto de vista de la ingeniería, se requiere estudiar el comportamiento de los sistemas dinámicos en una escala macroscópica representativa, se realiza un promediado en una escala menor a la representativa del sistema de ecuaciones generalizadas de conservación con el objetivo de suavizar el comportamiento de las variables de transporte filtrando (si se trata de un promediado temporal entonces es posible interpretarlo como un filtro pasabajas en el que las componentes de alta frecuencia que aportan a los cambios fuertes del sistema son rechazadas) los cambios abruptos microscópicos. Una ventaja adicional del promediado de las ecuaciones de transporte es la posibilidad de comparar su solución con los datos empíricos en la literatura. Según Nigmatulin (1979) la suavidad en las ecuaciones promediadas se dará únicamente si se cumple la siguiente condición:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Dimensión} \\ \text{de las fluctuaciones} \end{array} \right\} \ll \left\{ \begin{array}{l} \text{Dimensión característica} \\ \text{lineal de } \phi \end{array} \right\} \ll \left\{ \begin{array}{l} \text{Dimensión macroscópica} \\ \text{representativa de } \phi \end{array} \right\} \quad (\text{D.12})$$

donde la dimensión característica lineal de ϕ es del orden del volumen con base al cual se realiza el promediado (para un promediado espacial) conocido como volumen elemental representativo.

Tal separación de escalas espaciales no siempre es posible por lo que se recurre a un doble promediado de las ecuaciones para lograr la suavidad de las soluciones (Prosperetti y Tryggvason 2007).

Dada una variable escalar, vectorial o tensorial $\phi(\mathbf{r}, t)$ dependiente de la posición fija \mathbf{r} del sistema (cinemática Euleriana) y el tiempo t se definen 3 tipos de promediados fundamentales:

1. Promedio espacial. Es la integral sobre el volumen promedio.

$$\langle \phi \rangle_V = \frac{1}{V} \int_V \phi d\mathbf{V} \quad (\text{D.13})$$

2. Promedio temporal. Es la integral sobre la escala temporal promedio T .

$$\langle \phi \rangle_t = \frac{1}{T} \int_{t-T/2}^{t+T/2} \phi d\tau \quad (\text{D.14})$$

3. Promedio en conjunto. Es un promedio estadístico de la variable ϕ sobre un conjunto de experimentos realizados bajo las mismas condiciones iniciales y de frontera en una posición fija y en un tiempo dados.

$$\langle \phi \rangle_e = \int_x \phi d\mathbf{P}(\mu) \quad (\text{D.15})$$

donde $dP(\mu)$ es la probabilidad de observar el proceso μ sobre un conjunto de posibles realizaciones.

Antes de comenzar con el promediado del balance generalizado de dos fases se define una función asociada a cada fase, así como, las propiedades aplicables a cualquiera de los 3 tipos de promediados:

A partir de este momento se denotará como promedio general a $\langle \rangle$, el cual puede representar cualquier tipo de promediado ya que todos los promedios son equivalentes.

La función indicadora de fase X_k se define como la función escalón en la posición \mathbf{r} , es decir, indica qué fase está ocupando una posición dada en el espacio. Se supone que cada fase ocupa un espacio independiente y ninguna invade el espacio de la otra:

$$X_k = \begin{cases} 1, & \text{si } \mathbf{r} \in k \\ 0, & \text{en otro caso} \end{cases}$$

Su promedio está definido como la ocurrencia promedio de la fase k :

$$\alpha_k = \langle X_k \rangle \quad (\text{D.16})$$

Se supone que sólo coexisten dos fases distintas en el mismo volumen de control:

$$\sum_{k=1}^2 \alpha_k = 1 \quad (\text{D.17})$$

Dadas dos funciones escalares, vectoriales o tensoriales ϕ y φ , es posible probar que cumplen con las propiedades del promedio generalizado:

$$\langle \phi + \varphi \rangle = \langle \phi \rangle + \langle \varphi \rangle \quad (\text{D.18})$$

$$\langle \langle \phi \rangle \varphi \rangle = \langle \phi \rangle \langle \varphi \rangle \quad (\text{D.19})$$

$$\langle K \rangle = K ; K = \text{constante} \quad (\text{D.20})$$

$$\left\langle \frac{\partial \phi}{\partial t} \right\rangle = \frac{\partial \langle \phi \rangle}{\partial t} \quad (\text{D.21})$$

$$\langle \nabla \phi \rangle = \nabla \langle \phi \rangle \quad (\text{D.22})$$

$$\langle \nabla \cdot \phi \rangle = \nabla \cdot \langle \phi \rangle \quad (\text{D.23})$$

De estas propiedades fundamentales se derivan 3 propiedades adicionales que serán de utilidad para el promediado de las ecuaciones:

$$\frac{\partial \langle X_k \phi_k \rangle}{\partial t} = \left\langle X_k \frac{\partial \phi_k}{\partial t} \right\rangle + \left\langle \phi_k \frac{\partial X_k}{\partial t} \right\rangle \quad (\text{D.24})$$

$$\nabla \langle X_k \phi_k \rangle = \langle X_k \nabla \phi_k \rangle + \langle \phi_k \nabla X_k \rangle \quad (\text{D.25})$$

$$\nabla \cdot \langle X_k \phi_k \rangle = \langle X_k \nabla \cdot \phi_k \rangle + \langle \phi_k \cdot \nabla X_k \rangle \quad (\text{D.26})$$

Una relación adicional que es útil se refiere a la ecuación de continuidad para la función indicadora de fase X_k :

$$\frac{\partial X_k}{\partial t} + \mathbf{v}_I \cdot \nabla X_k = 0 \quad (\text{D.27})$$

Las ecuaciones generales locales e instantáneas se someten a un procedimiento de promediado generalizado:

1. Se multiplican por X_k las ec. (D.9) y se calcula el promedio de las ecuaciones completas empleando la propiedad de la suma en la ec. (D.18) :

$$\begin{aligned} & \left\langle X_k \frac{\partial}{\partial t} (\rho_k \varphi_k) + X_k \nabla \cdot (\rho_k \varphi_k \mathbf{v}_k) + X_k \nabla \cdot \mathbb{J}_k = X_k \rho_k F_{\varphi_k} \right\rangle \\ & \left\langle X_k \frac{\partial}{\partial t} (\rho_k \varphi_k) \right\rangle + \langle X_k \nabla \cdot (\rho_k \varphi_k \mathbf{v}_k) \rangle + \langle X_k \nabla \cdot \mathbb{J}_k \rangle = \langle X_k \rho_k F_{\varphi_k} \rangle \end{aligned}$$

2. Se emplean las propiedades (D.24), (D.25), (D.26) para expandir los promedios de cada término:

$$\begin{aligned} & \left\langle \frac{\partial X_k \rho_k \varphi_k}{\partial t} \right\rangle - \left\langle \rho_k \varphi_k \frac{\partial X_k}{\partial t} \right\rangle + \langle \nabla \cdot X_k \rho_k \varphi_k \mathbf{v}_k \rangle - \langle \rho_k \varphi_k \mathbf{v}_k \cdot \nabla X_k \rangle \\ & + \langle \nabla \cdot X_k \mathbb{J}_k \rangle - \langle \mathbb{J}_k \cdot \nabla X_k \rangle = \langle X_k \rho_k F_{\varphi_k} \rangle \end{aligned}$$

y empleando la propiedad de suma de promedios (D.18) para agrupar los tres términos resultantes de la expansión:

$$\begin{aligned} & \left\langle \frac{\partial X_k \rho_k \varphi_k}{\partial t} \right\rangle + \langle \nabla \cdot X_k \rho_k \varphi_k \mathbf{v}_k \rangle + \langle \nabla \cdot X_k \mathbb{J}_k \rangle = \\ & \left\langle \left(\mathbb{J}_k \cdot \nabla X_k + \rho_k \varphi_k \mathbf{v}_k \cdot \nabla X_k + \rho_k \varphi_k \frac{\partial X_k}{\partial t} \right) \right\rangle + \langle X_k \rho_k F_{\varphi_k} \rangle \end{aligned} \quad (\text{D.28})$$

3. Despejando la derivada temporal de la función indicadora de fase de la ecuación (D.27), sustituyéndola en (D.28) y factorizando se tiene:

$$\begin{aligned} & \left\langle \frac{\partial X_k \rho_k \varphi_k}{\partial t} \right\rangle + \langle \nabla \cdot X_k \rho_k \varphi_k \mathbf{v}_k \rangle + \langle \nabla \cdot X_k \mathbb{J}_k \rangle = \\ & \left\langle \left(\mathbb{J}_k + \rho_k \varphi_k [\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_I] \right) \cdot \nabla X_k \right\rangle + \langle X_k \rho_k F_{\varphi_k} \rangle \end{aligned} \quad (\text{D.29})$$

4. Se sustituye el gradiente de la función indicadora de fase X_k definido como el gradiente de una función escalón espacial:

$$\nabla X_k = \frac{\partial X_k}{\partial \eta} \mathbf{n}_k; \quad \frac{\partial X_k}{\partial \eta} = -\delta_k \quad (\text{D.30})$$

donde δ_k es la delta de Dirac espacial

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \langle X_k \rho_k \varphi_k \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot \langle X_k \rho_k \varphi_k \mathbf{v}_k \rangle + \nabla \cdot \langle X_k \mathbb{J}_k \rangle = \\ & \left\langle \left(\mathbb{J}_k \cdot \mathbf{n}_k + \dot{m}_k \varphi_k \right) \frac{\partial X_k}{\partial \eta} \right\rangle + \langle X_k \rho_k F_{\varphi_k} \rangle \end{aligned} \quad (\text{D.31})$$

donde \dot{m}_k es la densidad de flujo advectivo interfásica dada por la expresión (D.11).

5. El promediado de la condición de salto (D.10) es más simple:

$$\sum_{k=1}^2 \left\langle \left(\dot{m}_k \varphi_k + \mathbb{J}_k \cdot \mathbf{n}_k \right) \frac{\partial X_k}{\partial \eta} \right\rangle = - \left\langle F_I \frac{\partial X_k}{\partial \eta} \right\rangle \quad (\text{D.32})$$

6. Se sustituye la descomposición de Reynolds de la velocidad \mathbf{v}_k y de la variable generalizada φ_k de acuerdo a un promedio ponderado:

$$\varphi_k = \langle \varphi_k \rangle^W + \varphi'_k \quad (\text{D.33})$$

$$\mathbf{v}_k = \langle \mathbf{v}_k \rangle^W + \mathbf{v}'_k \quad (\text{D.34})$$

donde $\langle \rangle^W$ es un promedio ponderado generalizado por la función W definido como:

$$\langle \varphi \rangle^W = \frac{\langle W\varphi \rangle}{\langle W \rangle} \quad (\text{D.35})$$

7. En este caso se emplea un promedio Favre o ponderado por la masa $W = X_k\rho_k$ para la variable generalizada φ_k (en la cual está incluida la velocidad) y el término fuente F_{φ_k} , y un promedio ponderado con la función $W = X_k$ de la densidad y el flux molecular:

$$\langle \rho_k \rangle^{X_k} = \frac{\langle X_k\rho_k \rangle}{\langle X_k \rangle} = \frac{\langle X_k\rho_k \rangle}{\alpha_k} \quad (\text{D.36})$$

$$\langle \mathbb{J}_k \rangle^{X_k} = \frac{\langle X_k\mathbb{J}_k \rangle}{\langle X_k \rangle} = \frac{\langle X_k\mathbb{J}_k \rangle}{\alpha_k} \quad (\text{D.37})$$

$$\langle \varphi_k \rangle^{X_k\rho_k} = \frac{\langle X_k\rho_k\varphi_k \rangle}{\langle X_k\rho_k \rangle} = \frac{\langle X_k\rho_k\varphi_k \rangle}{\alpha_k \langle \rho_k \rangle^{X_k}} \quad (\text{D.38})$$

$$\langle F_{\varphi_k} \rangle^{X_k\rho_k} = \frac{\langle X_k\rho_k F_{\varphi_k} \rangle}{\langle X_k\rho_k \rangle} = \frac{\langle X_k\rho_k F_{\varphi_k} \rangle}{\alpha_k \langle \rho_k \rangle^{X_k}} \quad (\text{D.39})$$

Por la Hipótesis fundamental de Suavidad ((Ishii y Hibiki 2006)) de los valores promedio del campo genérico φ_k (El campo genérico promediado $\langle \varphi_k \rangle^W$ es diferenciable suficientes veces excepto en algunas singularidades aisladas si la dimensión característica del sistema es mucho mayor que la dimensión del promediado) dos propiedades adicionales se cumplen:

$$\langle \varphi'_k \rangle^W = 0 \quad (\text{D.40})$$

$$\langle \langle \varphi_k \rangle^W \rangle^W = \langle \varphi_k \rangle^W \quad (\text{D.41})$$

Al emplear estas ecuaciones en la ecuación promediada general (D.31) con la descomposición de Reynolds (sin modificar el término de transporte interfásico) se obtiene la expresión generalizada:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \langle X_k\rho_k(\langle \varphi_k \rangle^{X_k\rho_k} + \varphi'_k) \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot \langle X_k\rho_k(\langle \varphi_k \rangle^{X_k\rho_k} + \varphi'_k)(\langle \mathbf{v}_k \rangle^{X_k\rho_k} + \mathbf{v}'_k) \rangle \\ & + \nabla \cdot \langle X_k\mathbb{J}_k \rangle = \left\langle [\mathbb{J}_k \cdot \mathbf{n}_k + \dot{m}_k\varphi_k] \frac{\partial X_k}{\partial \eta} \right\rangle + \langle X_k\rho_k F_{\varphi_k} \rangle \end{aligned}$$

Expandiendo términos con ayuda de la propiedad fundamental de suma del

promedio generalizado (D.18):

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial \langle X_k \rho_k \langle \varphi_k \rangle^{X_k \rho_k} \rangle}{\partial t} + \frac{\partial \langle X_k \rho_k \varphi'_k \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot \langle X_k \rho_k \langle \varphi_k \rangle^{X_k \rho_k} \langle \mathbf{v}_k \rangle^{X_k \rho_k} \rangle \\
& + \nabla \cdot \langle X_k \rho_k \varphi'_k \langle \mathbf{v}_k \rangle^{X_k \rho_k} \rangle + \nabla \cdot \langle X_k \rho_k \langle \varphi_k \rangle^{X_k \rho_k} \mathbf{v}'_k \rangle + \nabla \cdot \langle X_k \rho_k \varphi'_k \mathbf{v}'_k \rangle \\
& + \nabla \cdot \langle X_k \mathbb{J}_k \rangle = \left\langle [\mathbb{J}_k \cdot \mathbf{n}_k + \dot{m}_k \varphi_k] \frac{\partial X_k}{\partial \eta} \right\rangle + \langle X_k \rho_k F_{\varphi_k} \rangle
\end{aligned}$$

Utilizando los promedios ponderados del flux molecular \mathbb{J}_k , la variable generalizada φ_k , el término de generación F_{φ_k} , de la componente fluctuante, de la componente promedio de Reynolds (D.37)-(D.41) y la expresión de promediado de X_k (D.16) se obtiene:

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial \alpha_k \langle \rho_k \rangle^{X_k} \langle \varphi_k \rangle^{X_k \rho_k}}{\partial t} + \nabla \cdot \alpha_k \langle \rho_k \rangle^{X_k} \langle \langle \varphi_k \rangle^{X_k \rho_k} \langle \mathbf{v}_k \rangle^{X_k \rho_k} \rangle^{X_k \rho_k} \\
& + \nabla \cdot \alpha_k \langle \rho_k \rangle^{X_k} \langle \varphi'_k \langle \mathbf{v}_k \rangle^{X_k \rho_k} \rangle^{X_k \rho_k} + \nabla \cdot \alpha_k \langle \rho_k \rangle_{X_k} \langle \langle \varphi_k \rangle^{X_k \rho_k} \mathbf{v}'_k \rangle^{X_k \rho_k} \\
& + \nabla \cdot \alpha_k \langle \rho_k \rangle^{X_k} \langle \varphi'_k \mathbf{v}'_k \rangle + \nabla \cdot \alpha_k \langle \mathbb{J}_k \rangle^{X_k} = \left\langle [\mathbb{J}_k \cdot \mathbf{n}_k + \dot{m}_k \varphi_k] \frac{\partial X_k}{\partial \eta} \right\rangle \\
& + \alpha_k \langle \rho_k \rangle \langle F_{\varphi_k} \rangle^{X_k \rho_k}
\end{aligned}$$

La propiedad del promedio de un promedio (D.41) combinada con la propiedad del producto de promedios (D.19) aplicadas a la ecuación anterior llevan a:

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial \alpha_k \langle \rho_k \rangle^{X_k} \langle \varphi_k \rangle^{X_k \rho_k}}{\partial t} + \nabla \cdot \alpha_k \langle \rho_k \rangle^{X_k} \langle \varphi_k \rangle^{X_k \rho_k} \langle \mathbf{v}_k \rangle^{X_k \rho_k} \\
& + \nabla \cdot \alpha_k \langle \rho_k \rangle^{X_k} \langle \varphi'_k \mathbf{v}'_k \rangle^{X_k \rho_k} + \nabla \cdot \alpha_k \langle \mathbb{J}_k \rangle^{X_k} = \left\langle [\mathbb{J}_k \cdot \mathbf{n}_k + \dot{m}_k \varphi_k] \frac{\partial X_k}{\partial \eta} \right\rangle \\
& + \alpha_k \langle \rho_k \rangle^{X_k} \langle F_{\varphi_k} \rangle^{X_k \rho_k} \tag{D.42}
\end{aligned}$$

Si se condensa el primer término del lado derecho de la ecuación D.42 en un término fuente (F_{Ik}) que representa las densidades de flujo convectivas y difusivas en la interfase y se sustituye el término del **flux turbulento**: $\langle \rho_k \rangle^{X_k} \langle \varphi'_k \mathbf{v}'_k \rangle^{X_k \rho_k}$ por la aproximación más simple que se conoce: la aproximación de Boussinesq (la densidad de flujo turbulenta es función del gradiente de la variable de transporte y un coeficiente de difusión turbulenta):

$$\langle \rho_k \rangle^{X_k} \langle \varphi'_k \mathbf{v}'_k \rangle^{X_k \rho_k} = \langle \rho_k \varphi'_k \mathbf{v}'_k \rangle^{X_k} = \langle \mathbb{J}_k^T \rangle^{X_k} = \langle f(D_k^T \nabla \varphi_k) \rangle^{X_k} \tag{D.43}$$

$$F_{Ik} = \left\langle [\mathbb{J}_k \cdot \mathbf{n}_k + \dot{m}_k \varphi_k] \frac{\partial X_k}{\partial \eta} \right\rangle \tag{D.44}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial \alpha_k \langle \rho_k \rangle^{X_k} \langle \varphi_k \rangle^{X_k \rho_k}}{\partial t} + \nabla \cdot \alpha_k \langle \rho_k \rangle^{X_k} \langle \varphi_k \rangle^{X_k \rho_k} \langle \mathbf{v}_k \rangle^{X_k \rho_k} + \nabla \cdot \alpha_k \langle \mathbb{J}_k \rangle^{X_k} \\
& + \nabla \cdot \alpha_k \langle \mathbb{J}_k^T \rangle^{X_k} = F_{Ik} + \alpha_k \langle \rho_k \rangle^{X_k} \langle F_{\varphi_k} \rangle^{X_k \rho_k}
\end{aligned} \tag{D.45}$$

8. El término fuente de interfase F_{Ik} es promediado con ayuda de un promedio ponderado de la concentración de superficie interfásica A_k definido como:

$$A_k = - \langle \nabla X_k \cdot \mathbf{n}_k \rangle = - \left\langle \frac{\partial X_k}{\partial \eta} \right\rangle \tag{D.46}$$

Dada una función genérica de transporte en una fase: f_k , entonces el promedio ponderado por la concentración de Área en la superficie de interfase A_k está definido como:

$$\langle f_k \rangle^{A_k} = \frac{\langle \nabla X_k \cdot \mathbf{n}_k f_k \rangle}{\langle \nabla X_k \cdot \mathbf{n}_k \rangle} \tag{D.47}$$

El uso de este promedio y no un promedio basado directamente en la función indicadora de fase X_k como en el caso del resto de los términos del balance generalizado resulta natural debido a la estructura del término interfásico que tiene como factor común a $\frac{\partial X_k}{\partial \eta}$. Se aplica este promediado a la masa transferida a la fase k (\dot{m}_k):

$$\langle \dot{m}_k \rangle^{A_k} = \frac{\langle \nabla X_k \cdot \mathbf{n}_k \dot{m}_k \rangle}{A_k} \tag{D.48}$$

Se define la transferencia de masa promedio a la fase k en la interfase:

$$\Gamma_k = A_k \langle \dot{m}_k \rangle^{A_k} \tag{D.49}$$

La densidad de flujo microscópico \mathbb{J}_k es promediada análogamente:

$$\langle \mathbb{J}_k \rangle^{A_k} = \frac{\langle \nabla X_k \cdot \mathbf{n}_k \mathbb{J}_k \rangle}{\langle \nabla X_k \cdot \mathbf{n}_k \rangle} \tag{D.50}$$

Análogo al promediado ponderado por la masa introducido en pasos anteriores, aquí se define un promedio ponderado de la función genérica de transporte φ_k por la cantidad de masa transferida a la fase k por unidad de superficie de interfase (\dot{m}_k):

$$\langle \varphi_{Ik} \rangle^{A_k \dot{m}_k} = \frac{\langle \nabla X_k \cdot \mathbf{n}_k \dot{m}_k \varphi_k \rangle}{\langle \nabla X_k \cdot \mathbf{n}_k \dot{m}_k \rangle} \tag{D.51}$$

Por lo que la fuente de interfase F_{Ik} promediada es:

$$F_{Ik} = \Gamma_k \langle \varphi_{Ik} \rangle^{A_k \dot{m}_k} + \langle \nabla X_k \rangle \cdot \langle \mathbb{J}_k \rangle^{A_k} + \left\langle (\mathbb{J}_k - \langle \mathbb{J}_k \rangle^{A_k}) \cdot \nabla X_k \right\rangle \quad (\text{D.52})$$

Las condiciones de salto promediada o condición de transporte de interfase (D.32) en términos de los promedios ponderados definidos en este paso es:

$$\sum_{k=1}^2 F_{Ik} = -A_k \langle F_I \rangle^{A_k} \quad (\text{D.53})$$

Las ecuaciones (D.52) y (D.53) son empleadas en conjunto para obtener una ecuación constitutiva de transferencia simplificada en la interfase. El presente trabajo toma como punto de partida la simplificación y aproximación realizada por Spalding (1980) y Spalding (1981) del término F_{Ik} :

$$F_{Ik} = \|\dot{m}_{j \rightarrow k}\| (\varphi_I - \varphi_k) + f_{j \rightarrow k} (\varphi_I - \varphi_k) + \nabla \cdot \Gamma_{\alpha_k} \nabla \alpha_k \quad (\text{D.54})$$

donde el operador upwind $\|\dot{m}_{j \rightarrow k}\|$ es equivalente al operador $\max[\dot{m}_{j \rightarrow k}, 0]$, $\dot{m}_{j \rightarrow k}$ es el flujo de masa de la fase k a la fase j con unidades de kg/s , φ_I es el valor de la variable de transporte generalizada promediada en la interfase de la fase k , $f_{j \rightarrow k}$ es un coeficiente de transferencia difusivo de interfase con unidades kg/s y Γ_{α_k} es el coeficiente de difusión volumétrica de la fase k .

Este modelo simplificado de F_{Ik} conlleva a un problema fundamental: la estimación del valor promedio de φ_I en una superficie en constante movimiento y cuya posición precisa se desconoce. Con el objetivo de modelar los fenómenos de transporte ocurridos en un gasificador es razonable aproximar $\varphi_I = \varphi_j$ donde j se refiere a la otra fase. Así mismo este trabajo desprecia el efecto difusivo de la fase determinado por el tercer término de la relación (D.54).

Si se compara la ecuación simplificada del término fuente F_{Ik} en la ecuación (D.54) con la ecuación (D.52) resulta natural afirmar que el primer término representa el transporte convectivo en la interfase y el segundo término representa el transporte difusivo en la interfase que incluye todos los submodelos de capa límite (boundary layer models) entre fases distintas de transferencia de calor, de masa y de fricción encontrados en la literatura.

Si se elimina la notación de los promedios ponderados en cada variable participante en el balance generalizado multifásico (ec. D.45) por simplicidad, se obtienen las **ecuaciones generalizadas de transporte de dos fases promediadas por un**

promedio de Favre:

$$\begin{aligned}
 \overbrace{\frac{\partial \alpha_k \rho_k \varphi_k}{\partial t}}^{\text{Transitorio}} + \overbrace{\nabla \cdot \alpha_k \rho_k \varphi_k \mathbf{v}_k}^{\text{Convección}} + \overbrace{\nabla \cdot \alpha_k \mathbb{J}_k}^{\text{Difusión}} + \overbrace{\nabla \cdot \alpha_k \mathbb{J}_k^T}^{\text{Turbulencia}} = \overbrace{F_{Ik}}^{\text{Interfase}} + \overbrace{\alpha_k \rho_k F_{\varphi_k}}^{\text{Generación}} \\
 F_{Ik} = \overbrace{\|\dot{m}_{j \rightarrow k}\|}^{\text{Convección interfásica}} (\varphi_j - \varphi_k) + \overbrace{f_{j \rightarrow k}}^{\text{Difusión interfásica}} (\varphi_j - \varphi_k); \quad k = 1, 2 \quad (\text{D.55})
 \end{aligned}$$

La condición de salto establecida en la expresión (D.53) continúa siendo una restricción válida en esta simplificación. Sin embargo, es posible simplificar esta condición de salto promediada si se desprecian los efectos de las fuentes superficiales (tensiones superficiales por ejemplo) haciendo $F_I = 0$, lo cual implica:

$$\sum_{k=1}^2 F_{Ik} = 0 \Rightarrow F_{I1} = -F_{I2} \quad (\text{D.56})$$

Una forma simple de cumplir esta condición de salto es considerar que los transportes convectivo y difusivo en cada lado de la interfase de separación son simétricos:

$$\sum_{k=1}^2 \|\dot{m}_{j \rightarrow k}\| (\varphi_j - \varphi_k) = 0 \Rightarrow \|\dot{m}_{1 \rightarrow 2}\| = \|\dot{m}_{2 \rightarrow 1}\| \quad (\text{D.57})$$

$$\sum_{k=1}^2 f_{j \rightarrow k} (\varphi_j - \varphi_k) = 0 \Rightarrow f_{1 \rightarrow 2} = f_{2 \rightarrow 1} \quad (\text{D.58})$$

Apéndice E

Ecuaciones de conservación macroscópicas fundamentales.

A continuación se deducirán las ecuaciones de conservación de masa, momentum, energía y especies químicas de un sistema bifásico locales e instantáneas sustituyendo cada término genérico promediado en la ecuación general de transporte multifásico local e instantánea de cada fase (D.9) y en la condición de salto generalizada (D.10). Finalmente se obtienen las ecuaciones promediadas de masa, momentum, energía(entalpía) y especies químicas sustituyendo cada término general en la ecuación promediada general para cada fase (D.55).

E.1. Conservación de momento lineal

- Variable extensiva por unidad de masa: $\varphi_k = \frac{\mathbf{p}_k}{m_k} = \mathbf{v}_k$
- Fuente o Generación por unidad de masa: $F_{\varphi_k} = \mathbf{g}_k$; donde \mathbf{g}_k es el vector de aceleración por fuerza gravitacional.
- Flux Difusivo: $\mathbb{J}_k = P_k\delta + \tau_k$; donde P_k es la presión escalar, δ es un tensor de segundo orden cuyas componentes son las deltas de Kronecker δ_{ij} que son 1 cuando $i = j$ y 0 en el resto de los casos $i \neq j$, y τ_k es el tensor de esfuerzos viscosos promedio definido como en Bird et al. (2002):

$$\tau_k = \mu_k(\nabla\mathbf{v}_k + (\nabla\mathbf{v}_k)^+) + \left(\frac{2}{3}\mu_k - \mathbf{k}_k\right)(\nabla \cdot \mathbf{v}_k)\delta \quad (\text{E.1})$$

donde $(\nabla\mathbf{v}_k)^+$ es el tensor transpuesto de $\nabla\mathbf{v}_k$ y se suele despreciar el coeficiente de viscosidad de dilatación \mathbf{k}_k .

Las ecuaciones locales e instantáneas de la cantidad de movimiento para cada fase son deducidas basándonos en la ecuación diferencial local general ec. (D.9):

$$\frac{\partial \rho_k \mathbf{v}_k}{\partial t} + \nabla \cdot \rho_k \mathbf{v}_k \mathbf{v}_k + \nabla \cdot \tau_k = -\nabla P_k + \rho_k \mathbf{g}; \quad k = 1, 2 \quad (\text{E.2})$$

Para realizar el promediado de dichas ecuaciones se considera, en este trabajo, el modelo de turbulencia de Boussinesq según Bird et al. (2002) que proporciona la siguiente relación constitutiva para τ_k^T :

$$\tau_k^T = \mu_k^T (\nabla \mathbf{v}_k + (\nabla \mathbf{v}_k)^+) + \frac{2}{3} \mu_k^T (\nabla \cdot \mathbf{v}_k) \delta \quad (\text{E.3})$$

donde μ_k^T está definida como la viscosidad turbulenta de la fase k . Por lo tanto, si se suman los dos tensores (laminar y turbulento) y se desprecia la dilatación \mathbf{k}_k se obtiene un tensor de viscosidad efectivo:

$$\tau_k^{eff} = \tau_k^T + \tau_k = (\mu_k^{eff}) (\nabla \mathbf{v}_k + (\nabla \mathbf{v}_k)^+) + \frac{2}{3} \mu_k^{eff} (\nabla \cdot \mathbf{v}_k) \delta \quad (\text{E.4})$$

donde $\mu_k^{eff} = \mu_k^T + \mu_k$ es la viscosidad efectiva de la fase k .

La ecuación macroscópica (promediada) de cantidad de movimiento para cada fase se conforma de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \alpha_k \rho_k \mathbf{v}_k}{\partial t} + \nabla \cdot \alpha_k \rho_k \mathbf{v}_k \mathbf{v}_k + \nabla \cdot \alpha_k \tau_k^{eff} = -\nabla (\alpha_k P_k) + \alpha_k \rho_k \mathbf{g} \\ & + \|\dot{m}_{j \rightarrow k}\| (\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_k) + f_{j \rightarrow k} (\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_k); \quad k = 1, 2 \end{aligned} \quad (\text{E.5})$$

E.2. Conservación de masa total

- Variable extensiva por unidad de masa: $\varphi_k = \frac{m_k}{m_k} = 1$
- Fuente o Generación por unidad de masa: $F_{\varphi_k} = 0$
- Flux Difusivo: $\mathbb{J}_k = 0$;

Las ecuaciones de continuidad locales e instantáneas se obtienen de sustituir en la ecuación (D.9) las variables anteriores:

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \nabla \cdot \rho_k \mathbf{v}_k = 0; \quad k = 1, 2 \quad (\text{E.6})$$

Las ecuaciones de continuidad promediadas para cada fase son:

$$\frac{\partial \alpha_k \rho_k}{\partial t} + \nabla \cdot \alpha_k \rho_k \mathbf{v}_k = \dot{M}_{j \rightarrow k}; \quad k = 1, 2 \quad (\text{E.7})$$

E.3. Conservación de las especies químicas.

Si cada fase se considera un sistema multicomponente de N_k especies químicas como una mezcla homogénea o heterogénea, entonces se plantean dos tipos de balances de la masa correspondiente a cada componente de cada fase: en términos de masa de la especie m_{ki} ó en términos del número de moles de una especie n_{ki} :

- Variable extensiva por unidad de masa: $\varphi = \frac{m_{ki}}{m_k} = Y_{ki} = \frac{\rho_{ki}}{\rho_k}$
- Fuente o Generación por unidad de masa: $F_{\varphi_k} = \frac{\mathbf{R}_{ki}}{\rho_k} = \sum_j \nu_{ij} R_{kj}$ donde se consideran los mecanismos de generación de masa de la especie i en la fase k por medio de la cinética química (velocidad de reacción: R_{kj}) del sistema.
- Flux Difusivo: $\mathbb{J}_k = \mathbf{J}_{ki}$; donde \mathbf{J}_{ki} es la densidad de flujo difusiva másica de la especie i en la fase k y su ecuación constitutiva se propone más adelante.

Las ecuaciones de las especies químicas locales e instantáneas de cada fase se obtienen de la ecuación generalizada local e instantánea (ec. D.9):

$$\frac{\partial \rho_k Y_{ki}}{\partial t} + \nabla \cdot \rho_k Y_{ki} \mathbf{v}_k + \nabla \cdot \mathbf{J}_{ki} = \mathbf{R}_{ki}; \quad k = 1, 2; \quad i = 1, \dots, N_k \quad (\text{E.8})$$

En términos de la derivada material queda:

$$\rho_k \frac{DY_{ki}}{Dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_{ki} + \mathbf{R}_{ki}; \quad k = 1, 2; \quad i = 1, \dots, N_k \quad (\text{E.9})$$

Al sumar las N_k ecuaciones de la estructura de la ec. (E.8) para cada fase se obtiene la ecuación de continuidad local e instantánea de cada fase ec. (E.6).

Para promediar las N_k ecuaciones ec. (E.8) se emplea el modelo difusivo de Boussinesq para la turbulencia definiendo un flux difusivo efectivo:

$$\mathbf{J}_{ki}^{eff} = \mathbf{J}_{ki} + \mathbf{J}_{ki}^T \quad (\text{E.10})$$

Las ecuaciones promediadas del balance de especies químicas de cada fase son:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \alpha_k \rho_k Y_{ki}}{\partial t} + \nabla \cdot \alpha_k \rho_k Y_{ki} \mathbf{v}_k + \nabla \cdot \alpha_k \mathbf{J}_{ki}^{eff} = \alpha_k \mathbf{R}_{ki} \\ & + \quad \|\dot{m}_{j \rightarrow k}\| (Y_{ji} - Y_{ki}) + k_{j \rightarrow k} (Y_{ji} - Y_{ki}); \quad k = 1, 2; \quad i = 1, \dots, N_k \end{aligned} \quad (\text{E.11})$$

donde $k_{j \rightarrow k}$ es el coeficiente de transferencia de masa entre la fase sólida y gaseosa.

A fin de obtener la ecuación de continuidad de cada fase de la subsección E.2 se suman las N_k ecuaciones de conservación correspondientes a cada fase. Recuerdese que el término fuente de la interfase F_{Ik} está dado de manera exacta por la ec. (D.52) de la cual se sabe que cada término es simplificado de acuerdo a la ec. (D.54). Si se sustituye la variable genérica de transporte por la fracción másica Y_{ki} y el flujo difusivo por \mathbf{J}_{ki} se deduce que la simplificación actúa de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} J_{Ik} &= \|\dot{m}_{j \rightarrow k}\| (Y_{ji} - Y_{ki}) + k_{j \rightarrow k} (Y_{ji} - Y_{ki}) \\ \|\dot{m}_{j \rightarrow k}\| (Y_{ji} - Y_{ki}) &= \left\langle \dot{m}_k Y_{ki} \frac{\partial X_k}{\partial \eta_k} \right\rangle \\ k_{j \rightarrow k} (Y_{ji} - Y_{ki}) &= \left\langle \mathbf{J}_{ki} \cdot \mathbf{n}_k \frac{\partial X_k}{\partial \eta} \right\rangle; \quad i = 1, \dots, N_k; \quad k = 1, 2 \end{aligned} \quad (\text{E.12})$$

Por lo que si se suman las N_k ecuaciones de la estructura de la ec. (E.12) empleando la ecuación de suma de fluxes másicos con respecto a la velocidad promedio másica del cuadro B.4 queda la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{N_k} J_{Ik} &= \dot{m}_{j \rightarrow k} \\ \dot{m}_{j \rightarrow k} &= \left\langle \dot{m}_k \frac{\partial X_k}{\partial \eta_k} \right\rangle; \quad k = 1, 2 \end{aligned} \quad (\text{E.13})$$

Cabe destacar que en el caso de que ocurran reacciones heterogéneas la suma del término fuente \mathbf{R}_{ki} no se anula, sin embargo, si todas las reacciones son homogéneas entonces se cumple:

$$\sum_{i=1}^{N_k} \mathbf{R}_{ki} = 0; \quad k = 1, 2 \quad (\text{E.14})$$

Finalmente se suman las N_k ec. (E.11) para lograr la ecuación de continuidad de la mezcla:

$$\frac{\partial \alpha_k \rho_k}{\partial t} + \nabla \cdot \alpha_k \rho_k \mathbf{v}_k = \alpha_k \mathbf{R}_{ki} + \dot{m}_{j \rightarrow k}; \quad k = 1, 2$$

donde se empleó la ecuación de suma de fluxes másicos con respecto a la velocidad promedio másica del cuadro B.4, en la suma de la difusión efectiva de especies para una mezcla binaria o en una mezcla multicomponente, en la que una especie se encuentra en mayor proporción que las otras como se verá más adelante:

$$\sum_{i=1}^{N_k} \mathbf{J}_{ki}^{eff} = \sum_{i=1}^{N_k} (\mathbf{J}_{ki} + \mathbf{J}_{ki}^T) = 0 \quad (\text{E.15})$$

Si se compara la ec. (E.7) con la ec. (E.15) entonces se tiene que:

$$\dot{M}_{j \rightarrow k} = \alpha_k \mathbf{R}_{\mathbf{ki}} + \dot{m}_{j \rightarrow k}; \quad k = 1, 2 \quad (\text{E.16})$$

La **conservación del número de moles de las especies químicas** para cada fase se obtiene de las siguientes definiciones:

- Variable extensiva por unidad de masa: $\varphi = \frac{n_{ki}}{n_k} = y_{ki} = \frac{c_{ki}}{c_k}$
- Fuente o Generación por unidad de masa: $F_{\varphi_k} = \frac{\mathbf{r}_{\mathbf{ki}}}{c_k}$; donde se consideran los mecanismos de generación de masa de la especie i de cada fase por medio de las reacciones químicas que se llevan a cabo en el sistema..
- Flux Difusivo: $\mathbb{J}_k = \mathbf{j}_{\mathbf{ki}}^{\mathbf{m}}$; es la densidad de flujo molecular de masa respecto a la velocidad promedio molar \mathbf{v}_{km} tabulado en el cuadro B.4.

Las ecuaciones de las especies químicas molares locales e instantáneas de cada fase se obtienen de la ecuación generalizada local e instantánea, ec. (D.9):

$$\frac{\partial c_k y_{ki}}{\partial t} + \nabla \cdot c_k y_{ki} \mathbf{v}_{\mathbf{k}}^{\mathbf{m}} + \nabla \cdot \mathbf{j}_{\mathbf{ki}}^{\mathbf{m}} = \mathbf{r}_{\mathbf{ki}}; \quad k = 1, 2; \quad i = 1, \dots, N_k \quad (\text{E.17})$$

Al sumar las N_k ecuaciones de la estructura de la ec. (E.17) para cada fase se obtiene la ecuación de continuidad molar local e instantánea de cada fase:

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} + \nabla \cdot c_k \mathbf{v}_{\mathbf{k}}^{\mathbf{m}} = \sum_{i=1}^{N_k} \mathbf{r}_{\mathbf{ki}}; \quad k = 1, 2; \quad i = 1, \dots, N_k \quad (\text{E.18})$$

Las ecuaciones macroscópicas del número de moles por especie de cada fase son:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \alpha_k c_k y_{ki}}{\partial t} + \nabla \cdot \alpha_k c_k y_{ki} \mathbf{v}_{km} + \nabla \cdot \alpha_k \mathbf{j}_{\mathbf{ki}}^{\mathbf{m}, \text{eff}} = \alpha_k \mathbf{R}_{\mathbf{ki}} \\ & + \frac{\|\dot{m}_{j \rightarrow k}\|}{W_{ki}} (y_{ji} - y_{ki}) + \frac{k_{j \rightarrow k}}{W_{ki}} (y_{ji} - y_{ki}); \quad k = 1, 2; \quad i = 1, \dots, N_k \end{aligned} \quad (\text{E.19})$$

donde $\mathbf{j}_{\mathbf{ki}}^{\mathbf{m}, \text{eff}}$ es el flux difusivo molar efectivo definido análogamente a la ec. (E.10) y W_{ki} es el peso molecular de la especie i en la fase k .

Al sumar las N_k ecuaciones con la estructura de la ec. (E.19), intercambiar los promedios ponderados del número de moles $X_k c_k$ por promedios ponderados solo en la función indicadora de fase X_k en cada término que lo contenga y agrupar los flux molecular $\mathbf{j}_{\mathbf{ki}}^{\mathbf{m}}$ y convectivo en un sólo promedio para obtener un promedio del flux

total molar de la especie i perteneciente a la fase k se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \alpha_k \left\langle c_k \sum_{i=1}^{N_k} (y_{ki}) \right\rangle^{X_k}}{\partial t} + \nabla \cdot \alpha_k \left\langle \sum_{i=1}^{N_k} (c_k y_{ki} \mathbf{v}_{km} + \mathbf{j}_{ki}^m) \right\rangle^{X_k} + \nabla \cdot \alpha_k \left\langle \sum_{i=1}^{N_k} (\mathbf{j}_{ki}^{mT}) \right\rangle^{X_k} \\ = \sum_{i=1}^{N_k} s_{Iki} + \alpha_k \left\langle \sum_{i=1}^{N_k} (\mathbf{r}_{ki}) \right\rangle^{X_k}; \quad k = 1, 2; \end{aligned} \quad (\text{E.20})$$

Utilizando la ecuación de suma de fluxes molares con respecto a la velocidad promedio molar del cuadro B.4 en la suma del término fuente de interfase s_{Iki} proveniente de su definición general en la ec. (D.44):

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{N_k} s_{Iki} &= \left\langle \left(\frac{\dot{m}_{j \rightarrow k}}{W_{ik}} \sum_{i=1}^{N_k} y_{ki} + \sum_{i=1}^{N_k} \mathbf{j}_{ki}^m \cdot \mathbf{n}_k \right) \frac{\partial X_k}{\partial \eta_k} \right\rangle \\ &= \frac{\dot{m}_{j \rightarrow k}}{W_{ik}} \end{aligned} \quad (\text{E.21})$$

Al aplicar las identidades la ecuación de suma de fluxes molares con respecto a la velocidad promedio molar y la ecuación de suma de fluxes molares con respecto al sistema de coordenadas fijo del cuadro B.4 en la ec. (E.20) se llega a la **ecuación de continuidad molar de la mezcla**:

$$\frac{\partial \alpha_k c_k}{\partial t} + \nabla \cdot \alpha_k c_k \mathbf{v}_{km} = \frac{\dot{m}_{j \rightarrow k}}{W_{ik}} + \alpha_k \sum_{i=1}^{N_k} \mathbf{r}_{ki}; \quad k = 1, 2$$

El término fuente no se anula porque la suma de las reacciones químicas molares no es necesariamente cero.

La ecuación constitutiva de la densidad de flujo difusiva másica \mathbf{J}_{ki} para una mezcla binaria está dada por la ec. (B.11), para el flux difusivo molar \mathbf{j}_{ki} en una mezcla binaria definido por la ec. (B.12) y para el flux difusivo molar respecto a la velocidad promediada molar \mathbf{j}_{ki}^m definido en la ecuación de relación entre fluxes molares moleculares y convectivos respecto a la velocidad promedio molar del cuadro B.4.

Para una mezcla multicomponente (de más de dos especies químicas) la densidad de flujo difusivo es calculado por medio de la aproximación del gradiente de la fracción molar provista por las **las ecuaciones de Maxwell-Stefan** para gases de baja densidad:

$$\mathbf{d}_{ki} = - \sum_{j=1}^{N_k} \frac{y_{ki} y_{kj}}{D_{ij}} (v_{ki} - v_{kj}) = - \sum_{j=1}^{N_k} \frac{1}{c_k D_{ij}} (y_{kj} \mathbf{n}_{ki} - y_{ki} \mathbf{n}_{kj}); \quad k = 1, 2; \quad i = 1, \dots, N_k$$

$$(E.22)$$

donde $\mathbf{d}_{ki} = \frac{1}{P_k} \nabla p_{ki}$ es la fuerza por unidad de área que actúa en cada componente i de la fase k conocida como presión parcial p_{ki} . Si se considera un proceso a presión constante entonces por la definición de presión parcial (ec. B.15) se tiene que $\mathbf{d}_{ki} = \nabla y_{ki}$, y D_{ij} son las difusividades binarias de la especie i con el resto de las especies j . Son necesarios $\frac{N_k(N_k-1)}{2}$ coeficientes de difusividad para esta aproximación.

Una expresión alternativa de la ecuación (E.22) en términos de los flux difusivos es:

$$\mathbf{d}_{ki} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{c_k D_{ij}} (y_{ki} \mathbf{j}_{kj}^m - y_{kj} \mathbf{j}_{ki}^m); \quad k = 1, 2; \quad i = 1, 2, \dots, N_k \quad (E.23)$$

Debido a la restricción de continuidad de fracciones molares:

$$\sum_{j=1}^{N_k} \nabla y_{kj} = 0; \quad k = 1, 2 \quad (E.24)$$

Se sabe que solamente $N_k - 1$ de la ec. (E.23) son linealmente independientes y el gradiente de la especie no. N está dado entonces por:

$$\nabla y_{N_k} = \sum_{j=1}^{N_k-1} \nabla y_{kj} \quad (E.25)$$

La formulación matricial de las ecuaciones de Maxwell-Stefan deducida en Taylor y Krishna (1993) es:

$$\mathbf{j}_k^m = -c_k \mathbf{B}_k^{-1} \mathbf{d}_k \quad (E.26)$$

donde $\mathbf{j}_k^m \in \mathbb{R}^{N_k-1}$ es el vector de fluxes difusivos de la mezcla multicomponente \mathbf{j}_{ki}^m , $\mathbf{d}_k \in \mathbb{R}^{N_k-1}$ es el vector de fuerzas causales \mathbf{d}_{ki} y $\mathbf{B}_k \in \mathbb{R}^{(N_k-1) \times (N_k-1)}$ es la matriz cuadrada cuyos elementos están dados por la expresión:

$$B_{kii} = \frac{y_{ki}}{D_{iN_k}} + \sum_{z=1; z \neq i}^N \frac{y_{kz}}{D_{iz}} \quad (E.27)$$

$$B_{kij} = -y_{ki} \left(\frac{1}{D_{ij}} - \frac{1}{D_{iN_k}} \right) \quad (E.28)$$

La formulación matricial de las ecuaciones de Maxwell-Stefan para gases densos y líquidos es similar:

$$\mathbf{j}_k^m = -c_k \mathbf{B}_k^{-1} \mathbf{\Gamma}_k \mathbf{d}_k \quad (E.29)$$

donde se agrega una matriz de corrección $\Gamma_k \in \mathbb{R}^{(N_k-1) \times (N_k-1)}$ calculadas de la siguiente manera:

$$\Gamma_{kij} = \delta_{ij} + y_{ki} \frac{\partial \ln \gamma_{ki}}{\partial y_{kj}} \Big|_{T,P,y_{kj} \neq ki} \quad (\text{E.30})$$

con γ_{ki} los coeficientes de actividad de las especies i en la fase k y que provienen de los potenciales químicos de acuerdo a Taylor y Krishna (1993).

Una formulación alternativa de la densidad de flujo másico de difusión multicomponente es la ley generalizada de Fick:

$$\mathbf{j}_k^m = -c_k \mathcal{D}_k \nabla \mathbf{y}_k \quad (\text{E.31})$$

donde $\mathcal{D}_k \in \mathbb{R}^{(N_k-1) \times (N_k-1)}$ es la matriz de coeficientes difusivos \mathcal{D}_{ij} y $\nabla \mathbf{y}_k$ es el vector de gradientes de fracciones molares ∇y_{ki} de la mezcla multicomponente.

Si se considera un proceso de presión constante los coeficientes difusivos \mathcal{D}_{ij} de la ley de Fick pueden ser calculados a partir de los coeficientes binarios de difusión de Maxwell-Stefan D_{ij} :

$$\mathcal{D}_k = \mathbf{B}_k^{-1} \Gamma \quad \text{Fluidos densos.} \quad (\text{E.32})$$

$$\mathcal{D}_k = \mathbf{B}_k^{-1} \quad \text{Fluidos ideales.} \quad (\text{E.33})$$

Un caso límite de estas relaciones ocurre cuando en una mezcla un componente (es decir, N_k) se encuentra en gran cantidad respecto a los demás: $y_{ki} \rightarrow 0 \quad \forall i \in \{1, 2, \dots, N-1\}$ y $y_{N_k} \rightarrow 1$ entonces se cumple:

$$\mathcal{D}_{kii} = D_{iN_k} \quad (\text{E.34})$$

$$\mathcal{D}_{kij} = 0 \quad (\text{E.35})$$

Por lo que la matriz \mathcal{D} se vuelve una matriz diagonal y los fluxes difusivos multicomponente tienen una estructura de flux difusivo binario respecto al elemento con mayor proporción en la mezcla (N_k):

$$\mathbf{j}_{ki}^m = -c_k D_{iN_k} \nabla y_{ki} \quad (\text{E.36})$$

E.4. Conservación de energía del sistema.

En el modelado de gasificadores interesa obtener una ecuación de conservación para la energía calórica del sistema debido a que los procesos que gobiernan su dinámica son del tipo termoquímico (Basu 2006). En la deducción de esta ecuación promediada se procede de una manera más detallada debido a la complejidad inherente en la energía del sistema:

1. Se obtiene la ecuación local instantánea de la energía total del sistema.
 2. Se deduce la ecuación de la energía cinética mecánica del sistema a partir de la ecuación de momento lineal local e instantánea de cada fase.
 3. Se deduce la ecuación local e instantánea de la energía interna de cada fase.
 4. Se generan las ecuaciones de entalpía microscópicas de cada fase a partir de la ecuación que gobierna la energía interna del sistema y una ecuación de estado termodinámica de cada fase.
 5. Se generan las ecuaciones de temperatura microscópicas de cada fase a partir de la ecuación de la entalpía del sistema y una ecuación de estado termodinámica de cada fase.
 6. Se promedian las ecuaciones de temperatura del sistema de cada fase.
1. **Conservación de energía total.** Si se desprecia la energía mecánica potencial y la electromagnética se tiene que la energía total del sistema es:

$$E_k = U_k + \frac{1}{2}m_k \mathbf{v}_k \cdot \mathbf{v}_k \quad (\text{E.37})$$

donde U_k es la energía interna del sistema termodinámico y el segundo término es la energía cinética mecánica del sistema.

- Variable extensiva por unidad de masa: $\varphi_k = \hat{E} = \frac{U_k + \frac{1}{2}m_k \mathbf{v}_k \cdot \mathbf{v}_k}{m_k} = \hat{U}_k + \frac{1}{2} \mathbf{v}_k \cdot \mathbf{v}_k$
- Fuente o Generación por unidad de masa: $F_{\varphi_k} = \mathbf{g}_k \cdot \mathbf{v}_k + \frac{1}{\rho_k} \frac{d\mathbf{q}_k}{dt}$; donde $\mathbf{g}_k \cdot \mathbf{v}_k$ es la energía correspondiente a la fuerza gravitacional externa y $\frac{1}{\rho_k} \frac{d\mathbf{q}_k}{dt}$ es la fuente de calentamiento.
- Flux Difusivo: $\mathbb{J}_k = \varsigma_k + \tau_k \cdot \mathbf{v}_k + P_k \mathbf{v}_k$; donde ς_k es el término que incorpora el transporte de calor por conducción y por la difusión de las especies químicas, $\tau_k \cdot \mathbf{v}_k$ es la energía disipada por las fuerzas viscosas y $P_k \mathbf{v}_k$ es la energía entregada al sistema por fuerzas de presión.

La ecuación local instantánea de la energía total de cada fase es por lo tanto:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \rho_k (\hat{U}_k + \frac{1}{2} \mathbf{v}_k \cdot \mathbf{v}_k) + \nabla \cdot (\rho_k (\hat{U}_k + \frac{1}{2} \mathbf{v}_k \cdot \mathbf{v}_k) \mathbf{v}_k) = -\nabla \cdot \varsigma_k - \nabla \cdot (P_k \mathbf{v}_k) \\ & - \nabla \cdot (\tau_k \cdot \mathbf{v}_k) + \rho_k \mathbf{g}_k \cdot \mathbf{v}_k + \frac{d\mathbf{q}_k}{dt}; \quad k = 1, 2 \end{aligned} \quad (\text{E.38})$$

La condición de salto de la energía total del sistema es:

$$\sum_{k=1}^2 \left(\dot{m}_k (\hat{U}_k + \frac{1}{2} \mathbf{v}_k \cdot \mathbf{v}_k) + (\zeta_k + \tau_k \cdot \mathbf{v}_k + P_k \mathbf{v}_k) \cdot \mathbf{n}_k \right) = E_I \quad (\text{E.39})$$

2. Conservación de Energía Mecánica.

La energía mecánica no es una variable conservativa sin embargo es de utilidad obtener una ecuación de cambio para esta energía. Se obtiene de multiplicar (producto punto) la ecuación de movimiento local e instantánea de cada fase (E.2) por el vector de velocidad \mathbf{v} y utilizar la ecuación de continuidad (E.6):

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_k \frac{1}{2} \mathbf{v}_k \cdot \mathbf{v}_k + \nabla \cdot (\rho_k \frac{1}{2} \mathbf{v}_k \cdot \mathbf{v}_k \mathbf{v}_k) + \mathbf{v}_k \cdot \nabla P_k + \mathbf{v}_k \cdot (\nabla \cdot \tau_k) = \rho_k \mathbf{g}_k \cdot \mathbf{v}_k; \quad k = 1, 2 \quad (\text{E.40})$$

Si se considera al tensor de esfuerzos τ_k como simétrico entonces se cumple la siguiente identidad:

$$\tau_k : \nabla \mathbf{v}_k = (\tau_k \cdot \nabla) \cdot \mathbf{v}_k = \nabla \cdot (\tau_k \cdot \mathbf{v}_k) - \mathbf{v}_k \cdot (\nabla \cdot \tau_k) \quad (\text{E.41})$$

Con ayuda de la regla de producto de la divergencia espacial:

$$\nabla \cdot (P_k \mathbf{v}_k) = \mathbf{v}_k \cdot \nabla P_k + P_k \nabla \cdot \mathbf{v}_k \quad (\text{E.42})$$

se obtiene la ecuación local instantánea de la energía mecánica de cada fase:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_k \frac{1}{2} \mathbf{v}_k \cdot \mathbf{v}_k + \nabla \cdot (\rho_k \frac{1}{2} \mathbf{v}_k \cdot \mathbf{v}_k \mathbf{v}_k) &= -\nabla \cdot (P_k \mathbf{v}_k) + P_k \nabla \cdot \mathbf{v}_k - \nabla \cdot (\tau_k \cdot \mathbf{v}_k) \\ + \tau_k : \nabla \mathbf{v}_k + \rho_k \mathbf{g}_k \cdot \mathbf{v}_k; \quad k &= 1, 2 \end{aligned} \quad (\text{E.43})$$

Con la condición de salto de la energía mecánica del sistema bifásico:

$$\sum_{k=1}^2 \left(\dot{m}_k (\frac{1}{2} \mathbf{v}_k \cdot \mathbf{v}_k) + (\tau_k \cdot \mathbf{v}_k + P_k \mathbf{v}_k) \cdot \mathbf{n}_k \right) = EM_I \quad (\text{E.44})$$

La fuerza gravitacional surge por la acción de un campo escalar potencial energético: $\mathbf{g}_k = -\nabla \hat{\Phi}_k$. Si el sistema a modelar permanece sobre la superficie de la tierra entonces el potencial $\hat{\Phi}_k$ no cambia con el tiempo. Aprovechando estas propiedades el último término de la ec. (E.43) se manipula con ayuda de la ecuación de continuidad ec. (E.6) de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \rho_k \mathbf{v}_k \cdot \mathbf{g}_k &= -\rho_k \mathbf{v}_k \cdot \nabla \hat{\Phi}_k = -\nabla \cdot \rho_k \hat{\Phi}_k \mathbf{v}_k + \hat{\Phi}_k \nabla \cdot \rho_k \mathbf{v}_k \\ &= -\nabla \cdot \rho_k \hat{\Phi}_k \mathbf{v}_k - \hat{\Phi}_k \frac{\partial \rho_k}{\partial t} = -\nabla \cdot \rho_k \hat{\Phi}_k \mathbf{v}_k - \frac{\partial \rho_k \hat{\Phi}_k}{\partial t} \end{aligned} \quad (\text{E.45})$$

Si se sustituye la ec. (E.45) en la ecuación de cambio de la energía mecánica y se agrupan los términos semejantes obteniendo una ecuación que da cuenta del transporte de la energía cinética y la energía potencial para cada fase:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \rho_k \left(\frac{1}{2} \mathbf{v}_k \cdot \mathbf{v}_k + \hat{\Phi}_k \right) + \nabla \cdot \rho_k \left(\frac{1}{2} \mathbf{v}_k \cdot \mathbf{v}_k + \hat{\Phi}_k \right) \mathbf{v}_k = -\nabla \cdot (P_k \mathbf{v}_k) \\ & + P_k \nabla \cdot \mathbf{v}_k - \nabla \cdot (\tau_k \cdot \mathbf{v}_k) + \tau_k : \nabla \mathbf{v}_k; \quad k = 1, 2 \end{aligned} \quad (\text{E.46})$$

3. **Conservación de la Energía Interna.** Se obtiene al restar la ecuación de balance de la energía mecánica (E.43) de la ecuación de energía total (E.38):

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_k \hat{U}_k + \nabla \cdot (\rho_k \hat{U}_k \mathbf{v}_k) = -\nabla \cdot \varsigma_k - P_k \nabla \cdot \mathbf{v}_k - \tau_k : \nabla \mathbf{v}_k + \frac{d\mathbf{q}_k}{dt}; \quad k = 1, 2 \quad (\text{E.47})$$

donde $P_k \nabla \cdot \mathbf{v}_k$ es la fuente reversible de energía interna al convertirse la energía cinética del sistema y $\tau_k : \nabla \mathbf{v}_k$ es la fuente irreversible de energía interna por degradación de energía cinética mecánica y es conocida como **calor de disipación viscosa**. Según Bird et al. (2002) esta fuente de calor puede ocasionar aumentos de temperatura considerables en sistemas con gran viscosidad y gradientes muy altos de velocidad como en procesos de rápida extrusión o en procesos de lubricación pues su aporte siempre es en el sentido de generación de energía interna (positivo siempre) ya que se calcula de la expresión:

$$\begin{aligned} (-\tau_k : \nabla \mathbf{v}_k) &= \frac{1}{2} \mu_k \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \left[\left(\frac{\partial v_{ki}}{\partial x_j} + \frac{\partial v_{kj}}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \mathbf{v}_k) \delta_{ij} \right]^2 + \kappa_k (\nabla \cdot \mathbf{v}_k)^2 \\ &= \mu_k \Phi_v + \kappa_k \Psi_v > 0 \end{aligned} \quad (\text{E.48})$$

La ecuación de salto de la energía interna del sistema bifásico:

$$\sum_{k=1}^2 \left(\dot{m}_k \hat{U}_k + \varsigma_k \cdot \mathbf{n}_k \right) = U_I \quad (\text{E.49})$$

4. **Conservación de la Entalpía.** Se utiliza la ecuación de estado térmica que define la entalpía en termodinámica:

$$\hat{H}_k = \frac{H_k}{m_k} = \frac{U_k}{m_k} + \frac{P_k V_k}{m_k} = \hat{U}_k + P_k \hat{V}_k = \hat{U}_k + \frac{P_k}{\rho_k}; \quad k = 1, 2 \quad (\text{E.50})$$

Tal ecuación se sustituye en la ecuación de conservación de energía interna de cada fase (ec. E.47) y con ayuda del producto de la divergencia (ec. E.42) se

logra llegar a la ecuación de conservación de la entalpía para cada fase:

$$\frac{\partial \rho_k \hat{H}_k}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_k \hat{H}_k \mathbf{v}_k) = -\nabla \cdot \varsigma_k + \frac{\partial P_k}{\partial t} + \mathbf{v}_k \cdot \nabla P_k - \tau_k : \nabla \mathbf{v}_k + \frac{d\mathbf{q}_k}{dt}; \quad k = 1, 2 \quad (\text{E.51})$$

La ecuación constitutiva siguiente define la densidad de flujo difusiva (ς_k) de la energía interna del sistema:

$$\varsigma_k = \mathbf{Q}_k + \sum_{i=1}^{N_k} \frac{\bar{H}_{ki}}{W_{ki}} \mathbf{J}_{ki} = \mathbf{Q}_k + \sum_{i=1}^{N_k} \bar{H}_{ki} \mathbf{j}_{ki} \quad (\text{E.52})$$

donde \mathbf{Q}_k es el flux conductivo dado por la ecuación constitutiva (B.8) y \bar{H}_{ki} es la entalpía molar parcial de la especie i . El segundo término de la ecuación constitutiva toma en cuenta el transporte de calor por la difusión de cada una de las especies químicas y es conocido como **efecto difusivo-térmico**. La definición genérica de entalpía molar parcial es:

$$\bar{H}_{ki} = \left(\frac{\partial H_k}{\partial n_{ki}} \right)_{T_k, P_k, n_{kj} \neq ki} \quad (\text{E.53})$$

Se define la derivada material de un campo escalar o vectorial general ϕ_k asociada a una fase k de la siguiente manera:

$$\frac{D\phi_k}{Dt} = \frac{\partial \phi_k}{\partial t} + \mathbf{v}_k \cdot \nabla \phi_k \quad (\text{E.54})$$

Se reescribe la ecuación de cambio de la entalpía (ec. E.51) en términos de la derivada material utilizando la ecuación de continuidad (ec. E.6) en conjunto con la ecuación que define la divergencia de un producto para obtener una descripción alternativa del transporte de la entalpía en cada fase:

$$\rho_k \frac{D\hat{H}_k}{Dt} = -\nabla \cdot \varsigma_k + \frac{DP_k}{Dt} - \tau_k : \nabla \mathbf{v}_k + \frac{d\mathbf{q}_k}{dt}; \quad k = 1, 2 \quad (\text{E.55})$$

Se dividirá esta discusión en dos partes: la primera deducirá la ecuación de temperatura para un sistema simple y la segunda para un sistema multicomponente reactivo.

a) Sistema Simple o no reactivo.

Para reescribir la entalpía de cada fase en términos de su Temperatura se emplea la relación estándar de equilibrio termodinámico local según (Bird

et al. 2002):

$$d\hat{H}_k = \left(\frac{\partial \hat{H}_k}{\partial T_k} \right)_{P_k} dT_k + \left(\frac{\partial \hat{H}_k}{\partial P} \right)_{T_k} dP_k; \quad k = 1, 2 \quad (\text{E.56})$$

la cual proviene de la ecuación de estado fundamental que define la energía interna de un sistema termodinámico (Ishii y Hibiki (2006)):

$$\begin{aligned} \hat{U}_k &= \hat{U}_k(s_k, \rho_k) \\ d\hat{U}_k &= T_k ds_k - P_k d\left(\frac{1}{\rho_k}\right) \end{aligned} \quad (\text{E.57})$$

Por lo tanto si se escribe la ecuación de estado estándar (E.56) en términos de la derivada material:

$$\frac{D\hat{H}_k}{Dt} = \left(\frac{\partial \hat{H}_k}{\partial T_k} \right)_{P_k} \left(\frac{DT_k}{Dt} \right) + \left(\frac{\partial \hat{H}_k}{\partial P} \right)_{T_k} \left(\frac{DP_k}{Dt} \right) \quad (\text{E.58})$$

Empleando la definición del calor específico a presión constante:

$$\frac{D\hat{H}_k}{Dt} = C_{P_k} \left(\frac{DT_k}{Dt} \right) + \left(\hat{V}_k - T_k \frac{\partial \hat{V}_k}{\partial T_k} \right) \left(\frac{DP_k}{Dt} \right) \quad (\text{E.59})$$

donde $\hat{V}_k = \frac{V_k}{m_k} = \frac{1}{\rho_k}$. Si se multiplica la ecuación por la densidad se tiene:

$$\rho_k \frac{D\hat{H}_k}{Dt} = \rho_k C_{P_k} \left(\frac{DT_k}{Dt} \right) + \left(1 - \rho_k T_k \frac{\partial 1/\rho_k}{\partial T_k} \right) \left(\frac{DP_k}{Dt} \right) \quad (\text{E.60})$$

Finalmente agrupando las temperaturas en el numerador y las densidades en el denominador se obtiene:

$$\rho_k \frac{D\hat{H}_k}{Dt} = \rho_k C_{P_k} \left(\frac{DT_k}{Dt} \right) + \left(1 + \left(\frac{\partial \ln(\rho_k)}{\partial \ln(T_k)} \right)_{P_k} \right) \left(\frac{DP_k}{Dt} \right) \quad (\text{E.61})$$

Igualando las ecuaciones (E.55) y (E.61) se tiene la **ecuación de balance de la temperatura de un sistema simple**:

$$\rho_k C_{P_k} \left(\frac{DT_k}{Dt} \right) = -\nabla \cdot \zeta_k - \tau_k : \nabla \mathbf{v}_k + \frac{d\mathbf{q}_k}{dt} - \left(\frac{\partial \ln(\rho_k)}{\partial \ln(T_k)} \right)_{P_k} \left(\frac{DP_k}{Dt} \right) \quad (\text{E.62})$$

b) Sistema Multicomponente reactivo.

Se procede de manera análoga al caso de un sistema simple no reactivo con la diferencia de que se supone que la entalpía no sólo depende de la

temperatura y de la presión sino también de la composición de la mezcla (de las $N_k - 1$ especies químicas) por lo que la ecuación de la derivada sustancial es ahora:

$$\begin{aligned} \rho_k \frac{D\hat{H}_k}{Dt} &= \rho_k \left(\frac{\partial \hat{H}_k}{\partial T_k} \right)_{P_k, Y_{kl}} \left(\frac{DT_k}{Dt} \right) + \rho_k \left(\frac{\partial \hat{H}_k}{\partial P_k} \right)_{T_k, Y_{kl}} \left(\frac{DP_k}{Dt} \right) \\ &+ \rho_k \sum_{i=1}^{N_k-1} \left(\frac{\partial \hat{H}_k}{\partial Y_{ki}} \right)_{T_k, P_k, Y_{kl}} \left(\frac{DY_{ki}}{Dt} \right) \end{aligned} \quad (\text{E.63})$$

Los coeficientes de los dos primeros términos de la ecuación (E.63) se conocen de la ecuación (E.61) al aplicar propiedades de los logaritmos:

$$\begin{aligned} \rho_k \left(\frac{\partial \hat{H}_k}{\partial T_k} \right)_{P_k, Y_{kl}} &= \rho_k C_{P_k} \\ \rho_k \left(\frac{\partial \hat{H}_k}{\partial P_k} \right)_{T_k, Y_{kl}} &= 1 - \left(\frac{\partial \ln(\hat{V}_k)}{\partial \ln(T_k)} \right)_{P_k} = 1 + \left(\frac{\partial \ln(\rho_k)}{\partial \ln(T_k)} \right)_{P_k} \end{aligned} \quad (\text{E.64})$$

La variable de la entalpía H_k es una propiedad termodinámica extensiva del sistema que cumple la propiedad de homogeneidad por lo que es posible escribirla de la siguiente forma:

$$H_k(m_{k1}, m_{k2}, \dots, m_{kN_k}) = m_k \hat{H}_k(Y_{k1}, Y_{k2}, \dots, Y_{k(N_k-1)}) \quad (\text{E.65})$$

Para obtener el tercer coeficiente de la ecuación (E.63) es necesario desarrollar la derivada parcial de la entalpía respecto a las masas de cada especie i :

$$\left(\frac{\partial H_k}{\partial m_{ki}} \right)_{m_{kl}} = \left(\frac{\partial m_k}{\partial m_{ki}} \right)_{m_{kl}} \hat{H}_k + \sum_{j=1}^{N_k-1} m_k \frac{\partial \hat{H}_k}{\partial Y_{kj}} \left(\frac{\partial Y_{kj}}{\partial m_{ki}} \right)_{m_{kl}} \quad (\text{E.66})$$

Se obtienen las derivadas de los paréntesis de la definición de cada función:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial m_k}{\partial m_{ki}} \right)_{m_{kl}} &= \left(\frac{\partial \sum_{j=1}^{N_k} m_{kj}}{\partial m_{ki}} \right)_{m_{kl}} = 1 \\ \left(\frac{\partial Y_{kj}}{\partial m_{ki}} \right)_{m_{kl}} &= \frac{\partial}{\partial m_{ki}} \left(\frac{m_{kj}}{m_k} \right) = -\frac{m_{kj}}{m_k^2}; \text{ si } j \neq i \\ \left(\frac{\partial Y_{kj}}{\partial m_{ki}} \right)_{m_{kl}} &= -\frac{m_{kj}}{m_k^2} + \frac{1}{m_k}; \text{ si } j = i \end{aligned} \quad (\text{E.67})$$

Por lo tanto, al sustituir la ec. (E.67) en la ec. (E.66) la entalpía másica

parcial queda:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H_k}{\partial m_{ki}} \right)_{m_{kl}} &= \hat{H}_k + \sum_{j=1}^{N_k-1} \frac{\partial \hat{H}_k}{\partial Y_{kj}} \left(\delta_{ij} - \frac{m_{kj}}{m_k} \right); \quad i = 1, 2, \dots, N_k - 1 \\ \left(\frac{\partial H_k}{\partial m_{kN_k}} \right)_{m_{kl}} &= \hat{H}_k + \sum_{j=1}^{N_k-1} \frac{\partial \hat{H}_k}{\partial Y_{kj}} \left(- \frac{m_{kj}}{m_k} \right); \end{aligned} \quad (\text{E.68})$$

Entonces la derivada parcial de la entalpía másica total \hat{H}_k respecto a las fracciones másicas es:

$$\left(\frac{\partial \hat{H}_k}{\partial Y_{ki}} \right)_{T_k, P_k, Y_{kl}} = \left(\frac{\partial H_k}{\partial m_{ki}} \right)_{m_{kl}} - \left(\frac{\partial H_k}{\partial m_{kN_k}} \right)_{m_{kl}} \quad (\text{E.69})$$

La ecuación E.69 junto a las ecuaciones (E.64) se sustituyen en la expresión E.63:

$$\begin{aligned} \rho_k \frac{D\hat{H}_k}{Dt} &= \rho_k C_{Pk} \left(\frac{DT_k}{Dt} \right) + \left(1 - \left(\frac{\partial \ln(\rho_k)}{\partial \ln(T_k)} \right)_{P_k} \right) \left(\frac{DP_k}{Dt} \right) \\ &+ \sum_{i=1}^{N_k-1} \left[\left(\frac{\partial H_k}{\partial m_{ki}} \right)_{m_{kl}} - \left(\frac{\partial H_k}{\partial m_{kN_k}} \right)_{m_{kl}} \right] \rho_k \left(\frac{DY_{ki}}{Dt} \right) \end{aligned} \quad (\text{E.70})$$

Debido a que el peso molecular de una especie W_{ki} es una constante es posible factorizarlo de la diferencial de masa de la especie $\partial m_{ki} = \partial W_{ki} n_{ki} = W_{ki} \partial n_{ki}$ y de dónde se deduce que las entalpías molares parciales son en términos de las entalpías másicas parciales:

$$\hat{H}_{ki} = \frac{\partial H}{\partial m_{ki}} = \frac{1}{W_{ki}} \frac{\partial H}{\partial n_{ki}} = \frac{\bar{H}_{ki}}{W_{ki}} \quad (\text{E.71})$$

Si se sustituye esta ecuación y la ecuación de las especies químicas en términos de la derivada material ec. (E.9) entonces se obtiene la expresión:

$$\begin{aligned} \rho_k \frac{D\hat{H}_k}{Dt} &= \rho_k C_{Pk} \left(\frac{DT_k}{Dt} \right) + \left(1 - \left(\frac{\partial \ln(\rho_k)}{\partial \ln(T_k)} \right)_{P_k} \right) \left(\frac{DP_k}{Dt} \right) \\ &+ \sum_{i=1}^{N_k-1} \left[\hat{H}_{ki} - \hat{H}_{kN_k} \right] \left(- \nabla \cdot \mathbf{J}_{ki} + \mathbf{R}_{ki} \right) \end{aligned} \quad (\text{E.72})$$

Si se emplean las propiedades dadas por la ec. (E.14) para la sumatoria de las reacciones químicas y por la ecuación de suma de fluxes másicos con respecto a la velocidad promedio másica del cuadro B.4 para la sumatoria

de los fluxes difusivos másicos separando el último término de la sumatoria y multiplicando cada ecuación por \hat{H}_{kN_k} de la siguiente manera:

$$\hat{H}_{kN_k} \nabla \cdot \sum_{i=1}^{N_k-1} \mathbf{J}_{\mathbf{ki}} = \sum_{i=1}^{N_k-1} \hat{H}_{kN_k} \nabla \cdot \mathbf{J}_{\mathbf{ki}} = -\hat{H}_{kN_k} \nabla \cdot \mathbf{J}_{\mathbf{kN}_k} \quad (\text{E.73})$$

$$\sum_{i=1}^{N_k-1} \hat{H}_{kN_k} \mathbf{R}_{\mathbf{ki}} = -\hat{H}_{kN_k} \mathbf{R}_{\mathbf{kN}_k} \quad (\text{E.74})$$

Si se separa la sumatoria del tercer término del lado derecho de la ec. (E.72) y se sustituye las ec. (E.73) y ec. (E.74) se tiene la ecuación final:

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^{N_k-1} \left[\hat{H}_{ki} - \hat{H}_{kN_k} \right] \left(-\nabla \cdot \mathbf{J}_{\mathbf{ki}} + \mathbf{R}_{\mathbf{ki}} \right) = -\sum_{i=1}^{N_k-1} \hat{H}_{ki} \nabla \cdot \mathbf{J}_{\mathbf{ki}} \\ + & \sum_{i=1}^{N_k-1} \hat{H}_{kN_k} \nabla \cdot \mathbf{J}_{\mathbf{ki}} + \sum_{i=1}^{N_k-1} \hat{H}_{ki} \mathbf{R}_{\mathbf{ki}} - \sum_{i=1}^{N_k-1} \hat{H}_{kN_k} \mathbf{R}_{\mathbf{ki}} \\ = & -\sum_{i=1}^{N_k-1} \hat{H}_{ki} \nabla \cdot \mathbf{J}_{\mathbf{ki}} - \hat{H}_{kN_k} \nabla \cdot \mathbf{J}_{\mathbf{kN}_k} + \sum_{i=1}^{N_k-1} \hat{H}_{ki} \mathbf{R}_{\mathbf{ki}} + \hat{H}_{kN_k} \mathbf{R}_{\mathbf{kN}_k} \\ = & \sum_{i=1}^{N_k} \hat{H}_{ki} \mathbf{R}_{\mathbf{ki}} - \sum_{i=1}^{N_k} \hat{H}_{ki} \nabla \cdot \mathbf{J}_{\mathbf{ki}} \end{aligned} \quad (\text{E.75})$$

Si se presentan reacciones heterogéneas en el sistema la ecuación E.74 ya no es válida y el tercer término de la ec. E.72 queda:

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^{N_k-1} \left[\hat{H}_{ki} - \hat{H}_{kN_k} \right] \left(-\nabla \cdot \mathbf{J}_{\mathbf{ki}} + \mathbf{R}_{\mathbf{ki}} \right) = -\sum_{i=1}^{N_k} \hat{H}_{ki} \nabla \cdot \mathbf{J}_{\mathbf{ki}} \\ + & \sum_{i=1}^{N_k-1} \hat{H}_{ki} \mathbf{R}_{\mathbf{ki}} - \sum_{i=1}^{N_k-1} \hat{H}_{kN_k} \mathbf{R}_{\mathbf{ki}} \end{aligned} \quad (\text{E.76})$$

Si se sustituye la ec. (E.76) de carácter general (reacciones homogéneas y heterogéneas) en la ec. (E.72) y se combina esta última con la ec. (E.55) resulta:

$$\begin{aligned} & \rho_k C_{Pk} \left(\frac{DT_k}{Dt} \right) = \left(\frac{\partial \ln(\rho_k)}{\partial \ln(T_k)} \right)_{P_k} \left(\frac{DP_k}{Dt} \right) + \sum_{i=1}^{N_k} \hat{H}_{ki} \nabla \cdot \mathbf{J}_{\mathbf{ki}} \\ - & \sum_{i=1}^{N_k-1} \left[\hat{H}_{ki} - \hat{H}_{kN_k} \right] \mathbf{R}_{\mathbf{ki}} - \nabla \cdot \varsigma_k - \tau_k : \nabla \mathbf{v}_k + \frac{d\mathbf{q}_k}{dt} \end{aligned} \quad (\text{E.77})$$

Si se sustituye la ecuación constitutiva del flux difusivo de la energía interna ec. (E.52) en la ec. (E.77) y se emplea la regla de producto para la divergencia se logra la ecuación de temperatura:

$$\begin{aligned} \rho_k C_{Pk} \left(\frac{DT_k}{Dt} \right) &= \nabla \cdot \kappa \nabla T_k - \tau_k : \nabla \mathbf{v}_k + \frac{d\mathbf{q}_k}{dt} + \left(\frac{\partial \ln(\rho_k)}{\partial \ln(T_k)} \right)_{P_k} \left(\frac{DP_k}{Dt} \right) \\ &- \sum_{i=1}^{N_k-1} \left[\hat{H}_{ki} - \hat{H}_{kN_k} \right] \mathbf{R}_{ki} - \sum_{i=1}^{N_k} \mathbf{J}_{ki} \cdot \nabla \hat{H}_{ki}; \quad k = 1, 2 \end{aligned} \quad (\text{E.78})$$

Se define la entalpía másica específica o parcial \hat{H}_{ki} como la suma de la entalpía térmica y la entalpía química:

$$\hat{H}_{ki} = \tilde{H}_{ki} + \Delta H_{f,ki} \quad (\text{E.79})$$

$$\tilde{H}_{ki} = \int_{T_0}^T C_{Pki} dT; \quad k = 1, 2 \quad (\text{E.80})$$

donde C_{Pki} es el calor específico a presión constante de la especie i y $\Delta H_{f,ki}$ es la entalpía de formación de la especie i en la fase k cuyo significado está dado por la cantidad de calor liberado cuando un kilomol de sustancia es formada a partir de sus elementos en estado estándar (presión de 1 atm y a temperatura de 273 K). Si se sustituye esta ecuación en la ec. (E.78):

$$\begin{aligned} \rho_k C_{Pk} \left(\frac{DT_k}{Dt} \right) &= \nabla \cdot \kappa_k \nabla T_k - \tau_k : \nabla \mathbf{v}_k + \frac{d\mathbf{q}_k}{dt} + \left(\frac{\partial \ln(\rho_k)}{\partial \ln(T_k)} \right)_{P_k} \left(\frac{DP_k}{Dt} \right) \\ &- \sum_{i=1}^{N_k-1} \left[\tilde{H}_{ki} - \tilde{H}_{kN_k} \right] \mathbf{R}_{ki} - \sum_{i=1}^{N_k-1} \left[\Delta H_{f,ki} - \Delta H_{f,kN_k} \right] \mathbf{R}_{ki} \\ &- \sum_{i=1}^{N_k} \mathbf{J}_{ki} \cdot \nabla \tilde{H}_{ki}; \quad k = 1, 2 \end{aligned} \quad (\text{E.81})$$

De la definición de la entalpía molar (másica) parcial ec. (E.71) se define la variable entálpica H como una combinación lineal de las entalpías parciales debido a la propiedad de homogeneidad que posee la variable de transporte:

$$H_k = \sum_{i=1}^{N_k} n_{ki} \bar{H}_{ki} = \sum_{i=1}^{N_k} n_{ki} W_{ki} \hat{H}_{ki} = \sum_{i=1}^{N_k} m_{ki} \hat{H}_{ki} \quad (\text{E.82})$$

$$\rho_k \hat{H}_k = \sum_{i=1}^{N_k} c_{ki} \bar{H}_{ki} = \sum_{i=1}^{N_k} \rho_{ki} \hat{H}_{ki} \quad (\text{E.83})$$

Se sustituye la entalpía de una fase por la ec. (E.83) y la entalpía másica

parcial ec. (E.79) en la ec. (E.51) para obtener una ecuación de la entalpía detallada:

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial \rho_k \sum_{i=1}^{N_k} Y_{ki} \tilde{H}_{ki}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_k \sum_{i=1}^{N_k} Y_{ki} \tilde{H}_{ki} \mathbf{v}_k) + \frac{\partial \rho_k \sum_{i=1}^{N_k} Y_{ki} \Delta H_{f,ki}}{\partial t} \\
& + \nabla \cdot (\rho_k \sum_{i=1}^{N_k} Y_{ki} \Delta H_{f,ki} \mathbf{v}_k) = -\nabla \cdot \varsigma_k + \frac{\partial P_k}{\partial t} + \mathbf{v}_k \cdot \nabla P_k \\
& - \tau_k : \nabla \mathbf{v}_k + \frac{d\mathbf{q}_k}{dt}; \quad k = 1, 2
\end{aligned} \tag{E.84}$$

Se reordena el tercero y cuarto términos de la siguiente manera para emplear la ec. (E.9) y la ecuación de continuidad (E.6):

$$\begin{aligned}
& \sum_{i=1}^{N_k} \left[\frac{\partial \rho_k Y_{ki}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_k Y_{ki} \mathbf{v}_k) \right] \Delta H_{f,ki} = \sum_{i=1}^{N_k} \left[\rho_k \frac{DY_{ki}}{Dt} \right] \Delta H_{f,ki} \\
& = \sum_{i=1}^{N_k} \left[-\nabla \cdot \mathbf{J}_{ki} + \mathbf{R}_{ki} \right] \Delta H_{f,ki}
\end{aligned} \tag{E.85}$$

Sustituyendo esta ecuación y el flux difusivo de la energía interna (E.52) en la ec. (E.84) y empleando la regla del producto de la divergencia sabiendo que las entalpías de formación son constantes se tiene:

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial \rho_k \sum_{i=1}^{N_k} Y_{ki} \tilde{H}_{ki}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_k \sum_{i=1}^{N_k} Y_{ki} \tilde{H}_{ki} \mathbf{v}_k) + \nabla \cdot \sum_{i=1}^{N_k} \tilde{H}_{ki} \mathbf{J}_{ki} = \nabla \cdot \kappa_k \nabla T_k \\
& + \frac{\partial P_k}{\partial t} + \mathbf{v}_k \cdot \nabla P_k - \tau_k : \nabla \mathbf{v}_k + \frac{d\mathbf{q}_k}{dt} - \sum_{i=1}^{N_k} \mathbf{R}_{ki} \Delta H_{f,ki}; \quad k = 1, 2
\end{aligned} \tag{E.86}$$

En el presente estudio se realizan las siguientes simplificaciones:

- El fluido es considerado un gas ideal entonces se cumple que:

$$\left(\frac{\partial \ln(\rho_k)}{\partial \ln(T_k)} \right) = -1 \tag{E.87}$$

- El fluido es sometido a un proceso Isobárico ó tiene densidad constante (incompresible) entonces:

$$\frac{DP_k}{Dt} = 0 \quad \text{ó} \quad \left(\frac{\partial \ln(\rho_k)}{\partial \ln(T_k)} \right)_{P_k} = 0 \tag{E.88}$$

- El fluido no tiene viscosidades altas ni se presentan altos gradientes de velocidad a nivel macroscópico entonces:

$$-\tau_k : \nabla \mathbf{v}_k \approx 0 \quad (\text{E.89})$$

- No hay fuente de calentamiento externa significativa por lo que:

$$\frac{d\mathbf{q}_k}{dt} = 0 \quad (\text{E.90})$$

La ecuación de la entalpía local e instantánea para cada fase simplificada es:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \rho_k \sum_{i=1}^{N_k} Y_{ki} \tilde{H}_{ki}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_k \sum_{i=1}^{N_k} Y_{ki} \tilde{H}_{ki} \mathbf{v}_k) + \nabla \cdot \sum_{i=1}^{N_k} \tilde{H}_{ki} \mathbf{J}_{\mathbf{ki}} - \nabla \cdot \kappa_k \nabla T_k \\ &= - \sum_{i=1}^{N_k} \mathbf{R}_{\mathbf{ki}} \Delta H_{f,ki}; \quad k = 1, 2 \end{aligned} \quad (\text{E.91})$$

La ecuación de la temperatura local e instantánea para cada fase simplificada es:

$$\begin{aligned} & \rho_k C_{Pk} \left(\frac{DT_k}{Dt} \right) = \nabla \cdot \kappa_k \nabla T_k - \sum_{i=1}^{N_k-1} \left[\tilde{H}_{ki} - \tilde{H}_{kN_k} \right] \mathbf{R}_{\mathbf{ki}} \\ & - \sum_{i=1}^{N_k-1} \left[\Delta H_{f,ki} - \Delta H_{f,kN_k} \right] \mathbf{R}_{\mathbf{ki}} - \sum_{i=1}^{N_k} \mathbf{J}_{\mathbf{ki}} \cdot \nabla \tilde{H}_{ki}; \quad k = 1, 2 \end{aligned} \quad (\text{E.92})$$

5. Se promedia la ecuación de la entalpía de cada fase ec. (E.91). Tomando como base la ecuación general promediada de transporte de dos fases ec. (D.55) y considerando que:

- Variable extensiva por unidad de masa promedio:

$$\varphi_k = \frac{H_k}{m_k} = \hat{H}_k = \sum_{i=1}^{N_k} Y_{ki} \tilde{H}_{ki}$$

- Fuente o Generación por unidad de masa promedio:

$$F_{\varphi_k} = - \frac{1}{\rho_k} \sum_{i=1}^{N_k} \mathbf{R}_{\mathbf{ki}} \Delta H_{f,ki}$$

- Flux Difusivo promedio:

$$\mathbb{J}_k = \sum_{i=1}^{N_k} \tilde{H}_{ki} \mathbf{J}_{ki} - \kappa_k \nabla T_k$$

La ecuación macroscópica promediada de la entalpía de cada fase es:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \alpha_k \rho_k \sum_{i=1}^{N_k} Y_{ki} \tilde{H}_{ki}}{\partial t} + \nabla \cdot \alpha_k \rho_k \sum_{i=1}^{N_k} Y_{ki} \tilde{H}_{ki} \mathbf{v}_k + \nabla \cdot \alpha_k \sum_{i=1}^{N_k} \tilde{H}_{ki} \mathbf{J}_{ki} \\ & - \nabla \cdot \alpha_k \kappa_k^{eff} \nabla T_k = - \sum_{i=1}^{N_k} \mathbf{R}_{ki} \Delta H_{f,ki} + \|\dot{m}_{j \rightarrow k}\| (\tilde{H}_j - \tilde{H}_k) \\ & + h_{j \rightarrow k} (\tilde{H}_j - \tilde{H}_k); \quad k = 1, 2 \end{aligned} \quad (\text{E.93})$$

donde $\kappa_k^{eff} = (\kappa_k + \kappa_k^T)$ es el modelo de Boussinesq para la turbulencia y es conocida como la conductividad efectiva y $h_{j \rightarrow k}$ es un coeficiente de transferencia de calor entre la fase sólida y la fase gaseosa.

E.5. Ecuaciones de conservación de las propiedades fundamentales de transporte en una dimensión.

Las ecuaciones macroscópicas tridimensionales de conservación de momento lineal (ec. E.5), masa (ec. E.7), especies químicas (ec. E.11) y entalpía (ec. E.93) son reducidas a una dimensión suponiendo que las variables y propiedades de transporte sólo varían en la coordenada axial z :

1. **Ecuación macroscópica del momento lineal unidimensional.** Si se supone que las componentes de velocidad v_{kx} y v_{ky} son despreciadas para ambas fases debido al flujo axial dominante la ecuación constitutiva del tensor de esfuerzos viscosos en una dimensión está dado por la relación:

$$\tau_k^{eff} = \mu_k^{eff} \frac{\partial v_{kz}}{\partial z} \quad (\text{E.94})$$

De esta manera, la ecuación unidimensional de cantidad de movimiento es:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \alpha_k \rho_k v_{kz}}{\partial t} + \frac{\partial \alpha_k \rho_k v_{kz} v_{kz}}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z} \left(\alpha_k \mu_k^{eff} \frac{\partial v_{kz}}{\partial z} \right) = \alpha_k \rho_k g_{kz} \\ & + \|\dot{m}_{j \rightarrow k}\| (v_{jz} - v_{kz}) + f_{j \rightarrow k} (v_{jz} - v_{kz}); \quad k = 1, 2 \end{aligned} \quad (\text{E.95})$$

2. **Ecuación macroscópica de continuidad unidimensional.**

$$\frac{\partial \alpha_k \rho_k}{\partial t} + \frac{\partial \alpha_k \rho_k v_{kz}}{\partial z} = \dot{M}_{j \rightarrow k}; \quad k = 1, 2 \quad (\text{E.96})$$

donde $\dot{M}_{j \rightarrow k}$ está dado por la ec. (E.16).

3. **Ecuación macroscópica de especies químicas unidimensional.** Si se supone que existe una especie química que se encuentra en mayor proporción que las demás en cada fase y esa especie es denotada con el subíndice N_k entonces el flujo difusivo molar en un proceso a presión constante es igual a la relación (de acuerdo a la ecuación E.36):

$$\mathbf{j}_{\mathbf{ki}}^{\text{m,eff}} = -c_k D_{iN_k}^{\text{eff}} \nabla y_{ki} \quad (\text{E.97})$$

Y en el caso de fracciones másicas está dado por la ecuación constitutiva:

$$\mathbf{J}_{\mathbf{ki}}^{\text{eff}} = -\rho_k D_{iN_k}^{\text{eff}} \nabla Y_{ki} \quad (\text{E.98})$$

donde $D_{iN_k}^{\text{eff}} = D_{iN_k} + D_{iN_k}^T$ son los $N_k - 1$ coeficientes difusivos efectivos respecto al componente de la mezcla que está en mayor proporción N_k .

$$\begin{aligned} \frac{\partial \alpha_k \rho_k Y_{ki}}{\partial t} + \frac{\partial \alpha_k \rho_k Y_{ki} v_{kz}}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z} \left(\alpha_k \rho_k D_{iN_k}^{\text{eff}} \frac{\partial Y_{ki}}{\partial z} \right) &= \alpha_k \mathbf{R}_{\mathbf{ki}} + \|\dot{m}_{j \rightarrow k}\| (Y_{ji} - Y_{ki}) \\ &+ k_{j \rightarrow k} (Y_{ji} - Y_{ki}); \quad k = 1, 2; \quad i = 1, \dots, N_k \end{aligned} \quad (\text{E.99})$$

La conservación de número de moles está dada por la ecuación siguiente:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \alpha_k c_k Y_{ki}}{\partial t} + \frac{\partial \alpha_k c_k Y_{ki} v_{kz}^m}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z} \left(\alpha_k c_k D_{iN_k}^{\text{eff}} \frac{\partial y_{ki}}{\partial z} \right) &= \alpha_k \mathbf{r}_{\mathbf{ki}} + \|\frac{\dot{m}_{j \rightarrow k}}{W_{ki}}\| (y_{ji} - y_{ki}) \\ &+ \frac{k_{j \rightarrow k}}{W_{ki}} (y_{ji} - y_{ki}); \quad k = 1, 2; \quad i = 1, \dots, N_k \end{aligned} \quad (\text{E.100})$$

4. **Ecuación macroscópica de conservación de la entalpía para cada fase $k = 1, 2$.**

$$\begin{aligned} \frac{\partial \alpha_k \rho_k \tilde{H}_k}{\partial t} + \frac{\partial \alpha_k \rho_k \tilde{H}_k}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z} \left(\alpha_k \kappa_k^{\text{eff}} \frac{\partial T_k}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \alpha_k \sum_{i=1}^{N_k} \tilde{H}_{ki} \mathbf{J}_{\mathbf{ki}} \\ = - \sum_{i=1}^{N_k} \mathbf{R}_{\mathbf{ki}} \Delta H_{f,ki} + \|\dot{m}_{j \rightarrow k}\| (\tilde{H}_j - \tilde{H}_k) + h_{j \rightarrow k} (\tilde{H}_j - \tilde{H}_k) \end{aligned} \quad (\text{E.101})$$

donde $\tilde{H}_k = \sum_{i=1}^{N_k} Y_{ki} \tilde{H}_{ki}$ y \tilde{H}_{ki} está dado por la ec. (E.80). Si se sustituye la expresión que define al término fuente de reacción $\mathbf{R}_{\mathbf{ki}} = \sum_j \nu_{ij} R_{kj}$ que aparece

en la ec. (E.101) se obtiene una expresión alternativa:

$$\sum_{i=1}^{N_k} \mathbf{R}_{ki} \Delta H_{f,ki} = \sum_{i=1}^{N_k} \sum_j \nu_{ij} R_{kj} \Delta H_{f,ki} = \sum_j \Delta H_{r,kj} R_{kj} \quad (\text{E.102})$$

$$\Delta H_{r,kj} = \sum_{i=1}^{N_k} \nu_{ij} \Delta H_{f,ki} \quad (\text{E.103})$$

donde $\Delta H_{r,kj}$ es la entalpía de la reacción j en la fase k a la temperatura estándar ($T_0 = 273K$) y la ecuación E.103 proporciona una definición general de dicha entalpía química. Si se desea expresar la entalpía de reacción a temperatura estándar en términos de una entalpía de reacción a una temperatura arbitraria T_k con la ecuación:

$$\Delta H_{r,kj} = \Delta H_{rT_k,kj} + \sum_{i=1}^{N_k} \nu_{ij} \tilde{H}_{ki} \quad (\text{E.104})$$

Estas cuatro ecuaciones de conservación modelan cualquier fenómeno fisicoquímico de dos fases interpenetrantes, sin embargo, no es posible resolverlas debido a que en principio el número de variables desconocidas es menor al número de ecuaciones. Para dotar de consistencia al problema de transporte de dos fases es necesaria la especificación de ecuaciones constitutivas o submodelos que determinarán la naturaleza del fenómeno a estudiar.

- Los coeficientes de transferencia de masa de cada fase $k_{j \rightarrow k}$.
- Los coeficientes de transferencia de energía de cada fase $h_{j \rightarrow k}$.
- Los coeficientes de transferencia de momentum o arrastre de cada fase $f_{j \rightarrow k}$.
- El término de flujo másico entre dos fases $\| \dot{m}_{j \rightarrow k} \|$.
- Una de las dos fracciones volumétricas ya que la otra se obtiene por diferencia a la unidad.
- Una ecuación de estado termodinámica que defina la densidad de cada fase en términos de variables de transporte.
- Las propiedades de difusión efectiva de masa, momentum y energía.
- Las condiciones de frontera para cada ecuación de conservación de las fases de tipo Dirichlet, Neuman o mixtas. DiBlasi 2004.

Apéndice F

Tabla de parámetros de cinética química, entalpías de reacción, composición de hidrocarburos y propiedades de transporte constantes.

Cuadro F.1: Tabla de parámetros de cinética química y entalpías de reacción.

| Parámetro (Unidades) | Valor | Referencia. |
|--------------------------------------|-----------------------|--------------------------------|
| Pirólisis | | |
| $A_{p1}(s^{-1})$ | 1.516×10^3 | Roberts (1970) |
| $E_{p1}(kJ/mol)$ | 105 | Roberts (1970) |
| $A_{p2}(s^{-1})$ | 4.28×10^6 | Liden et al. (1988) |
| $E_{p2}(kJ/mol)$ | 107 | Liden et al. (1988) |
| $\Delta H_{p1}(kJ/kg)$ | -420 | Di Blasi (1996) |
| $\Delta H_{p2}(kJ/kg)$ | 42 | Di Blasi (1996) |
| Combustión del carbonizado. | | |
| $A_{c5}(s^{-1})$ | 5.67×10^9 | Kashiwagi y Nambu (1992) |
| $E_{c5}(kJ/mol)$ | 160 | Kashiwagi y Nambu (1992) |
| $\Delta H_{c5}(kJ/kg)$ | 2.5×10^4 | Kashiwagi y Nambu (1992) |
| Gasificación del carbonizado. | | |
| $A_{g1} = A_{g3}(m/s)$ | 7.92×10^8 | Groeneveld y van Swaaij (1980) |
| $A_{g2}(m/s)$ | 7.92×10^5 | Groeneveld y van Swaaij (1980) |
| $E_{g1} = E_{g2} = E_{g3}(kJ/mol)$ | 218 | Groeneveld y van Swaaij (1980) |
| $\Delta H_{g1}(kJ/kmol)$ | 172.6×10^3 | Bryden y Ragland (1996) |
| $\Delta H_{g2}(kJ/kmol)$ | -74.93×10^3 | Bryden y Ragland (1996) |
| $\Delta H_{g3}(kJ/kmol)$ | 131.4×10^3 | Bryden y Ragland (1996) |
| Separación de gas por agua. | | |
| $A_E(-)$ | 0.0265 | Yoon et al. (1978) |
| $E_E(kJ/mol)$ | 65.8 | Yoon et al. (1978) |
| $A_{wg}(m^3/mol \cdot s)$ | 2.78 | de Souza-Santos (2005) |
| $E_{wg}(kJ/mol)$ | 12.6 | de Souza-Santos (2005) |
| $\Delta H_{wg}(kJ/mol)$ | 41.2×10^3 | Biba et al. (1978) |
| Combustión de los volátiles. | | |
| $A_{c1} = A_{c2}((m^3/mol)/sK)$ | 9.2×10^4 | Bryden y Ragland (1996) |
| $E_{c1} = E_{c2}(kJ/mol)$ | 80.5 | Bryden y Ragland (1996) |
| $\Delta H_{c1}(kJ/kg)$ | -17473 | Bryden y Ragland (1996) |
| $\Delta H_{c2}(kJ/kg)$ | -50190 | Bryden y Ragland (1996) |
| $A_{c3}((cm^3/mol)^{3/4}/s)$ | 3.98×10^{14} | Cooper y Hallett (2000) |
| $E_{c3}(kJ/mol)$ | 125.6 | Cooper y Hallett (2000) |
| $\Delta H_{c3}(kJ/kg)$ | -10107 | Bryden y Ragland (1996) |
| $A_{c4}(m^3/kmol \cdot s)$ | 1×10^8 | Estimado en Di Blasi (2000) |
| $E_{c4}(kJ/mol)$ | 84 | Estimado en Di Blasi (2000) |
| $\Delta H_{c4}(kJ/kg)$ | -142919 | Bryden y Ragland (1996) |

Cuadro F.2: Composición del carbonizado, la biomasa, los alquitranes, el aire y propiedades de transporte constantes.

| Constantes y propiedades del lecho. | Valor. |
|--|--|
| Densidad de la biomasa entrante. | $\rho_{B0} = \rho_{s0} = 200kg/m^3$ |
| Densidad del aire entrante. | $\rho_{aire} = \rho_{g0} = 1.18kg/m^3$ |
| Porosidad. | $\varepsilon = 0.5$ |
| Altura del reactor. | $L = 0.5m$ |
| Diámetro interno del reactor. | $D = 0.45m$ |
| Tamaño de partícula inicial. | $d_{p0} = 0.01m$ |
| Contenido de cenizas. | $\chi_{ash} = 0.105$ |
| Factores de corrección de los coeficientes de transferencia. | $\zeta = 1/2$ y $k_m^* = 0.045m/s$ |
| Temperaturas de los flujos entrantes. | $T_{s0} = T_{g0} = 300K$ |
| Presión de operación. | $P_0 = 1atm$ |
| Composición del aire. | $Y_{N_2O} = 0.764, Y_{O_2O} = 0.23, Y_{H_2O0} = 0.006$ |
| Composición de la biomasa (coeficientes estequiométricos para reacción (p1)). | $\nu_C = 0.33, \nu_T = 0.19, \nu_{CO} = 0.075, \nu_{CO_2} = 0.13, \nu_{CH_4} = 0.015, \nu_{H_2} = 0.01, \nu_{H_2O} = 0.25$ |
| Composición de los alquitranes (coeficientes estequiométricos para reacción (p2)). | $\nu_{CO}^* = 0.50, \nu_{CO_2}^* = 0.30, \nu_{CH_4}^* = 0.20$ |
| Composición del carbonizado. | $\alpha = 0, \beta = 0, \gamma = 1$ |

Referencias

- Ascher, U. M., R. M. M. Mattheij, y R. D. Russell (1995). *Numerical Solution of Boundary Value Problems for Ordinary Differential Equations*. SIAM Classics in Applied Mathematics.
- Aström, L., I. Kojo, T. Hyppänen, U. Kortela, y B. Leckner (1993). Control concept for fluidized bed coal, peat and wood combustion: Optimization of flue gas emissions, control of process disturbances and modeling of bed fuel inventory. *LIEKKI: Combustion Research Program Technical Review 1988-1992*.
- Basu, P. (1999). Combustion of coal in a circulating fluidized-bed boilers: a review. *Chemical Engineering Science* 54, 5547–5557.
- Basu, P. (2006). Combustion and gasification in fluidized beds. *Taylor and Francis*.
- Beér, J. M. (2007). High efficiency electric power generation: The environmental role. *Progress in Energy and Combustion Science* (33), 107–134.
- Bhatia, O., D. Lantz, y M. Calson-Arabi (1996). Fuzzy applied control technology approach to multi-fuel boiler performance. *Process Control News* July, 9–10.
- Biba, V., J. Macak, E. Klose, y J. Malecha (1978). Mathematical model for the gasification of coal under pressure. *Industrial and Engineering Chemical Process Design and Development* 17, 92.
- Bird, R. B., W. E. Stewart, y E. N. Lightfoot (2002). *Transport Phenomena, Second ed.*. John Wiley and Sons, Inc.
- Bryden, K. M. y K. Ragland (1996). Numerical modeling of a deep fixed-bed combustor. *Energy and Fuels* 10, 269–275.
- Chapman, S. y T. G. Cowling (1970). *The mathematical theory of non uniform gases.*, Third ed.. Cambridge University Press.
- Cooper, J. y W. L. H. Hallett (2000). A numerical model for packed-bed combustion of char particles. *Chemical Engineering Science* 55, 4451 – 4460.
- de Souza-Santos, M. L. (2005). *Solid Fuels Combustion and Gasification*. Marcel Dekker, Inc.

- Di Blasi, C. (1996). *Heat, momentum and mass transport through a shrinking biomass particle exposed to thermal radiation*. *Chemical Engineering Science* 51, 1121 – 1132.
- Di Blasi, C. (1998). Multi-phase moisture transfer in the high-temperature drying of wood particles. *Chemical Engineering Science* 53, 353–366.
- Di Blasi, C. (2000). *Dynamic behaviour of starified downdraft gasifiers*. *Chemical Engineering Science* 55, 2931–2944.
- Di Blasi, C. (2004). Modeling wood gasification in a countercurrent fixed-bed reactor. *AIChE Journal* 50, 2306–2319.
- Di Blasi, C. (2008). *Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis*. *Progress in Energy and Combustion Science* (34), 47–90.
- Dixon, R. (2004). *Benchmark challenge at control 2004*. IEE Computer and Control Engineering. 15, 21–23.
- Dixon, R., M. Donne, y A. Pike (1998). Dynamic modeling and simulation of the air blown gasification cycle prototype integrated plant. *International Conference on Simulation of IEE* 457.
- Dixon, R. y A. Pike (2006). *Alstom benchmark challenge ii on gasifier control*. IEE Proceedings Control Theory and Applications. 153, 254–261.
- Domanski, P., M. Kucharski, D. Misiurek, M. Rzewuski, y A. Wloszek (1998). Qualitative approach to the process modelling-fluidized bed boiler example. *Proceedings of the 2nd International Symposium on intelligent Atomation and Control*.
- Enwald, H., E. Peirano, y A. E. Almstedt (1997). Eulerian two-phase flow theory applied to fluidization. *International Journal of Multiphase Flow* 22, 21–66.
- Ferziger, J. H. y M. Peric (2002). *Computational Methods for Fluid Dynamics, Third rev. ed.. Springer*.
- Fox, R. W. y A. T. McDonald (1985). *Introduction to fluid mechanics., Third ed.. John Wiley and Sons*.
- Gobel, B., U. Henriksen, T. K. Jensen, B. Qvale, y N. Houbak (2007). *The development of a computer model for a fixed bed gasifier and its use for optimization and control*. *Bioresource Technology* 98, 2043 – 2052.
- Goldman, J., D. Xieu, A. Oko, R. Milne, y R. Essenhig (1984). A comparison of predictions and experiment in the gasification of anthracite in air and oxygen-enriched/steam mixtures. *Proceedings of the 20th International Symposium on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburg*, 1365.
- Groeneveld, M. J. y W. P. M. van Swaaij (1980). Gasification of char particles with co2 and h2o. *Chemical Engineering Science* 35, 307 – 313.

- Guidaspow, D. (1994). Multiphase flow and fluidization: continuum and kinetic theory descriptions. *Academic Press*.
- Gungor, A. y N. Eskin (2008). Two-dimensional coal combustion modeling of cfb. *International Journal of Thermal Sciences* 47, 157–174.
- Gupta, A. y G. Thodos (1963). Direct analogy between mass and heat transfer to beds of spheres. *AIChE Journal* (9), 751.
- Gurtin, M. E. (1981). *An Introduction to Continuum Mechanics*. Academic Press.
- Higman, C. y M. van der Burgt (2008). *Gasification*, Second ed.. Gulf Professional Publishing.
- Hobbs, M., P. Radulovic, y S. L.D. (1992). Modeling fixed-bed coal gasifiers. *AIChE Journal* (38), 681.
- Ikonen, E. y U. Kortela (1994). Dynamic model for a bubbling fluidized bed coal combustor. *Control Engineering Practice* 2, 1001 – 1006.
- Ikonen, E. y K. Ñajim (1996). Fuzzy neural networks and applications and application to the fbc process. *IEE Proceedings Control Theory and Applications* 143, 259–269.
- Incropera, F. P., D. P. DeWitt, T. L. Bergman, y A. S. Lavine (2006). *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, Sixth ed.. John Wiley and Sons.
- Ishii, M. y T. Hibiki (2006). *Thermo-fluid Dynamics of Two-phase flow*. Springer.
- Johnsson, J. (1989). Kinetic model for no formation in fluidized bed combustion. *Proceedings of the 10th International Conference on Fluidized Bed Combustion.*, 1111 – 1118.
- Jonas, R. (1997). Fluidized bed boiler advanced controls. *Proceedings Power-Gen Europe 97*, 371–386.
- Kakac, S. y F. Mayinger (1976). *Two-phase flows and heat transfer: Proceedings of NATO Advanced Study Institute, August 16-27, 1976, Istanbul, Turkey*. Hemisphere publishing corporation.
- Karppanen, E. (2000). Advanced control of an industrial circulating fluidized bed boiler using fuzzy logic. *Tesis de Doctorado, Faculty of Technology, University of Oulu, Finland*.
- Kashiwagi, T. y H. Ñambu (1992). Global kinetic constants for thermal oxidative degradation of a cellulosic paper. *Combustion and Flame* 88, 345 – 368.
- Keller, H. B. (1995). Numerical Solution of Two Point Boundary Value Problems. *SIAM*.
- Khalil, H. K. (2002). Nonlinear Systems, Third Edition. *Prentice Hall*.

- Koufopoulos, C., N. Papayannakos, G. Maschio, y A. Lucchesi (1991). *Modelling of the pyrolysis of biomass particles. studies on kinetics, thermal and heat transfer effects*. Canadian Journal of Chemical Engineering 69, 907 – 915.
- Kurjatko, I. y F. Placer (1991). Inferential smith predictor for fluidized bed boiler control. *Proceedings of the International Conference on Fluidized Bed Combustion, ASME 1, 403–415*.
- Laurendeau, N. M. (1978). *Heterogeneous kinetics of coal char gasification and combustion*. Progress in Energy and Combustion Science 4, 221 – 270.
- Levenspiel, O. (1999). *Chemical Reaction Engineering*. John Wiley and Sons.
- Liden, A., F. Berruti, y D. Scott (1988). A kinetic model for the production of liquids from the flash pyrolysis of biomass. *Chemical Engineering Communications 65, 207*.
- Lomax, H., T. H. Pulliam, y D. W. Zingg (1999). *Fundamentals of Computational Fluid Dynamics*. NASA Ames Research Center.
- López, J. C., S. C. M. J. Costa, F. C. García, S. E. Vidal, C. M. Teixido, y J. M. Alvarez (2002). *Curso de Ingeniería Química: Introducción a los procesos, las operaciones unitarias y los fenómenos de transporte*. Reverté.
- Manurung, R. y A. Beenackers (1992). *Modeling and simulation of an open core downdraft moving bed rice husk gasifier*. Proceedings of the International Conference on Advances in Thermochemical Biomass Conversion Mayo.
- Medina del Valle, K. (2006). *Modelo termodinámico del proceso de gasificación para residuos de refinación*. Tesis de Maestría, Facultad de Química UNAM, México, D.F.
- Milioli, F. E. y L. Cabezas Gómez (2001). Gas-solid two-phase flow in the riser of circulating fluidized beds: mathematical modeling and numerical simulation. *Journal of Brazilian Society of Mechanical Sciences 23, 179–200*.
- Moler, C. (2004). *Numerical Computing with Matlab*. SIAM.
- Montiel, M. F. F. y A. M. A. Calderón (2001). *Gasificación integrada a ciclos combinados*. Boletín IEE Noviembre-Diciembre, 283–288.
- Nigmatulin, R. I. (1979). Spatial averaging in the mechanics of heterogeneous and dispersed systems. *International Journal of Multiphase Flow*. (5), 353–385.
- Ochoa, J. S. (2001). *Simulación numérica del proceso de gasificación para la utilización de carbón o coque de petróleo*. Tesis de Maestría, Facultad de Ingeniería UNAM, México, D.F.
- Oka, S.Ñ. (2004). *Fluidized bed combustion*., Primera ed.. Marcel Dekker Inc.
- Ott, J. B. B. y J. Boerio-Goates (2000). *Chemical Thermodynamics: Principles and Applications*, vol. 1. Elsevier Science and Technology Books.

- Paes, T. (2005). Modeling for control of a biomass gasifier.
- Partlow, B., P. Marz, V. Joffrion, y G. John (2003). Experience with advanced controls when combined with an ultra low nox combustion system. *Foster Wheeler white paper. TP-FIRSYS-03-01.*
- Patankar, S. V. (1980). Numerical Heat Transfer and Fluid Flow. *Taylor and Francis.*
- Prosperetti, A. y G. Tryggvason (Eds.) (2007). Computational methods for multiphase flow, *First ed.. Cambridge University Press.*
- Purnomo, D., J. Aerts, y K. Ragland (1990). *Pressurized downdraft combustion of wood chips.* Proceedings of the 23rd International Symposium on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburg, 1025.
- Reed, T. B. y A. Das (1988). Handbook of Biomass Downdraft Gasifier Engine Systems. *Solar Technical Information Program.*
- Reid, R. C., J. M. Prausnitz, y B. E. Poling (1987). The properties of gases and liquids., *Fourth ed.. McGraw-Hill.*
- Roberts, A. (1970). *A review of kinetics data for the pyrolysis of wood and related substances.* Combustion and Flame 14, 261 – 272.
- Rogel, A. R. (2007). Estudio numérico experimental de un gasificador estratificado que opera con biomasa, utilizando cfd. *Tesis de Doctorado, Facultad de Ingeniería UNAM, México, D.F.*
- Sagües, C., P. García-Bacaicoa, y S. S. (2007). Automatic control of biomass gasifiers using fuzzy inference systems. *Bioresource Technology 98.*
- Shampine, L. F., I. Gladwell, y S. Thompson (2003). Solving ODEs with Matlab. *Cambridge University Press.*
- Smith, J. M., H. C. V. Ness, y M. M. Abbott (1997). Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química, *Quinta ed.. McGraw-Hill.*
- Spalding, D. B. (1980). Mathematical Modelling of Fluid Mechanics, Heat-transfer and Chemical Reaction Processes: A Lecture Course, Imperial College CFDU Report HTS/80/1. *Imperial College.*
- Spalding, D. B. (1981). *A general computer program for multi-dimensional one- and two-phase flow.* Mathematics and Computer in Simulation. 23, 267–276.
- Taylor, R. y R. Krishna (1993). *Multicomponent mass transfer.* John Wiley and sons.
- Tosun, I. (2007). *Modeling in Transport Phenomena: A Conceptual Approach*, Second ed.. Elsevier Science and Technology Books.

Vicente, W., S. Ochoa, J. Aguillon, y E. Barrios (2003). An eulerian model for the simulation of an entrained flow coal gasifier. *Applied Thermal Engineering* 23, 1993–2008.

Yoon, H., J. Wei, y D. M. M. (1978). A model for moving bed coal gasification reactors. *AIChE Journal* 24, 885.