

Evaluación de los parámetros estructurales del biochar de tusa de maíz derivado de la transformación termoquímica de biomasa vía pirolisis y gasificación.

Por:

Jesús Manuel Humánez Humánez.

Miguel José Zapa Ayazo.

UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA
ESCUELA DE INGENIERÍAS Y ARQUITECTURA
FACULTAD DE INGENIERIA MECÁNICA
MONTERÍA
2022

Evaluación de los parámetros estructurales del biochar de tusa de maíz derivado de la transformación termoquímica de biomasa vía pirolisis y gasificación.

Por:

Jesús Manuel Humánez Humánez

Miguel José Zapa Ayazo

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Mecánico

Asesor

M.sc Rafael David Gómez Vásquez. PhDc

UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA
ESCUELA DE INGENIERÍAS Y ARQUITECTURA
FACULTAD DE INGENIERIA MECÁNICA
MONTERÍA

2022

Dedicatoria

Al concluir una etapa maravillosa de mi vida quiero dedicar el presente trabajo principalmente a Dios, ya que gracias a él e logrado concluir mi carrera, a mis padres, porque ellos siempre estuvieron a mi lado brindándome su apoyo y sus consejos para hacer de mí una mejor persona, de igual manera dedicarle este trabajo a mis compañeros, amigos y docentes, quienes sin esperar nada a cambio compartieron su conocimiento, alegrías y tristezas y a todas aquellas personas que durante estos cinco años estuvieron a mi lado apoyándome y lograron que este sueño se haga realidad, por ultimo también quiero dedicarle este trabajo a mi compañero de tesis, ya que gracias a su compañerismo, amistad y perseverancia hemos logrado crecer juntos a nivel profesional y personal.

Miguel José Zapa Ayazo

Primordialmente a Dios y a mi familia quiero dar las gracias por estar siempre ahí, para ayudarme a concluir este trabajo. Me dieron confianza amor y un lugar especial, valoro su esfuerzo entrega y confianza por haberme apoyado en todo este proceso.

Quiero también agradecer su dedicación al ingeniero Rafel Gómez por ser esa gran compañía y apoyo para la formación de mi carrera, también a los docentes que hicieron parte de este proceso, no sin olvidar a mi compañero de trabajo que deposito su confianza en mí para lograr cada objetivo de este trabajo y con el cual conforme un gran equipo de trabajo.

Jesús Manuel Humánez Humánez

Agradecimientos

En primera instancia agradecerle a Dios por permitirnos culminar nuestro trabajo de grado con éxito, seguidamente a nuestro tutor M.sc Rafael David Gómez Vázquez agradecerle por su tiempo dedicado, por los conocimientos brindados y adquiridos, por su paciencia y dedicación a lo largo de este proceso. Por otro lado, un agradecimiento a la Universidad Pontificia Bolivariana sede Montería por habernos permitido formarnos durante todos estos años y por acogernos siempre de la mejor manera. Por ultimo y no menos importante agradecer a nuestros familiares por siempre estar apoyándonos en cada paso de este trabajo y en nuestra carrera.

CONTENIDO

1. Introducción.....	10
1.1. Planteamiento del problema.....	10
1.2. Justificación.....	13
1.3. Objetivos	15
1.3.1. Objetivo General.....	15
1.3.2. Objetivos específicos.....	15
2. Revisión de literatura.....	16
3. Materiales y métodos	24
3.1. Método Objetivo 1: Caracterizar distribución inicial de poros.....	24
3.1.1. Materias primas	24
3.1.2. Proceso de gasificación en reactor WGB30	25
3.1.3. Recolección de muestras	26
3.1.4. Análisis de la distribución de volumen de poro.....	27
3.2. Método Objetivo 2: Determinar la reactividad intrínseca desde la estructura inicial de poro.....	28
3.2.1. Determinación de la cinética aparente.....	29
3.2.2. Determinación de la cinética intrínseca	30
3.3. Método Objetivo 3: Correlación de la evolución de la estructura porosa .	35
4. Resultados.	38
4.1. Análisis de materias primas y distribución inicial de poros.....	38

4.2. TGA análisis de cinética aparente.....	43
4.3. Cinética intrínseca.....	50
4.3.1. Gasificación controlada	53
4.3.2. Evolución de la estructura porosa.....	54
5. Conclusiones.....	57
6. Bibliografía.	58

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Conversión de biochar en un proceso de combustión a distintas temperaturas. Tomado de (Haugen et al., 2014)	17
Figura 2 Conversión de biochar en un proceso de combustión a distintas temperaturas. Tomado de (T. Mani et al. / Chemical Engineering Science 66 (2011)).....	18
Figura 3 Esquema de gasificación y de depuración del gas de síntesis. (Gómez et al., 2019)	25
Figura 4. Tamizadora (a), recolección de biochar (b), Muestras empacadas (c)	26
Tabla 2: Tamaño de tamices.....	27
Figura 5 Equipo Nova 3000	28
Figura 6. Montaje lecho empacado.	35
Figura 7 Gases (CO ₂ y N) (a), Horno tubular (b), Montaje (Horno tubular más gas) (c)....	37
Figura 8 Área vs Volumen microporos.	39
Figura 9 Área vs Volumen mesoporos.	40
Figura 10 Distribución de volumen de poro vs Diámetro de poro	40
Figura 11. Distribución inicial del tamaño de los poros.....	42
Figura 3. Reactividad isoconversional y diagrama de Arrhenius para char A ₁ . a), b) para el CO ₂ ,c) y d) para el vapor.....	¡Error! Marcador no definido.
Fig. 4 Reactividad isoconversional y diagrama de Arrhenius para char A ₂ . a), b) para el CO ₂ ,c) y d) para el vapor.....	¡Error! Marcador no definido.
Fig. 5 Energía de activación para cinética aparente vs. conversión de char. CO ₂ (a) y H ₂ O(b)	¡Error! Marcador no definido.
Tabla 3: Parámetro de ajuste para cinética heterogénea intrínseca.....	50
Figura 6. Ajuste del modelo de conversión de biocarbón. (a) A ₁ -CO ₂ , (b)A ₂ -CO ₂ ,(c)A ₁ -H ₂ O &(d)A ₂ -H ₂ O	¡Error! Marcador no definido.
Figura 7. Diagrama de Arrhenius para CO ₂ (a) y Vapor (b) parámetros cinéticos intrínsecos heterogéneos.....	¡Error! Marcador no definido.
Tabla 4: Energía de activación intrínseca y estimación de factores pre exponenciales....	52

Figura 12. Fracción de óxidos en el char gasificando a 850°C (a), Conversión del char gasificado con CO ₂ a 850°C(b)	53
Figura 13 Fracción de óxidos en el char gasificando a 900°C (a), Conversión del char gasificado con CO ₂ a 900°C(b)	54
Figura 14 Fracción de óxidos en el char gasificando a 950°C (a), Conversión del char gasificado con CO ₂ a 950°C(b)	54
Figura 15 Distribución de volumen de poro a T=850°C con CO ₂	55
Figura 16 Distribución de volumen de poro a T=900°C con CO ₂	55
Figura 16 Distribución de volumen de poro a T=950°C con CO ₂	56

Resumen

Biochar de la gasificación de biomasa puede tener aplicaciones como material adsorbente para la mejora del rendimiento de cultivos, enriquecimiento de suelos a la vez que su uso secuestra carbono atmosférico. Sin embargo, es necesario evaluar propiedades texturales como la distribución de volumen de poros y área BET. El residual de la puede generarse con altos grados de conversión y por ende baja cantidad de carbono y alto contenido inorgánico haciéndolas de poco valor para un posterior uso. En el presente trabajo se lleva a cabo la valoración del biochar producto del aprovechamiento de la biomasa mediante gasificación a través de la caracterización de su composición química y propiedades estructurales, también se evalúa mediante modelos matemáticos el potencial de incremento de área superficial mediante parámetros de crecimiento de área partiendo de una distribución de volumen de poro inicial. Esto permitirá valorizar la aplicabilidad del biochar producto de la gasificación de biomasa y su posible potencialización a través de tratamientos procesos físicos de activación. Para bajos grados de conversión se encontró biochar área estructural de partícula de $56.0 \text{ m}^2/\text{g}$ con un aporte de área de microporos (0-2nm) de $40.8 \text{ m}^2/\text{g}$, mesoporos (2-50nm) de $11.0 \text{ m}^2/\text{g}$. El cambio de tratamientos térmicos y la gasificación con CO_2 permitió el Desarrollo de áreas hasta de $130 \text{ m}^2/\text{g}$ con contenidos inorgánicos cercanos al 80%. El modelo predictivo de la evolución estructural empleando RPM fue validado y se demuestra el proceso de apertura y coalescencia en los micro y mesoporos.

Palabras clave

Distribución de volumen de poro, área BET, matriz de carbono, parámetro de estructura,

1. Introducción

1.1. Planteamiento del problema

En el siglo XX, se excavó, cortó, perforó o se cosechó 34 veces más materiales de construcción, 27 veces más minerales, 12 veces más combustibles fósiles y 3,6 veces más biomasa que en los siglos anteriores. Según un reciente informe de ONU Medio Ambiente, en el que han participado un grupo de científicos independientes, una economía circular podría reducir entre un 80% y un 99% los desechos industriales en algunos sectores y entre un 79% y un 99% de sus emisiones.(ONU 2018)

Desde hace tiempo se pretende cambiar la forma en la que actualmente se produce y consume, la cual hace parte de una economía lineal de extracción-producción-consumo-desperdicio, entrando a una economía circular donde se cierren los ciclos de producción y se mantenga el flujo constante de recursos naturales.(Zacarias, 2018). *Department of Biotechnology y Bhupath and Jothi Mehtha School of Bioscience*, para el 2016 se realizó una investigación donde se encontró que el maíz es uno de los cultivos de cereales con la producción más elevada, con un promedio de 885,3 millones de toneladas producidas en todo el mundo en el 2014 (Statcan 2014).En el departamento de Córdoba según Agronet en el 2014 se generaron 75951 toneladas de cultivos de maíz, se produjo 12911 toneladas de residuos agrícolas. (AGRONET 2014).

En muchos países como Colombia, la economía de la agroindustria es de bajos volúmenes y los sistemas productivos se hacen en su mayoría de forma descentralizada. Esto obliga a que las opciones de aprovechamiento energético de biomasa sean acotadas en el rango de bajas escalas. Por otra parte, las políticas nacionales consideran fuentes despachable de energía a partir de biomasa, aquellas que superen una capacidad de 20MW con un rendimiento eléctrico equivalente mayor a 30%(La Unidad de Planeación Minero-Energética-UPME, 2015).

Por otro lado, la gasificación es un tratamiento termoquímico, en el que la biomasa es transformada en un gas combustible que se conoce como gas de síntesis o syngas. Este

gas producido tiene por lo general un bajo o medio poder calorífico superior (1074 kCal/ m³) si es comparado con el gas natural (8540 Kcal/m³), el butano (28000 kCal/m³) o del hidrógeno (3047,9 kCal/m³) (Cadascu, 2011). El syngas producido contiene principalmente diferentes proporciones de Monóxido de Carbono (CO), Hidrógeno (H₂), Metano (CH₄), Dióxido de carbono (CO₂), Nitrógeno (N₂), vapor de agua (H₂O), entre otros componentes, en la Universidad Pontificia Bolivariana seccional Montería actualmente se trabaja la gasificación a baja escala de laboratorio, para así analizar los diferentes procesos que allí se realizan.

Dadas la limitaciones técnicas y bajos rendimientos económicos de los sistemas de transformación termoquímica de la biomasa a baja escala enfocada de forma exclusiva a la generación de energía, es necesario una mayor exigencia a estos procesos visualizando escenarios de utilización multipropósito que permitan aprovechar de mejor forma los posibles subproductos y elementos de valor que puedan generarse, uno de los posibles elementos es el biochar, parte de la baja competitividad es la limitada capacidad de aprovechamiento de subproductos con valor, debido a la gran pérdida que actualmente se da con los desechos en los procesos de gasificación, por ende, plantear una estrategia de aprovechamiento generaría una opción de competencia con las grandes industrias, una de las estrategias es utilizar el desecho de los procesos de gasificación con gas, sin gas y el aceite que se extrae de estos, como idea principal es llevar esos desechos por medio de la activación del biochar transformándolos en carbón activado y así darles valor en un mercado para poder competir.

Durante la producción de biochar con características comerciales a partir de la gasificación de biomasa puede generar algunos inconvenientes como la insuficiente estructura porosa, bajo contenido de carbono orgánico y alto contenido de óxidos.

Con respecto a la estructura porosa, sea que el biochar de la gasificación presente baja área (0.078 m²/g) (Milena Bejarano Moreno and Alexandra Aguilar Díaz -2017) ya que también tiene una baja nano estructura, que por lo general se manifiesta con el desarrollo de macroporos que no aportan suficiente área.

De acuerdo con lo anterior, se planteó la siguiente pregunta ¿Será posible que el biochar obtenido en la Universidad Pontificia Bolivariana producto de la gasificación se le puede dar un valor agregado en otros sectores?

1.2. Justificación

La necesidad de generar un nuevo valor agregado al biochar y el poco uso económico que se le da a este, son algunos de los factores que justifican la optimización área-biochar con áreas significativas para aplicaciones de clarificación de aguas o reactividad combustible. Los carbonos activados a pesar de ser comerciales se ven influenciados directamente por el área superficial, por esta razón se está interesado en la producción de este, ya que en los procesos de gasificación se obtienen carbonos con elevada área superficial en relación con el tipo de biomasa (mayor a 80m²/g para la tuza de maíz.(Li et al. 2017). Con la generación de esta optimización se busca agregar un nuevo producto a la planta de gasificación, que no sea solo syngas sino también material carbonoso son áreas desarrolladas, lo cual aportará a realizar procesos circulares en términos del aprovechamiento integral y generación de bioinsumos de alto valor.

El proceso de gasificación genera biochar de fondo, normalmente este material es de poco uso energético, principalmente debido a su alto contenido inorgánico y baja reactividad. No obstante, es posible ajustar parámetros del proceso de conversión termoquímica para que se produzca un residuo sólido que pueda tener diversas aplicaciones gracias a un equilibrado contenido de carbono orgánico y nano estructurado que brinde una suficiente área reactiva, entre las aplicaciones se encuentra el uso de biochar para enriquecimiento de suelos.

La Universidad Pontificia Bolivariana seccional Montería cuenta con la infraestructura adecuada y equipos orientados para la realización de procesos y análisis del biochar de tusa de maíz, contando con una planta piloto de gasificación única en el departamento de Córdoba, un porosímetro de referencia Nova3000 de marca Quantachrome, un horno tubular horizontal y un analizador de gases marca Sigma, los cuales ayudarán a analizar y evaluar las propiedades óptimas del biochar.

Para la realización de esta investigación se tiene como complemento otros trabajos de grado que se han realizado en la planta de gasificación de la Universidad, un trabajo clave ha sido el que se realizó con biochar resultante de la gasificación de la cascarilla de arroz,

el cual consiste en el análisis y caracterización de este, pero esta biomasa deja como biochar de fondo un óxido, y es ahí donde se diferencia este trabajo, ya que se trabajará con tusa de maíz como biomasa y así el biochar resultante es un carbono y no un óxido como el trabajo realizado con cascarilla de arroz.

Por otro lado, este proyecto hace parte del semillero de investigación de la facultad de ingeniería mecánica de la Universidad Pontificia Bolivariana seccional Montería SEMIFAE (Semillero de Investigación en Fuentes Alternas de Energía), el cual está siendo financiado por el proyecto INNOVA.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo General

Evaluar la evolución de parámetros estructurales del biochar de tusa de maíz derivado de la transformación termoquímica vía gasificación mediante el ajuste de un modelo de cinética intrínseca.

1.3.2. Objetivos específicos

- ✓ Caracterizar la distribución de tamaño de poro de la biomasa producto de la gasificación de biomasa de tusa de maíz en un reactor comercial.
- ✓ Determinar los parámetros estructurales asociados a la cinética y difusión intra-partícula a través de un modelo de reactividad intrínseca.
- ✓ Determinar mediante ajuste de modelos una correlación que permita evaluar el efecto de gasificación con CO₂ en la evolución estructural y cinética del biochar de fondo producto de la gasificación de biomasa residual de tusa de maíz.

2. Revisión de literatura

Durante el proceso de gasificación de residuo de tusa de maíz, se genera biochar no convertido como residuo sólido en el reactor, cuando se emplea biomasa cruda para la gasificación directa con tamaños de biomasa sin tratamiento de finos ($L=8\text{cm}$ para la tusa de maíz), se forma biochar que posteriormente se segrega por erosión inducida por las reacciones cuando la conversión local supera un 70%, esto genera material fino erosionado que no logra convertirse ya que descienden directamente al fondo del reactor con un bajo tiempo de retención en la zona de combustión y reducción. Teniendo en cuenta lo anterior estas materias primas contienen considerables cantidades de carbono aprovechable tanto para uso térmicos posteriores (Wang et al. 2015), uso directo en el enriquecimiento de suelos (Deenik and Cooney, 2016) y obtención de óxidos nanoestructurados (Rudolf 2006). Dentro de las materias primas para la gasificación directa, se encuentra la tusa de maíz, se han evidenciado estudios del aprovechamiento mediante gasificación directa, pero ninguno ha detallado una valoración hacia los productos sólidos de la gasificación de esta materia prima.

En el presente trabajo se llevará a cabo una valoración del producto sólido de la gasificación de tusa de maíz en reactores downdraft como combustible sólido, material para enriquecimiento de suelos e insumo de para la obtención de materiales nanoestructurados.

Para el desarrollo del biochar se tuvieron en cuenta las características de la biomasa natural, los autores (Lv et al. 2010) investigaron mediante un analizador termogravimétrico (TGA) empleando un reactor de lecho fijo las características fundamentales de pirólisis y gasificación de la biomasa natural en contraste con biomasa lavada con ácido sin metales alcalinotérreos (AAEM), en estos experimentos, se utilizaron seis tipos de biomasa (aserrín de pino, bagazo de caña de azúcar, paja de arroz, cáscara de arroz, tallo de algodón y la mazorca de maíz) donde se midieron los contenidos de celulosa, lignina y especies (AAEM) en la biomasa. Los resultados arrojaron que el incremento de contenido celulosa eleva la temperatura y el tiempo de gasificación, además, la presencia de materiales alcalinotérreos

propios del biochar, incrementan el valor de la velocidad de reacción mientras que se disminuye la temperatura inicial de gasificación.

Se estudió el modo de conversión de la partícula de carbono durante la gasificación, los autores (Haugen, Tilghman, and Mitchell 2014) detallaron un modelo para describir la evolución de la partícula en términos de los cambios en la masa, densidad aparente y tamaño en términos de la efectividad. La Figura 1 muestra la conversión en el tiempo para un proceso de combustión para tres temperaturas, para la evaluación de modelo se empleó biochar con un tamaño de $100\ \mu\text{m}$ en una atmosfera con una concentración de oxígeno de 6%; es destacable que el factor de efectividad varía con la conversión tanto en el tiempo como a distintos niveles de temperatura, así mismo el tiempo (τ) para el cual el radio de partícula empieza a decrecer, disminuye con la temperatura asociando esta disminución con el decremento de la efectividad.

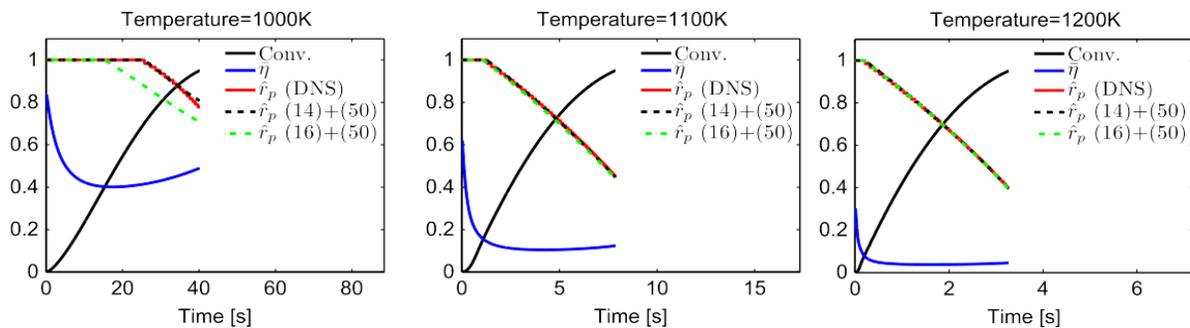


Figura 1 Conversión de biochar en un proceso de combustión a distintas temperaturas.
Tomado de (Haugen, Tilghman, and Mitchell 2014)

Un estudio experimental presentado por los autores (Mani, Mahinpey, and Murugan 2011), emplean un análisis termogravimétrico para estudiar los fenómenos de difusión interna y reacciones superficiales para la gasificación de biochar con CO_2 , se evaluaron rangos de temperatura entre $750\text{-}900\ \text{°C}$ y tamaños de partícula entre $60\text{-}925\ \mu\text{m}$. Cuando se alcanza un 50% de conversión, la reactividad incrementa con la temperatura, esta misma decrece con el incremento del tamaño de la partícula, como resultado en la Figura 2 se muestra el módulo de Thiele (a) y la efectividad (b) para la gasificación de biochar con CO_2 con distintos tamaños de partícula y temperaturas. El factor de efectividad alcanza valores

aproximados a 0.95 para partículas con un tamaño de 60 μm , todos los casos tanto la efectividad aumenta con la reducción de la temperatura y el módulo de Thiele aumenta con el incremento de la temperatura.

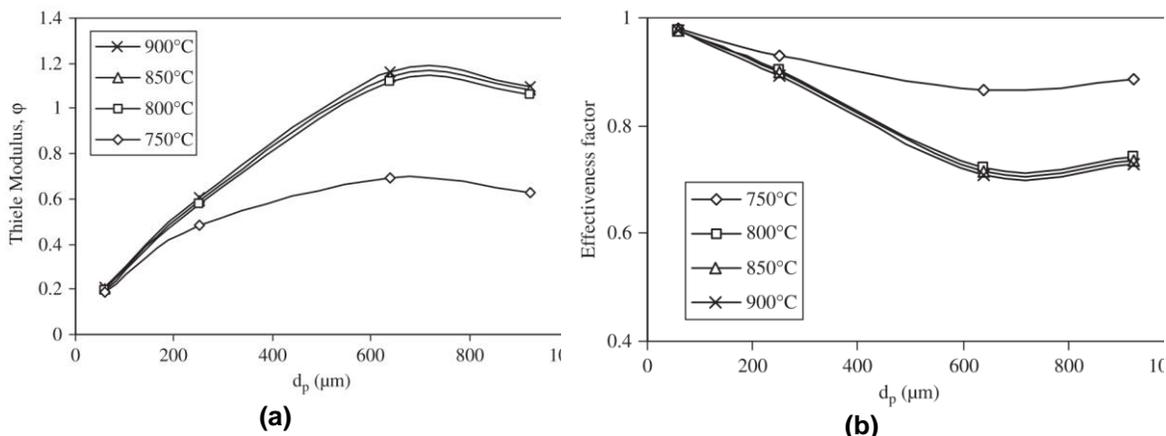


Figura 2 Conversión de biochar en un proceso de combustión a distintas temperaturas. Tomado de (T. Mani et al. / Chemical Engineering Science 66 (2011))

Otra de las propiedades del biochar es su cinética, los autores (Nilsson et al. 2014) evaluaron el desempeño de la gasificación de poda de olivo proponiendo una ecuación para la cinética involucrando el efecto de inhibición del H_2 y el CO gasificando con vapor y CO_2 respectivamente. La tasa de gasificación del carbón de la poda del olivo fueron medidas en un lecho fluidizado a temperaturas entre 760 y 900 $^{\circ}\text{C}$, esto se llevó a cabo utilizando mezclas de gases que contienen H_2O, CO_2, H_2, CO y N_2 en varias proporciones. Se encontró que la tasa de gasificación en una mezcla que contiene CO_2 y H_2O se puede estimar sumando las velocidades de reacción individuales, también se observó que la velocidad de reacción con H_2O fue de 3 a 4 veces más rápida que con CO_2 .

En el estudio de las propiedades del biochar se analizó su reactividad, los autores (Wang et al. 2015) analizaron e investigaron las propiedades de gasificación de CO_2 y la cinética de tres carbonos de biomasa ($WS - char$, $RI - char$ y $Ps - char$) y antracita char ($AC - char$) mediante un método de análisis termo-gravimétrico, se emplearon tres modelos representativos de reacción gas-sólido de orden n, modelo de poro aleatorio (RPM), modelo de reacción de volumen (VM) y modelo de núcleo sin reaccionar (URCM) para describir el

comportamiento reactivo de los carbonatos. Los resultados muestran un orden de reactividad de gasificación de diferentes caracteres de mayor a menor (*WS – char*, *PS – char*, *RL – char* y *AC – char*), también encontraron que las propiedades de gasificación del carbón estaban determinadas por la estructura carbonosa y se concluyó del análisis cinético que el modelo (RPM) era el mejor modelo para describir la reactividades de carbón de biomasa y (VM) fue el modelo que mejor se ajustó al proceso de gasificación de carbón de antracita.

Por otro lado, el índice de alcalinidad ha sido estudiado en la reactividad de la gasificación de biochar por los autores (Duman, Uddin, and Yanik 2014), donde se estudió la gasificación de CO_2 de los carbonos crudos y lavados con ácido obtenidos de varios tipos de biomásas lignocelulósicas (biomásas de residuos leñosos y agrícolas) en condiciones isotérmicas (850°C) mediante análisis termo gravimétrico. El índice de alcalinidad indica la relación básica/acido del material inorgánico presente en el biochar, por lo tanto, los materiales básicos favorecen la catálisis mientras los ácidos actúan como inhibidores. Este índice de alcalinidad se define en la ecuación (1) según los autores (Wang et al. 2015) como:

$$IA = \%ASH \left(\frac{CaO + K_2O + Na_2O + MgO + Fe_2O_3}{SiO_2 + Al_2O_3} \right) \quad (1)$$

De este estudio se obtuvo como resultado que los metales alcalinos autóctonos del biochar tienen una influencia notable en la reactividad de la gasificación, pero debe proporcionarse una superficie adecuada para reaccionar con el CO_2 .

Otros autores (Gupta, Thengane, and Mahajani 2018) estudiaron la reactividad del biochar proveniente de distintas biomásas (hojarasca seca de yaca, árbol de lluvia, mango y eucalipto) empleando un análisis termogravimétrico (TGA), también emplearon un modelo de reactividad de poros para analizar la influencia del material alcalino. Por otro lado, se empleó la acción de un catalizador externo para la gasificación con CO_2 adicionando carbonato de potasio, como resultado determinaron que la diferencia entre las reactividades es atribuida principalmente a la morfología del biochar y el contenido inorgánico presente,

este último actuando como agente catalítico debido a la presencia de minerales alcalinos, además un fuerte incremento en la reactividad es asociado a la alcalinidad de la relación del material inorgánico presente en las cenizas después de un 80% de conversión.

Por último, se estudió el efecto de la reactividad intrínseca, los autores (Gao et al. 2016) investigaron las velocidades de reacción intrínsecas de la gasificación de dióxido de carbón con el biochar de cáscara de arroz derivados de diferentes temperaturas de pirólisis mediante la realización de mediciones de análisis termogravimétrico (TGA). Además, estudiaron el efecto de la temperatura y la presión parcial del reactante en el biochar, donde se empleó un modelo de porosidad aleatorizada para determinar los parámetros cinéticos basados en resultados experimentales, de los resultados experimentales concluyeron que el modelo de porosidad aleatoria (RPM) es fiable para determinar y evaluar las reactividades intrínsecas del biochar de cáscara de arroz.

El biochar generado en la gasificación puede ser reutilizado como combustible debido a su contenido de carbono y alto poder calorífico. Dentro de estos posibles usos se encuentra, la combustión o una posterior gasificación para la generación de un combustible gaseoso adicional (Le y Kolaczowski, 2015). La reactividad del biochar reciclado depende del grado de conversión luego de su primer uso, no obstante, aunque se han encontrado efectos negativos para el uso de carbon mineral como combustible, no ocurre lo mismo para el biochar derivado de la madera (Mermoud et al., 2006), además el contenido mineral presente en el biochar puede servir como auto catalizador mejorando la reactividad en la gasificación de biomasa. Esto se ha demostrado mediante estudios de reactividad de biochar sometidas a remoción de material inorgánico mediante tratamientos ácidos en los que se muestra que el biochar con presencia de minerales alcalinotérreos tiene una mayor reactividad (Ma et al., 2017). Sin embargo, el exceso de material inorgánico puede tener efectos adversos debido al encapsulamiento de especies AAEM y a una porosidad reducida, lo que afecta negativamente a la reactividad del biochar.

Biochar con considerable área superficial, volumen de poro y grupos funcionales de superficie C-O, y grupos aromáticos son apropiados para su uso como adsorbente en la eliminación de metales pesados y contaminantes orgánicos del medio ambiente (Prasara-A y Gheewala, 2017). El incremento de la superficie específica del biochar se asoció con

una mayor capacidad de adsorción de sustancias químicas orgánicas, como los plaguicidas y los herbicidas (Yu et al., 2009)

Como principales propiedades del suelo mejoradas por la adición de biochar se encuentran el pH, EC, CEC y P disponible. pH es parámetro de importancia relacionada con la fertilidad de suelos, un pH correcto para el suelo puede modificar el ambiente de estos incrementando la disponibilidad de nutrientes promoviendo la actividad microbiana y acelerando las reacciones químicas (Hinsinger, 2001). Ente el efecto principal del pH es el balance de suelos ácidos con adición de biochar el cual contiene material inorgánico alcalino (Lehmann, 2014). Estudios reportan rangos de pH para el biochar entre 5.9 a 12.3 con valores medios de 8.6, estos valores se atribuyen principalmente al tipo de biomasa empleada. La reactividad bioquímica del suelo es afectada por los cambios de pH, la naturaleza alcalina del biochar es un factor importante para compensar los niveles de pH del suelo cuando se adiciona al suelo (Borchard et al., 2012). Gul & Whalen (Gul y Whalen, 2016) reportaron la aplicación de biochar derivado de uso de maíz producidos a 360 °C en una relación de 9 t ha⁻¹ y⁻¹. Se observó que la actividad fosfatasa alcalina incremento de 2 a 3 veces, los cambios de pH se atribuyen principalmente al incremento de la disponibilidad de Ca y Mg.

Dentro de los usos que se le puede dar al biochar resultante de tusa de maíz es su combustión. Los autores (Kluska, Ochnio, and Kardaś 2020) examinaron el proceso de carbonización de los residuos de tusa de maíz a temperaturas dentro de un rango de 300 a 700 °C en un reactor a escala de laboratorio. Las características de combustión del biochar se determinaron mediante análisis termogravimétricos. Los resultados arrojaron que el proceso de carbonización en rangos de temperatura de 500 a 700 °C cumple con los estándares para la producción de carbón vegetal.

Otro de los usos que se le puede dar al biochar es la remoción de alquitrán mediante un proceso de craqueo catalítico, los autores (Guo et al. 2018) investigaron un método eficaz de reformado catalítico de alquitrán durante la pirolisis de biomasa a alta temperatura utilizando biocarbón de cascara de arroz (*RHC*) y carbón impregnado de metal (*Fe, Cu, K*) en un reactor de dos etapas, este método se realizó preparando catalizadores metálicos carbonizados mediante un proceso de impregnación y un proceso de pirolisis fácil en un

solo paso, de este proceso se exhibieron tres catalizadores sintetizados los cuales son $K - RHC$, $Cu - RHC$ y $Fe - RHC$, donde arrojaron una muy buena actividad catalítica para la eliminación de alquitrán sobre la base de la capacidad de absorción del carbón, la eficiencia de conversión de alquitrán aumento un 92.6% para el $Fe - RHC$ a temperaturas de reformado de 800 °C.

Por otro lado, una aplicación que puede ser útil con el biochar es el enriquecimiento de suelos, los autores (Riaz et al. 2017) llevaron a cabo un estudio de incubación para investigar los efectos del biocarbón derivado de la mazorca de maíz con y sin los residuos de la mazorca de maíz, como materia orgánica añadida (AOM), sobre carbón (c) y mineralización de nitrógeno(N) en un suelo alcalino deficiente en carbón orgánico, en este estudio se utilizó biochar producido a partir de mazorcas de maíz por pirolizar a 400 ° C y consistió en cuatro tratamientos :suelo de control no modificado, suelo + 2% de biocarbón, suelo + 2% de residuo de mazorca de maíz y suelo + 1% de residuo de mazorca de maíz + 1% de biochar, también se realizó la mineralización de carbón (c) del suelo se cuantifico midiendo la respiración del suelo periódicamente durante todo el experimento en un periodo de incubación de 54 días, los resultados de este estudio concluyen que el biocarbón podría disminuir la mineralización de carbono (C), además tienen el potencial de reducir la tasa de lixiviación de nitrógeno del suelo y la emisión de óxido de nitrógeno (N_2O) y sorción de nitrógeno (N) en biocarbón.

En el proceso de enriquecimiento de suelos. Los autores (Deenik and Cooney 2016) realizaron 3 experimentos de invernadero a corto plazo con mazorca de maíz y biochar de lodos de depuradora para evaluar el efecto sobre las propiedades del suelo y crecimiento de plantas en un oxisol infértil. Estos experimentos arrojaron que ambos biochares (mazorca de maíz y lodos de depuradora) mostraron mejoras significativas en el crecimiento de los cultivos en combinación con fertilizante en experimentos de maceta a corto plazo. Además, los beneficios del biochar de mazorca de maíz en los siguientes 3 ciclos de cultivo fueron más a corto plazo en comparación con los beneficios del biochar de lodos de depuradora.

Además, el biochar puede ser utilizado para la remediación de suelos. Los autores (Tang et al. 2013) realizaron un proceso por descomposición térmica de la biomasa en

condiciones limitadas de oxígeno (Pirólisis) en rangos de temperatura menores a 700 °C, donde las características del biocarbón están influenciadas por la temperatura de preparación, también realizaron una activación técnica de vapor donde esta mejora la porosidad estructural y las propiedades de sorción y tratamientos como la oxidación del biocarbón por medio de oxidantes como K_2MnO_4 , H_2O_2 , aire y O_3 mejorando las capacidades de adsorción. A partir de estos procesos se ha demostrado que la aplicación de biochar en el suelo reduce la eficacia de pesticidas, mejora la productividad de los cultivos y remedia el medio ambiente contaminado.

Otro de los usos que se le puede dar al biochar es el tratamiento de aguas residuales. Los autores (Xiang et al. 2020) realizaron experimentos utilizando biochar como absorbente para eliminar metales tóxicos, contaminantes orgánicos y nutrientes de las aguas residuales industriales (colorantes, fabricación de baterías y lácteas), municipales, agrícolas y aguas pluviales. Dentro de los experimentos que se llevaron a cabo fue la mezcla de biochar con quitosano que ese utilizó para la absorción de metales pesados en aguas residuales industriales. De los experimentos realizados concluyeron que el biocarbón para eliminar los contaminantes de aguas residuales tiene un gran potencial y esto ha sido demostrado en laboratorios, pero aún hace falta aumentar la aplicación de tecnologías y estudios adicionales para mejorar la capacidad de absorción del biochar con un bajo costo y una alta eficiencia.

Se ha demostrado que el biochar tiene una amplia aplicabilidad, tanto como material absorbente para eliminación de compuestos contaminantes como bioinsumos para el enriquecimiento de suelos, además de usos energéticos. Estas características son potencializadas por las propiedades físicas propias del biochar tales como el área superficial (BET), estructura porosa(ϵ), contenido de carbono orgánico(C/H) y alcalinidad (IA).

3. Materiales y métodos

En esta sección se describen tres etapas. En la primera etapa se determina la distribución inicial de poros de un biochar bajo distintas condiciones de gasificación en un reactor comercial. Dentro de las características de clasificación encuentra la adición de vapor, la adición de la adición de catalizador y la adición conjunta de vapor y catalizador teniendo como referencia una condición base. En esta primera etapa se busca caracterizar el efecto de la gasificación con vapor en la estructura porosa permitiendo generar biochar con distintas condiciones texturales iniciales

En la segunda etapa se determina la cinética intrínseca de la gasificación de biochar CO_2 y Vapor partiendo de 2 tipos de biochar con diferentes distribuciones de volumen de poro provenientes de la caracterización en la primera etapa. Las muestras seleccionadas serán analizadas mediante termogravimetría con adición de vapor CO_2 .

En la tercera etapa se determina los cambios de evolución estructural en función de la conversión de biochar mediante gasificación con CO_2 en un horno tubular horizontal. Estas caracterizaciones permitirán encontrar funciones de variación de volumen de micro y meso poro en términos de la conversión. De esta manera los modelos cinéticos desarrollados en el segundo objetivo podrán tener una mayor precisión al ajustar temporalmente la función de distribución de porosidad.

3.1. Método Objetivo 1: Caracterizar la distribución inicial de poros

3.1.1. Materias primas

Se emplea tusa de maíz proveniente del proceso de desgranado, sin realización de pretratamiento y un contenido de humedad promedio de 20% (%w), los tamaños de biomasa presentaron diámetros de $24 \pm 2 \text{ mm}$ y longitudes de $66 \pm 14 \text{ mm}$. Se realiza la caracterización elemental y próxima mediante las normas mostradas en Tabla 1: Ensayos y normas. Tabla 1.

<p>PÁGINA 24 DE 61 El contenido de este documento es de propiedad y de uso exclusivo de la Universidad Pontificia Bolivariana Aprobación: 28-09-2018</p>	<p>VERSIÓN:1 CÓDIGO: DA- TMO-F351</p>
--	---

Tabla 1: Ensayos y normas.

Ensayo	Norma
H: Humedad	ASTM D3173
VM: material volátil	ISO 562
FC: carbono fijo.	ASTM D3174
A: ASH (Porcentaje de ceniza)	ASTM D3172
HHV(MJ/Kg) Poder calorífico superior	ASTM D5865
LHV(MJ/Kg) Poder calorífico inferior	HHV-hfg(M+9H)
Carbón; Hidrogeno; nitrógeno; Azufre; Oxigeno	ASTM D5373

3.1.2. Proceso de gasificación en reactor WGB30

Las pruebas se llevan a cabo en un reactor de gasificación tipo downdraft WBG-30 Ankur Scientific Energy Technologies Pvt. En la Figura 3 se muestra el esquema de gasificación y de depuración del gas de síntesis que incluye ciclón para material sólido (a). lavado húmedo de gases mediante Scrubber (b) y filtro de partículas (c). Un cromatógrafo de gases marca SIGMA modelo 606 con detector TCD (d) es usado para la cuantificar la composición de los gases con una metodología de calibración con estándar interno.

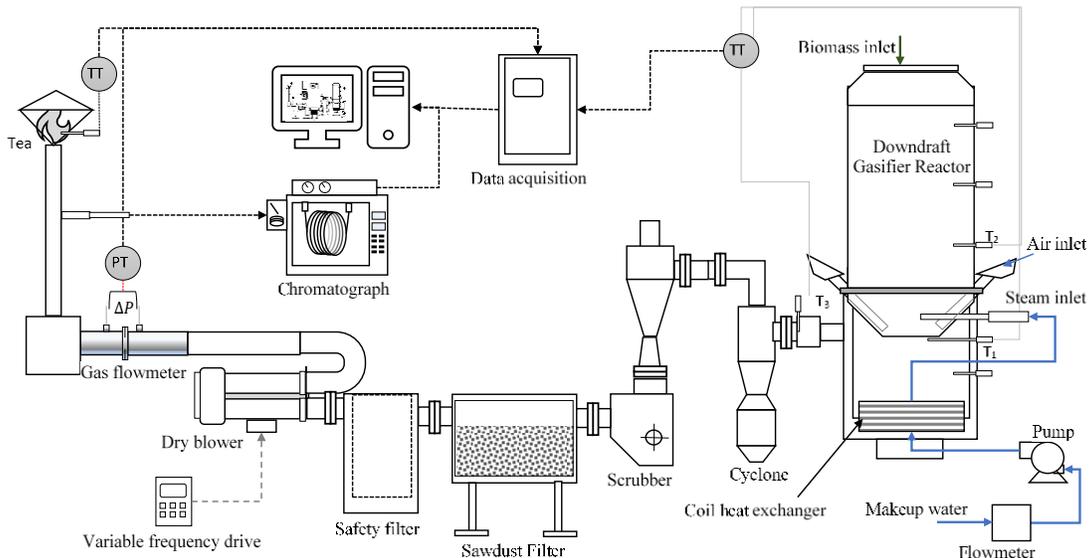


Figura 3 Esquema de gasificación y de depuración del gas de síntesis. (Gómez et al. 2019)

3.1.3. Recolección de muestras

La recolección de la muestra es similar en el proceso para caracterizar la distribución del tamaño de poros bajo condiciones de pirólisis, solo que en este caso se tomarán las muestras de un proceso de gasificación con vapor adicional, la muestra se vierte en una bolsa plástica hermética para que no entre en contacto con la humedad del ambiente o factores que modifiquen la muestra.

Con la recolección de la muestra y de acuerdo con el objetivo de caracterizar la distribución del tamaño de poros. Se realiza un secado en el horno a una temperatura máxima de 100 °C y con un tiempo de duración de 12 horas para eliminar cualquier humedad que haya obtenido, posteriormente se procede a realizar un proceso de tamizado. Con el que se busca clasificar formaciones sinterizadas con diferentes tamaños y así poder homogenizar un tamaño de partícula. En la

Tabla 2 se muestra el catálogo de tamices que se utilizaron, de acuerdo con cada tamaño se toma el peso como un dato para mayor exactitud. Este proceso permite tener más idea acerca del resultado del proceso de gasificación y cual es más conveniente para procesar la tusa de maíz. Se tomaron 6 muestras de dicho proceso los cuales se ingresan a una tabla y se organizan de tal manera que permita por medio de una gráfica observar en donde hay mayor cantidad de formaciones rocosas y que porcentaje equivale de la muestra total. La Figura 4 muestra los equipos y procesos usados en esta etapa.



(a) (b) (c)

Figura 4. Tamizadora (a), recolección de biochar (b), Muestras empacadas (c)

Tabla 2: Tamaño de tamices

Tamiz	mm
$\frac{3}{4}$	19,05
$\frac{1}{2}$	12,5
3/8	9,51
N° 4	4,75
N° 8	2
N° 10	0,85
N° 20	0,425
N° 40	0,85
N° 80	0,18
N° 100	0,149
Fondo	<<a 0,075

3.1.4. Análisis de la distribución de volumen de poro

La distribución de volumen de poros y el área superficial BET y la distribución del tamaño de poro de los materiales se estimaron a partir de las isotermas de absorción de nitrógeno a -196 °C empleando un equipo de sorción gaseoso marca NOVA 3000 (ver **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**). El modelo LNLDFT para poros cilíndricos de carbono y/o sílice se implementó para el análisis de la PSD de distribución del tamaño de poro. Se aplicó el modelo Dubinin-Radushlevich (DR) para determinar el volumen de microporos W_0 (N_2) (0-2nm). El volumen de nitrógeno adsorbido a una presión relativa de 0,95 se utilizó para determinar el volumen de mesoporos - V_{meso} (2-50 nm) siguiendo la regla de Gurvitch como se describe en estudios anteriores (Camargo-Trillos, Chejne, and Alean 2019; Chejne et al. 2015).



Figura 5 Equipo Nova 3000

Sus rangos de mediciones son:

- ✓ Área superficial = $0,01 \text{ m}^2/\text{g}$ sin límite superior conocido.
- ✓ Área de tamaño de poros = $0,35$ a 500 nm ($3,5$ a 5000 \AA).
- ✓ Volumen mínimo de poro = $2.2 \times 10^{-6} \text{ ml/g}$.
- ✓ Rangos de temperatura = ambiente; $- 450 \text{ }^\circ\text{C}$, intervalos de $1 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.2. Método Objetivo 2: Determinar la reactividad intrínseca desde la estructura inicial de poro

En esta etapa se obtiene dos muestras de biochar con diferentes propiedades texturales. El biocarbón se obtuvo por gasificación en un reactor autotérmico de tiro descendente con una capacidad de procesamiento de hasta 60 kg/h de biomasa (WBG-60 de Ankur Scientific). Se obtuvieron dos tipos de biocarbón con diferencias en la estructura inicial de los poros. El biocarbón A1 y el biocarbón A2; el biocarbón A1 procede de un proceso de

gasificación a una temperatura máxima de garganta de 910°C, y una relación de equivalencia (E.R.) de $0,28 \pm 0,2$, el biocarbón A2 se generó con un proceso de gasificación a 910°C y adición de vapor autotérmico a una relación vapor/biomasa de 0,16(p/p). Se tomaron 2 kg de biocarbón del colector de carbón. Las muestras se secaron en un horno eléctrico a 120 °C durante 24 horas y se molieron en un molino de bolas, controlando la velocidad a 50 RPM durante 5 minutos. Las muestras se tamizaron mecánicamente utilizando una malla #100 (<149 um), tamaño de partícula seleccionado para generar efectos difusivos.

Las muestras de biochar previamente caracterizadas A1 y A2. se sometieron a una termogravimetría en medio de CO₂ y vapor empleando muestras de 20ug a temperaturas de 850°C, 900°C y 950°C alcanzadas con una tasa de calentamiento de 30°C/min. Estas pruebas fueron realizadas en el laboratorio de carbones de la Universidad Nacional de Colombia.

En este punto se analiza la reactividad aparente mediante el análisis directo desde la termogravimetría, posteriormente se emplean un modelo matemático que permita extraer la reactividad intrínseca a partir de ajustes de parámetros.

3.2.1. Determinación de la cinética aparente

La conversión de la gasificación isotérmica es normalizada usando la Eq (2) y asumiendo que el char inicia desde una masa inicial m_o libre de humedad y cenizas.

$$x(t) = \left(\frac{m_o - m(t)}{m_o} \right) \quad (2)$$

m_o y $m(t)$ son las masas de las muestras usadas para termogravimetría en el tiempo inicial ($t=0$) y el tiempo t respectivamente. La tasa de reacción aparente para una determinada conversión $x(t)$ es medida mediante el cambio temporal de la conversión $x(t)$ como:

$$R(x) = \frac{\partial x(t)}{\partial t} \quad (3)$$

La función de la tasa de reacción aparente es expresada en función de la energía de activación E_A y factor preexponencial A_A aparente mostrada en la (4). Estos parámetros se determinan computando la pendiente e intercepto un diagrama de Arrhenius para gasificación con CO_2 y Vapor a 850° , 900°C y 950°C .

$$R(x) = A_0(x) \exp\left(-\frac{E_A(x)}{RT}\right) C_j \quad (4)$$

3.2.2. Determinación de la cinética intrínseca

La evolución temporal de la conversión $x(t)$ obtenida mediante TGA es una función de la reactividad intrínseca heterogénea \mathfrak{R}_{int} expresada en $\text{g/m}^2\text{s}$, la concentración de reactante C_i (mol/m^3) y la evolución de área s_i (m^2/g) para cada radio de poro i -ésimo Eq (5).

$$x(t) = \frac{\mathfrak{R}_{int} M_C}{\rho_c} \int \sum_{i=1}^n s_i(t) C_i(t) dt \quad (5)$$

El modelo matemático usado en el presente trabajo permite determinar la evolución del área específica, teniendo en cuenta los cambios temporales del área superficial $s_i(t)$ y las concentraciones de reactante $C_i(t)$ para cada radio de poro. De tal modo que los valores de la reactividad intrínseca \mathfrak{R}_{int} sean ajustados a una función de conversión $x(t)$ obtenidas experimentalmente. Esta reactividad intrínseca se expresa en función de parámetros

cinéticos como energía de activación E (kJ/mol) y el factor de preexponencial intrínseco A_0 (m^2/g), empleando arreglo de Arrhenius como se muestra en la Eq (6).

$$\mathfrak{R}_{int} = A_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (6)$$

Para estimar las concentraciones de reactantes $C_i(t)$ que participan en la disponibilidad de área para cada poro $s_i(t)$, se emplea el concepto de efectividad mostrado en la Eq (7)

$$C_i(t) = \eta_i C_{BC}(r) \quad (7)$$

$C_{BC}(r)$ es la concentración de reactante en la condición de frontera. Para el presente trabajo se asume una concentración saturada de CO_2 como condición de frontera.

En condiciones de estado estacionario, es posible derivar una solución para definir la efectividad η_i de la reacción en términos del módulo de thiele a nivel de poro (Ver (8)). Esta se define como la tasa real de conversión en un poro i dividida por la tasa teórica si no hubiera limitaciones difusivas (Gibilario 1970).

$$\eta_i = \frac{\tanh(\Phi_i)}{\Phi_i} \quad (8)$$

Para computar la participación de cada poro en la reacción se emplea el concepto del módulo de thiele en la escala de poros desarrollado por Gavalas (Gavals 1980). El módulo de thiele Φ_i a nivel de poros mostrado en la Eq(9) evalúa los efectos de la difusión y la velocidad de la k -ésima reacción en la penetración de reactante sobre el área de cada poro

$$\Phi_{i,k} = \frac{L_i}{2} \sqrt{\frac{2v_{c,k} \mathfrak{R}_{int,k} S_i C_{BC}}{r_i D_{e,i,j}}} \quad (9)$$

La longitud característica para la difusión en la escala porosa L_i (m) se estima a partir de la longitud de poro empleando el método de thiele capilar desarrollado por Gavalas (Gavals 1980). La Eq (10) se describe la estimación de L_i asumiendo que la distribución de poros presenta intersecciones aleatorias entre poros partiendo de una estructura jerárquica.

$$L_i = \left(\sum_{s=i+1}^n \frac{\pi l_{0,i+1} (r_i + r_{i+1})}{2} \right)^{-1} \quad (10)$$

Donde $l_{0,i}$ es la longitud de poro por unidad de volumen para cubrir la porosidad de cada radio de poro r_i Ver Eq (11)

$$l_{0,i} = \frac{\varepsilon_i}{\pi r_i^2} \quad (11)$$

La longitud difusiva L_i tiene sentido físico. En la media que aumenta la longitud de poros $l_{0,i}$, la probabilidad de intersecciones radiales entre ellas también incrementa por lo cual la longitud de difusión se hace más pequeña. L_i representa la distancia en la que la concentración de reactivos presente en la condición de frontera se consume al penetrar por el i-ésimo poro. En este sentido las bajas porosidades con radios pequeños tienen mayores longitudes de difusión, que a su vez aumenta el módulo de Thiele y disminuye la efectividad para un tamaño de poro específico.

La difusión efectiva $D_{e,i,j}$ de reactante j-ésimo se describe en la Eq (12) para cada radio de poro i-esimo conjugando la difusividad libre $D_{o,i}$ y la difusión Knudsen indicadas en las Eq (12) y (13) respectivamente.

$$D_{e,i,j} = \varepsilon_i^2 \left(\frac{1}{D_{kn,i,j}} + \frac{1}{D_{o,j}} \right)^{-1} \quad (12)$$

$$D_{o,j} = \frac{10^{-7} T^{1.75} \left(\frac{1}{M_j} + \frac{1}{M_{CO}} \right)^{1/2}}{P (V_j^{1/3} + V_{CO}^{1/3})^2} \quad (13)$$

$$D_{Kn,i,j} = \frac{2 r_{i,j}}{3} \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M_j}} \quad (14)$$

Donde: R es la constante universal de gases, M_j masa molecular del reactante j, M_{CO} masa molecular del CO, V_j es el volumen atómico del reactante j, V_{CO} volumen atómico del CO, P es la presión termodinámica del proceso tomada como 100kPa para este trabajo y T es la temperatura de la gasificación.

La tasa de cambio de la función de distribución de porosidad se muestra en la Eq.(15), se expresa en términos de la efectividad $\eta_{i,j}$ y el aporte individual de área S_i mostrada en la Eq (16) para cada porosidad ε_i . M_c es la masa molecular del carbón, y $\mathfrak{R}_{int,j}$ es la reactividad intrínseca superficial definida como la tasa de reacción heterogénea por unidad de área para las j-esimo agente gasificante mostrada en las Eq (17) y (18).

$$\frac{d\varepsilon_i}{dt} = \left(\frac{1 - \varepsilon_{tot}}{\rho_c} \right) M_c \mathfrak{R}_{int,k} S_i \eta_{i,j} v_{c,i} \quad (15)$$

$$S_i = \frac{2\varepsilon_i}{r_i} \quad (16)$$



Para tener en cuenta la evolución de la porosidad se emplea una función estadística de distribución de porosidades basados en RPM (Gavals 1980). Dado que la probabilidad de cobertura de poros de distintos diámetros es independiente, es posible escribir una expresión que determine la porosidad individual que corresponde al poro i-ésimo mediante (ver Eq (19)).

$$\varepsilon_i(t) = [1 - \exp(-\pi l_{0,i} r_i^2)] \exp\left(-\pi \sum_{s=i+1}^n l_{0,s} r_s^2\right) \quad (19)$$

Finalmente se emplea un balance poblacional para la distribución de porosidad ε_i dada por la ecuación:

$$\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial r_p} \left(\frac{dr_{p,i}}{dt} \varepsilon_i \right) \quad (20)$$

Donde dr/dt se calcula a partir de la ecuación(20)

$$\frac{dr_i}{dt} = \frac{1}{\pi l_0 r_i} \frac{d\varepsilon_i}{dt} \quad (21)$$

El sistema de ecuaciones (20) son programadas en el software Simulink – Matlab. La solución describe el comportamiento del cambio estructural, difusión y reactividad. ODE45 se empleó para resolver las ecuaciones diferenciales temporales.

3.3. Método Objetivo 3: Correlación de la evolución de la estructura porosa

Para llevar a cabo el proceso de gasificación controlada por medio del horno tubular se realizaron diferentes etapas, como primera etapa se recolectan 3 muestras de biochar de 100g las cuales debieron ser previamente tamizadas con malla #100, y posteriormente ser debidamente empaquetadas en bolsas herméticas, cada muestra es utilizada para los distintos rangos de temperatura, los cuales son 850 °C, 900 °C y 950 °C con un horno precalentado a 500 °C. Se precalentará el horno con Nitrógeno y posteriormente se introducirá para cada rango de temperatura CO₂, el cual será el agente gasificante. Antes de iniciar con la gasificación, se procedió a realizar un lecho empacado (ver Figura 6) el cual será utilizado para depositar las muestras de biochar de manera compacta y así tener una concentración homogénea en toda la muestra.

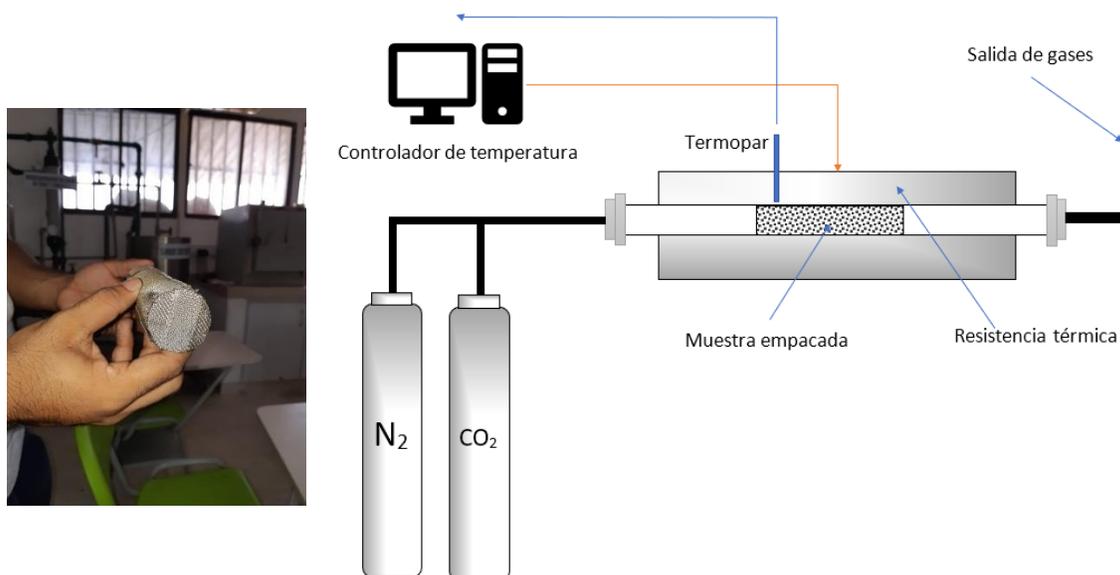


Figura 6. Montaje lecho empacado.

La segunda etapa es la preparación del horno tubular, se realizaron diferentes programaciones en donde se asignan los tiempos para cada temperatura de gasificación, se debe tener en cuenta que el horno debe estar precalentado a una temperatura de 500 °C con Nitrógeno, después de alcanzar la temperatura de precalentamiento se introduce CO₂ como agente gasificante, dicho esto se programa el horno para que alcance la temperatura de 850 °C en 1 hora y 30 minutos y mantenga dicha temperatura durante 50 minutos, en cada proceso se debe esperar que el horno vuelva iniciar a 500 °C y cambiar la muestra, para los 900 °C se programó para que llegara en 1 hora y mantenga la temperatura 30 minutos y por ultimo a 950 °C se programó para que llegara en 1 hora y mantenga la temperatura 20 minutos.

Temperatura (°C)	Tiempo (Minutos)	Tiempo de sostenimiento (Minutos)
850	90	50
900	60	30
950	60	20

Temperatura (°C)	Tiempo (Minutos)	Tiempo de sostenimiento (Minutos)	Muestra	Agente gasificante	Tiempo de obtención (Minutos)
			B1	CO ₂	17
850	90	50	B2	CO ₂	17
			B3	CO ₂	17
			B1	CO ₂	10
900	60	30	B2	CO ₂	10
			B3	CO ₂	10
			B1	CO ₂	7
950	60	20	B2	CO ₂	7
			B3	CO ₂	7

Para cada rango de temperatura se obtendrán 3 muestras en distintos tiempos, los tiempos establecidos para cada temperatura son los siguientes; a 850 °C se tomarán 3 muestras cada 17 minutos, a 900 °C se tomarán 3 muestras cada 10 minutos y a 950 °C se tomarán 3 muestras cada 7 minutos, cada muestra resultante será echada en capsulas de porcelana en donde serán ahogadas con agua para evitar que sigan reaccionando. Al obtener las 9 muestras se llevan a un proceso de secado en la mufla para eliminar el exceso de humedad y para que las muestras estén listas para sus análisis correspondientes. La Figura 7 muestra los gases utilizados, el equipo de gasificación y el montaje final.

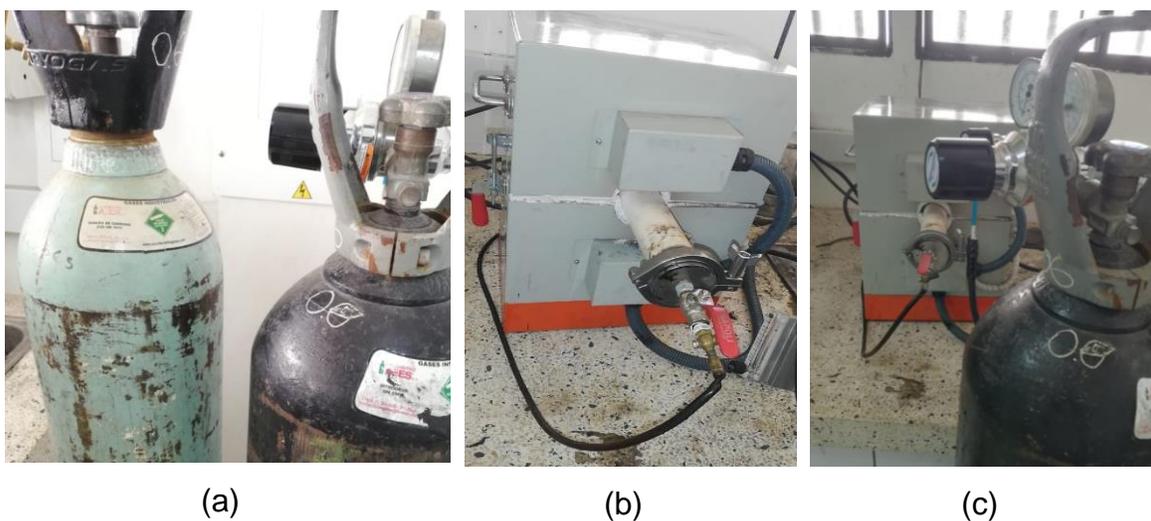


Figura 7 Gases (CO₂ y N) (a), Horno tubular (b), Montaje (Horno tubular más gas) (c).

4. Resultados.

4.1. Análisis de materias primas y distribución inicial de poros

A las muestras se les realizó su respectiva preparación. Se molieron en un mortero, se pusieron a secar en un horno durante 4 horas, seguido de la preparación se llevaron las muestras al porosímetro. El cual es un equipo de sorción donde cada muestra tardó de 5 a 12 horas en el cual se analizaron y de este se obtuvieron los resultados de área superficial. La distribución de poro con los que se construyó las gráficas de distribución de poro y de las cuales se sacó la información final.

En la Tabla 3 se observan los resultados de los análisis realizados a las muestras obtenidas de los diferentes tratamientos, de esto se puede analizar que la muestra que dio mayor área es la muestra M1, donde se obtiene una mejor nanoestructura debido a su área superficial.

Tabla 3 Resultados de análisis. Muestras de gasificación en reactor comercial.

Muestra	Tratamiento de gasificación en reactor comercial	Volumen microporo (cm^3/g)	Área Superficial (m^2/g)	Volumen mesoporo (cm^3/g)	Área Microporo (m^2/g)	% Ceniza
m1	Catalizador + Vapor	0,053	134,152	0,033	134,152	35,22
m2	Biochar +vapor	0,026	73,240	0,019	73,244	42,87
m3	Biochar	0,052	112,705	0,010	145,162	49,45
m4	Biochar + vapor	0,053	117,575	0,009	148,165	42,89
m5	Solo catalizador	0,047	109,861	0,021	131,322	34,29
m6	Biochar + vapor	0,042	94,730	0,010	117,409	39,81

La gasificación de tusa de maíz genera biochar con área superficial de $107 \pm 20 m^2/g$ no hay diferencia significativa entre los distintos tratamientos posiblemente asociados a la no heterogeneidad de la biomasa y variabilidad en la propiedad del biochar a la salida. Estos efectos se deben a que la escala del reactor no permite condiciones controladas de tamaño de partícula, tasas de calentamiento y temperatura.

Ahora bien, en la Figura 8 se comparan las diferentes áreas de cada una de las muestras obtenidas, observando gráficamente que la muestra con mayor área es la m1(Catalizador + Vapor) y la que cuenta con menor área es la m2 (biochar +vapor).

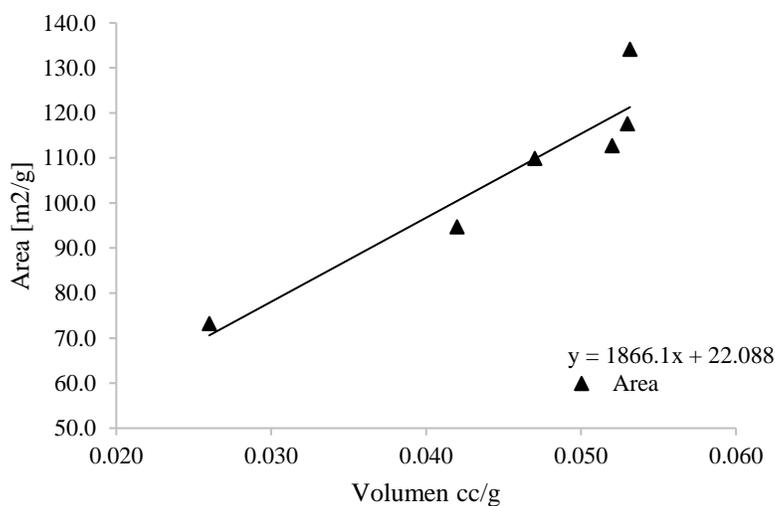


Figura 8 Área vs Volumen microporos.

Igualmente, en la Figura 9 se observa el comportamiento del área con respecto al volumen de mesoporos, se evidencia en la línea de tendencia que el comportamiento no es estable en comparación con la Figura 8, donde el aporte que se obtiene de este volumen con respecto al área no es óptimo.

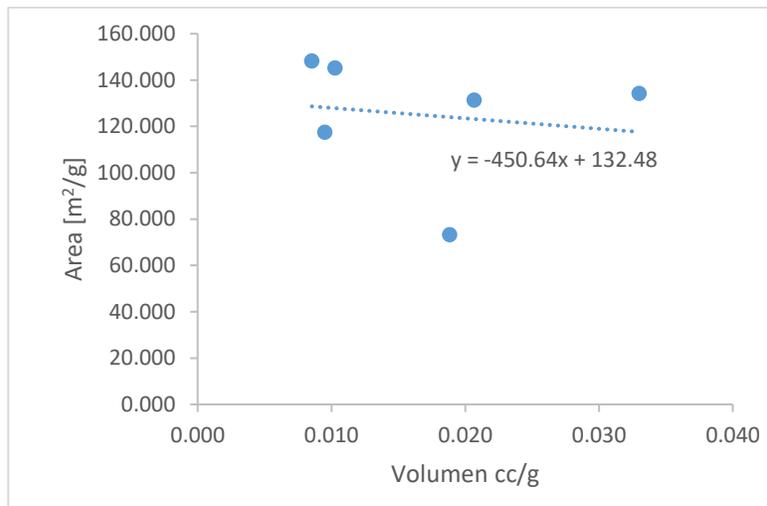


Figura 9 Área vs Volumen mesoporos.

No obstante, en la Figura 10 se obtiene la distribución de cada una de las muestras obtenidas con respecto al diámetro de poro, se conoce que un microporo se encuentra en los rangos menores a 2 nm, por lo tanto, se observa que dentro de ese rango la muestra que más tiene microporos es la m1 y así comprobar la teoría donde se tiene que a mayor cantidad de microporos el área es mayor, también se evidencia que la muestra con menor cantidad de microporos es la m2 y por lo tanto tiene menor área.

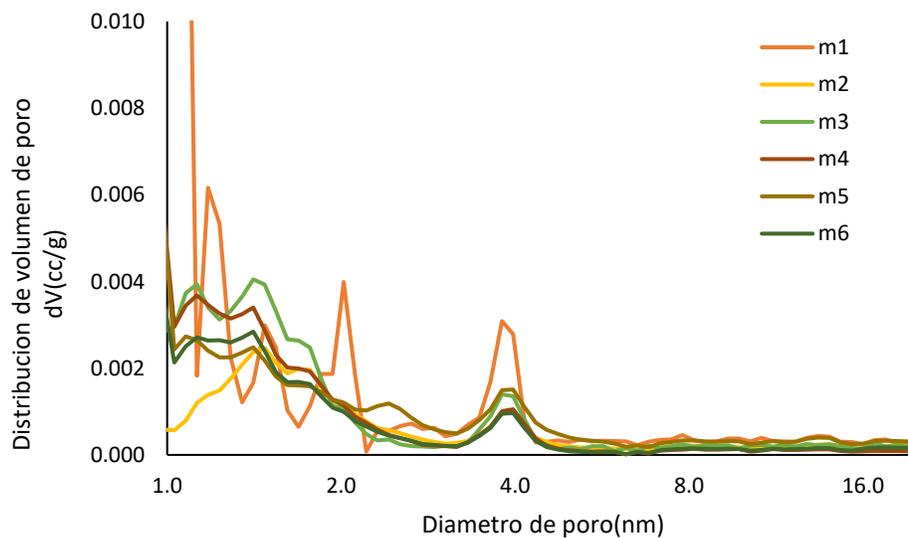


Figura 10 Distribución de volumen de poro vs Diámetro de poro

Con base a los análisis realizados se concluye que la muestra m1 obtiene un aumento del 45.55 % con respecto a la muestra m2 donde no hay presencia del catalizador, por ende, el catalizador es un factor importante a la hora de obtener una mejor nanoestructura y así un mejor aprovechamiento del biochar.

La caracterización elemental y próxima de la biomasa cruda se muestran en la Tabla 4, el contenido de cenizas y propiedades texturales del biochar se muestran en la Tabla 5. La relación H/C del biochar generado en la gasificación de tusa de maíz es menor a 0.7 clasificando este producto como como biochar según certificación internacionales (Ronsse 2016). El biochar A₂ presento un mayor 96% mayor volumen de mesoporos y 66% más volumen de macroporos con respecto al biochar A₁ posiblemente provocadas por una mayor presencia de vapor en el proceso de gasificación a pesar del mayor grado de conversión inicial de tiene el biochar A₁ según el porcentaje de cenizas. La menor diferencia entre los dos tipos de biochar se encontró en el volumen de microporos sin embargo el biochar A₁ muestra un pico más alto en esta zona, lo cual es un comportamiento característico aportado por la reacción del carbono con CO₂ generando un mayor crecimiento de la longitud de poros (Maya et al. 2020).

Tabla 4. Análisis próximo y elemental de la tusa de maíz.

Análisis próximo		Análisis ultimo	
M: Humedad (%)	10.52	C: Carbono	39.95
VM: Material Volátil (%)	65.23	H: Hidrógeno	4.97
FC: Carbón Fijo (%)	16.54	N: Nitrógeno	0.6
A: ASH (Porcentaje de ceniza) (%)	7.71	S: Sulfuro	0.09
LHV (MJ/kg)	16.5	O: Oxígeno	45.77

Tabla 5. Análisis ultimo y ASH de la caracterización del biochar

Elemento	Biochar		Parámetro de estructura	Biochar	
	A ₁	A ₂		A ₁	A ₂
C: Carbono	39.67	50.55	v-micro (cm ³ /g)	0,0235	0,0062
H: Hidrogeno	0.59	1.1	v-meso (cm ³ /g)	0,0114	0,0096
N: Nitrógeno	0.73	0.8	ε - micro	0,0366	0,01
O: Oxigeno	-	5.35	ε - meso	0,017	0,015
ASH	59.6	43.3	S _c (m ² /g)	54.09	22.14

La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** muestra la distribución de volumen de poro para ambas muestras de biochar. Para el biochar A₁, el área estructural de partícula fue de 56.0 m²/g con un aporte de área de microporos (0-2nm) de 40.8 m²/g, mesoporos (2-50nm) de 11.0 m²/g. Para el biochar A₂ el área estructural de partícula fue de 97.8 m²/g con un aporte de área de microporos (0-2nm) de 61.9 m²/g, mesoporos (2-50nm) de 35.4 m²/g. en ambos casos el área de macroporos fue inferior a 0.4 m²/g y el mayor aporte de área fue en rango de microporos.

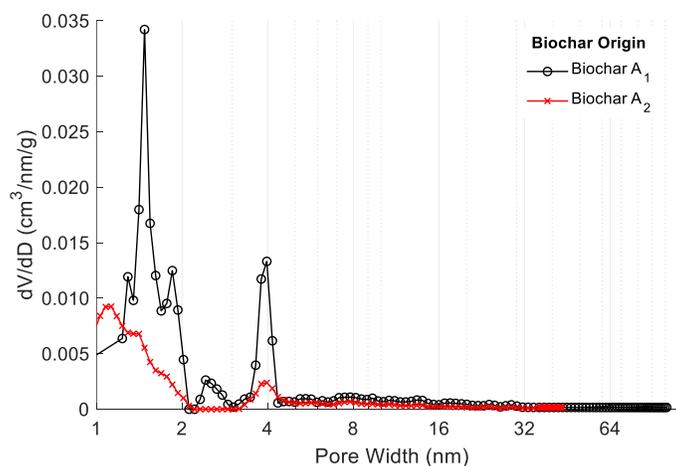


Figura 11. Distribución inicial del tamaño de los poros

4.2. TGA análisis de cinética aparente

El análisis TGA del Biochar mediante gasificación con CO_2 y vapor para el biochar A_1 y A_2 se muestra en la Figura 11. La gasificación del biochar A_1 a $850^\circ C$ mostró una conversión del 100% en aproximadamente 0,45 horas en presencia de CO_2 (Figura 11a) y 0,34 horas para el vapor (Figura 11b). A medida que la temperatura de gasificación aumenta a $950^\circ C$, la conversión completa se alcanza en 0.33 y 0.2 horas, en presencia del equipo de CO_2 y vapor, respectivamente. La gasificación del biochar A_2 a $850^\circ C$ mostró una conversión del 100% en 0,72 horas en presencia de CO_2 (Figura 11c), y 0,36 horas para el vapor (Figura 11d). Para una temperatura de $950^\circ C$, la conversión total para el equipo de CO_2 y vapor se alcanza a las 0,4 y 0,27 horas, respectivamente. A pesar de que ambos biochars se obtienen a partir de la misma biomasa, presentan diferentes tiempos de conversión en las mismas condiciones TGA. La diferencia en la textura inicial está influyendo significativamente en la velocidad de reacción aparente. Asimismo, estas diferencias son más no perceptibles a temperaturas más bajas, atribuyéndose a los efectos de la evolución estructural debido a la mayor difusión intrapartícula del reactivo.

La diferencia más significativa se encuentra en el tiempo total de conversión para la gasificación con CO_2 a $850^\circ C$. Para el biochar A_1 el tiempo de conversión es prácticamente la mitad que el del biochar A_2 . Esto podría atribuirse al área más grande del biochar A_1 , que permite que el CO_2 reaccione dentro de la partícula con un área activa más grande que el Biochar A_2 . Sin embargo, cuando se compara la gasificación a $950^\circ C$, no hay diferencia entre los tiempos de conversión totales. Así mismo, el biocarbón A_1 a $850^\circ C$ gasificado con CO_2 presenta una pendiente creciente hasta alcanzar una fracción de conversión de 0,3. Por otro lado, el biocarbón A_2 presenta un aumento de pendiente menos agresivo. En general, las diferencias en la cinética aparente son más notables a bajas temperaturas. Esto sugiere que las evoluciones texturales ocurren dentro de la estructura porosa causada por

la difusión intrapartícula de reactivos, mientras que, a altas temperaturas, la evolución interna puede no tener lugar debido al aumento de la velocidad de reacción en comparación con el transporte difusivo característico de un modelo de núcleos en contracción. En cuanto a la gasificación con el vapor, la cinética aparente no muestra una diferencia notable entre el biocarbón A₁ y el A₂. Esto se puede asociar porque el vapor reacciona de manera más efectiva en la región mesoporo, para la cual ambos tipos de Biocarbón muestran un volumen de poro similar con 0.0114 cm³/g para biochar A₁ y 0.0096 cm³/g para biochar A₂.

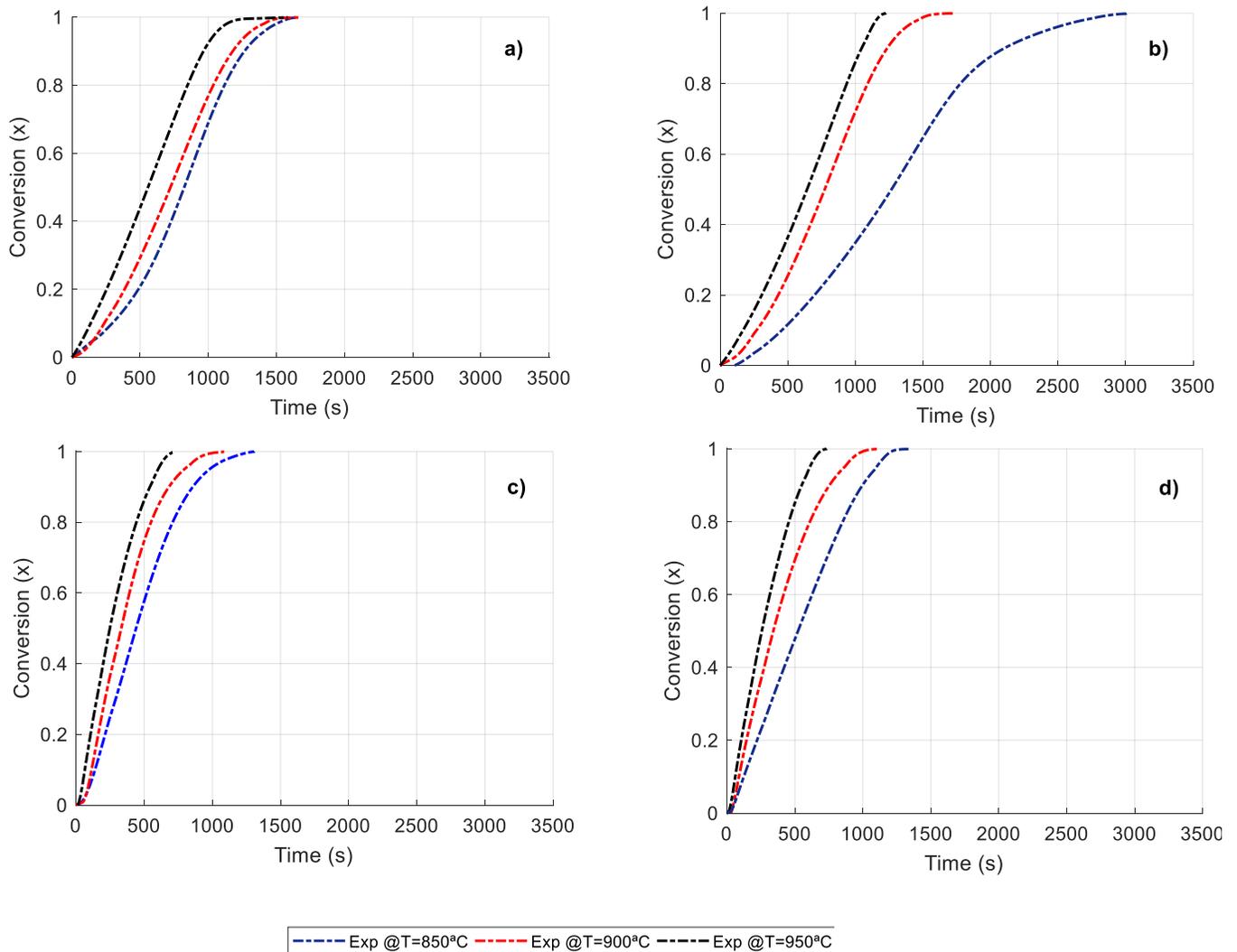


Figura 11: Conversión durante la gasificación: CO₂ – A₁ (a), H₂O – A₁ (b), CO₂ – A₂ (c), H₂O – A₂ (d)

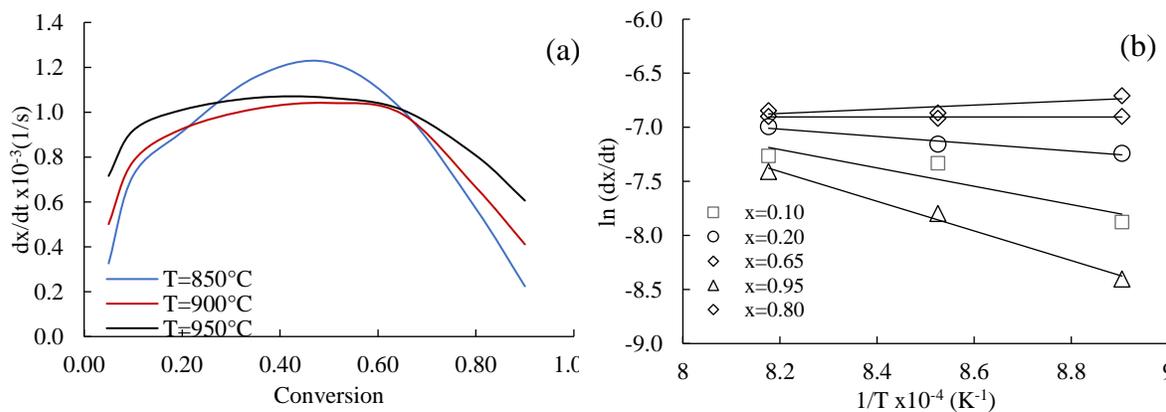
Figura 12 y Figura 13 muestran los derivados de la conversión y un diagrama de Arrhenius para la gasificación del biochar A₁ y A₂ respectivamente. Para gasificación de biochar A₁ con CO₂ a 850°C (Figura 12a), se observa un aumento en la tasa de conversión que incluso excede la tasa de conversión aparente a 950 ° C en un rango de conversión entre 0.4 y 0.6. Este aumento de la reactividad se puede atribuir a una apertura de porosidad, aumentando el área que participa en las reacciones y aumentando la velocidad de difusión al expandir la porosidad. Por otro lado, las tasas de conversión de biochar para gasificación a 900°C y 950°C se mantienen similares en rangos entre 0.4 y 0.7, este tipo de comportamiento es característico de los procesos de control difusivo. En este caso, la tasa de conversión aparente está limitada por la velocidad de transporte de los reactivos con temperaturas superiores a 900 ° C. La Figura 12b muestra la gráfica de Arrhenius para CO₂, es evidente un cambio en las energías de activación con respecto a la tasa de conversión. Esto sugiere que hay cambios entre el control cinético de 850 ° C con evolución estructural a control difusivo por encima de 900 ° C para el tamaño de partícula estudiado.

Con respecto a la tasa de conversión del biochar A₂ que se muestra en la Figura 13a, la gasificación de CO₂ muestra una velocidad de reacción creciente hasta alcanzar una conversión del 50%. Además, la velocidad de reacción para la gasificación a temperaturas de 900 ° C y 950 ° C es similar en una conversión que oscila entre 0,2 y 0,6. La gráfica de Arrhenius mostrada en la Figura 13b, describe pendientes más pronunciadas en comparación con el Biochar A₁, indicando así una mayor energía de activación aparente.

Figura 12c y Figura 12d muestran la tasa de conversión y el diagrama de Arrhenius para la gasificación al vapor del biocarbón A₁. Se observa que la velocidad de reacción máxima se alcanza para todas las temperaturas antes del 20% de conversión. Esto sugiere una alta reactividad al principio asociada con una mejor difusión de reactivos y CO₂ también. A

diferencia de las velocidades de reacción con CO_2 , la velocidad de reacción aumenta notablemente con la temperatura; esto indica que, aunque la gasificación con vapor es más rápida, la apertura de la estructura y la mayor difusividad del vapor permiten capturar mejor el proceso de control cinético en el rango de temperatura estudiado. Sin embargo, entre $900\text{ }^\circ\text{C}$ y $950\text{ }^\circ\text{C}$, hay tasas de conversión aparentes similares, lo que sugiere limitaciones difusivas. El diagrama de Arrhenius también muestra cambios en la energía de activación entre $850\text{ }^\circ\text{C}$ - $900\text{ }^\circ\text{C}$ y $900\text{ }^\circ\text{C}$ - $950\text{ }^\circ\text{C}$.

En cuanto a la gasificación del biocarbón A_2 con CO_2 , las relaciones de conversión están claramente diferenciadas con respecto a la temperatura (Figura 13a). A diferencia del biocarbón A_1 , puede haber menos limitaciones difusivas. Esto se asocia con el hecho de que el biocarbón A_2 inicialmente tiene un mayor volumen inicial de mesoporos y macroporos, lo que aumenta la tasa de transporte de reactivos. En consecuencia, el diagrama de Arrhenius muestra energías de activación con pendientes más homogéneas con respecto a $x(t)$ (Figura 13b). Al igual que el biochar A_1 , la gasificación al vapor del biochar A_2 muestra una velocidad de reacción aparente máxima antes de alcanzar una conversión de 0.2 (Figura 13c). Al mismo tiempo, el cambio en estas tasas es claro entre $900\text{ }^\circ\text{C}$ y $950\text{ }^\circ\text{C}$ con respecto al biocarbón A_1 . Una vez más, el efecto del mayor volumen de meso y macroporos puede estar afectando a la reactividad aparente, revelando energías de activación más homogéneas. (Figura 13d).



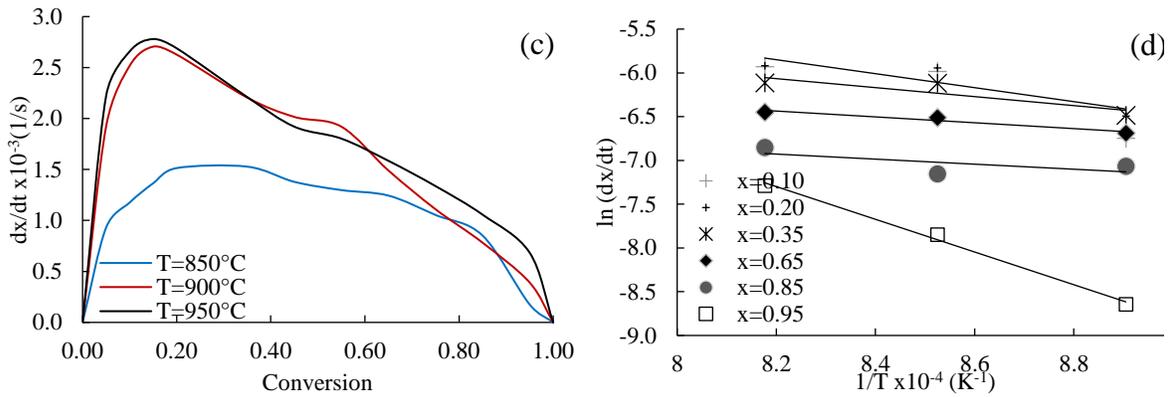
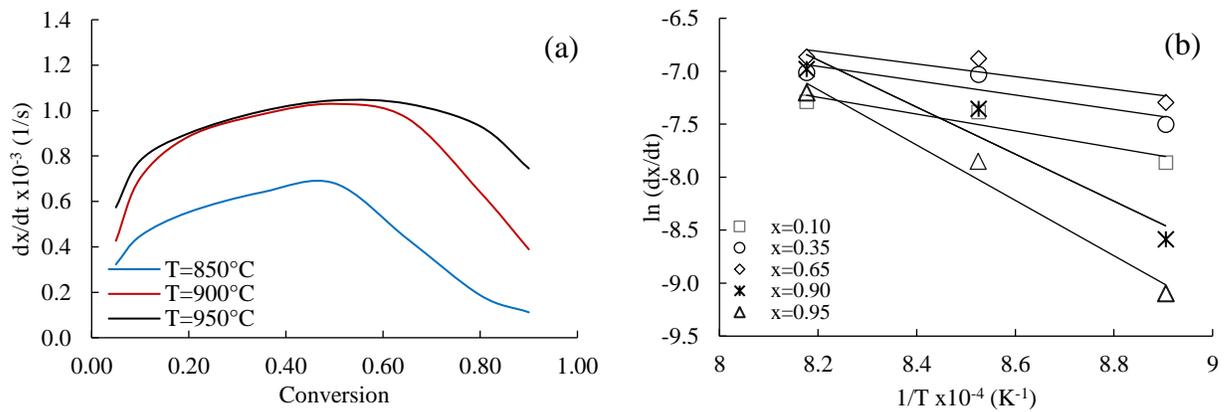


Figura 12 Reactividad isoconversional y diagrama de Arrhenius para char A₁. a), b) para el CO₂, c) y d) para el vapor



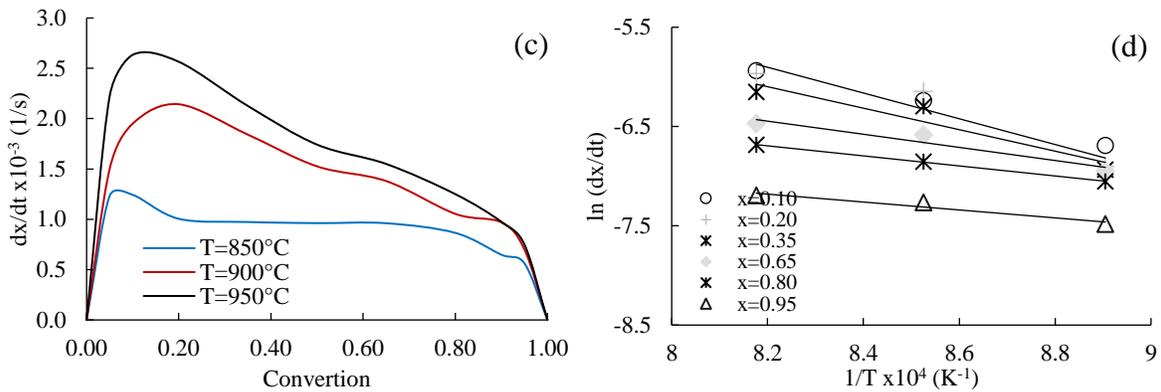


Figura 13 Reactividad isoconvencional y diagrama de Arrhenius para char A_2 . a), b) para el CO_2 , c) y d) para el vapor.

¡Error! No se encuentra el origen de la referencia. muestra el cambio en la energía de activación para la gasificación con CO_2 y vapor. Hay una diferencia bastante marcada entre los dos tipos de Biochar. La literatura muestra variaciones en la energía de activación entre 88-250 kJ/mol para el CO_2 (la mayoría entre 200-250 kJ/mol) y 143-237 kJ/mol para el vapor (la mayoría entre 200-250 kJ/mol). Según TGA, estos valores coinciden en algunas regiones con lo que se muestra en la literatura. La energía de activación para CO_2 corresponde a las reportadas en la literatura para rangos de conversión mayores a 0,75. Por otro lado, el vapor indica energías de activación para todas las conversiones por debajo de las mostradas en la literatura, siendo las conversiones entre 0.1-0.35 las más cercanas al rango mostrado en la literatura.

Durante la gasificación con CO_2 y vapor, tanto del biocarbón A_1 como del A_2 , la energía de activación aparente disminuye hasta alcanzar valores cercanos a una conversión de 0,7. Después de esto, el valor vuelve a crecer a un ritmo de cambio más rápido. Este mismo comportamiento fue evidenciado por los autores Meng et al. (Meng et al. 2019), que mostró que a partir de la conversión de 0.2, la energía de activación muestra un cierto grado de reducción hasta que la conversión alcanza 0.6. Después de esto, la energía de activación aumentó, específicamente en partículas grandes gobernadas por difusión intrapartícula. Los mismos autores demostraron que la porosidad aumentaba gradualmente con la conversión, que luego puede reflejarse como una disminución en la energía de activación.

Posteriormente, la reducción de la limitación de transferencia de masa conduce a un aumento en la energía de activación aparente. Por lo tanto, se puede considerar que existen correlaciones importantes entre la evolución de los parámetros cinéticos y el cambio en la estructura de los poros. Algunos otros autores también identificaron que la evolución de los parámetros cinéticos es una indicación de posibles cambios en la estructura del biochar. (Wu et al. 2005; Yip et al. 2011)

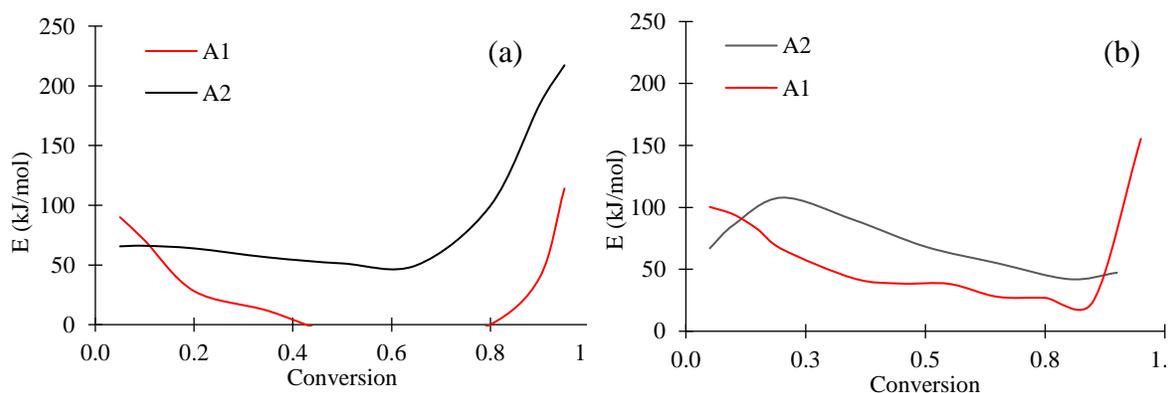


Figura 14 Energía de activación para cinética aparente vs. conversión de char. CO₂(a) y H₂O(b)

4.3. Cinética intrínseca.

Tabla 1 muestra los valores de ajuste para la cinética intrínseca heterogénea que mejor se ajusta a la R_{int} conversión experimental $x(t)$. **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** mostrar el modelo para el mejor ajustado en comparación con la conversión experimental por TGA. R_{int}

Biochar	Gasificante	Temperatura (°C)	R_{int} (kg/m ² s) x10 ⁻⁷
A1	CO2	850	1.95
		900	4.32
		950	11.85
	H2O	850	3.21
		900	5.50
		950	9.82
A2	CO2	850	2.05
		900	4.62
		950	13.21
	H2O	850	3.05
		900	6.25
		950	10.89

Tabla 1: Parámetro de ajuste para cinética heterogénea intrínseca

¡Error! No se encuentra el origen de la referencia. muestra la gráfica de Arrhenius para los datos obtenidos en la Tabla Tabla 1 La energía de activación y el factor pre-exponencial se obtienen con la pendiente de una línea de tendencia y el antilogaritmo de la intersección en el eje $\ln(R_{int})$. Estos valores se muestran en la Tabla **¡Error! La autoreferencia al marcador no es válida.** Es evidente que no existe mayor diferencia entre los parámetros cinéticos intrínsecos entre el biocarbón A₁ y A₂ en comparación con las diferencias mostradas en la cinética aparente obtenida por TGA mostrada en la Figura 15. Indicando que el modelo ha capturado tanto efectos debido a las limitaciones de difusión asociadas con el aumento de la temperatura (pendiente homogénea entre 850-900 y 900-950) como

debido a la estructura inicial del tipo de biochar (Biochar A₁ - A₂). Por otro lado, los valores de energía de activación derivados de la gasificación con CO₂ y vapor son comparables con los reportados en la literatura para este tipo de biochar.

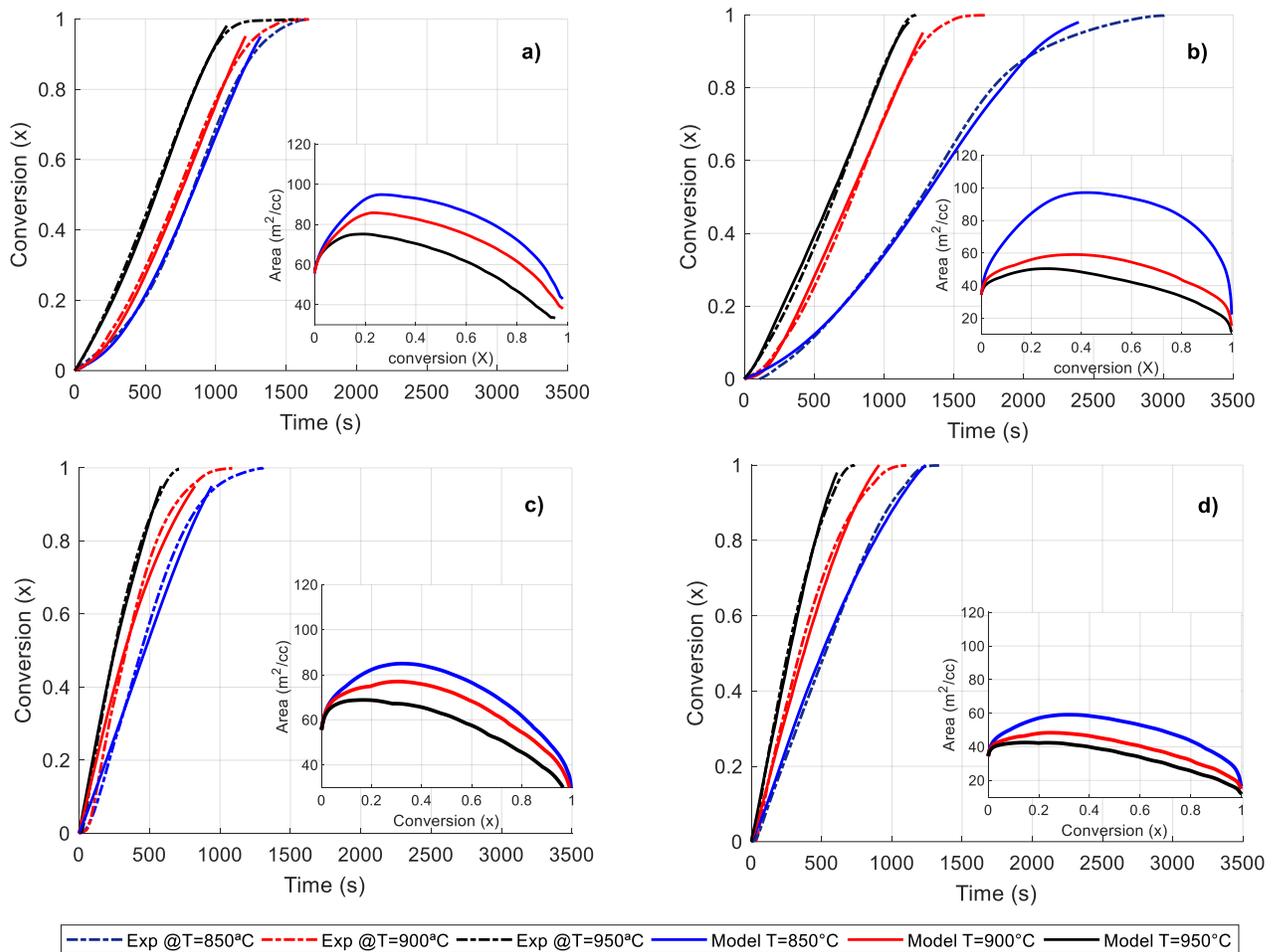


Figura 15 Ajuste del modelo de conversión de biocarbón. (a) A1-CO₂, (b) A2-CO₂, (c) A1-H₂O & (d) A2-H₂O

Para la gasificación de caracteres con CO₂ a 850 °C, el área teórica total se desarrolla de 34 m²/cc a 100 m²/cc con una conversión de x = 0,4. Mientras que, a 950 °C el área alcanzó un valor máximo de 60 m²/ cc a una conversión de x = 0.37. Este comportamiento es similar al mostrado por Maya et al., en el que la gasificación en presencia de CO₂ bajo gradiente

intrapartícula mostró un menor desarrollo de área en conversiones cercanas a $x = 0.4$, mientras que la gasificación con CO_2 bajo control químico mostró un mayor desarrollo del área máxima en conversión sobre $x = 0.5$.

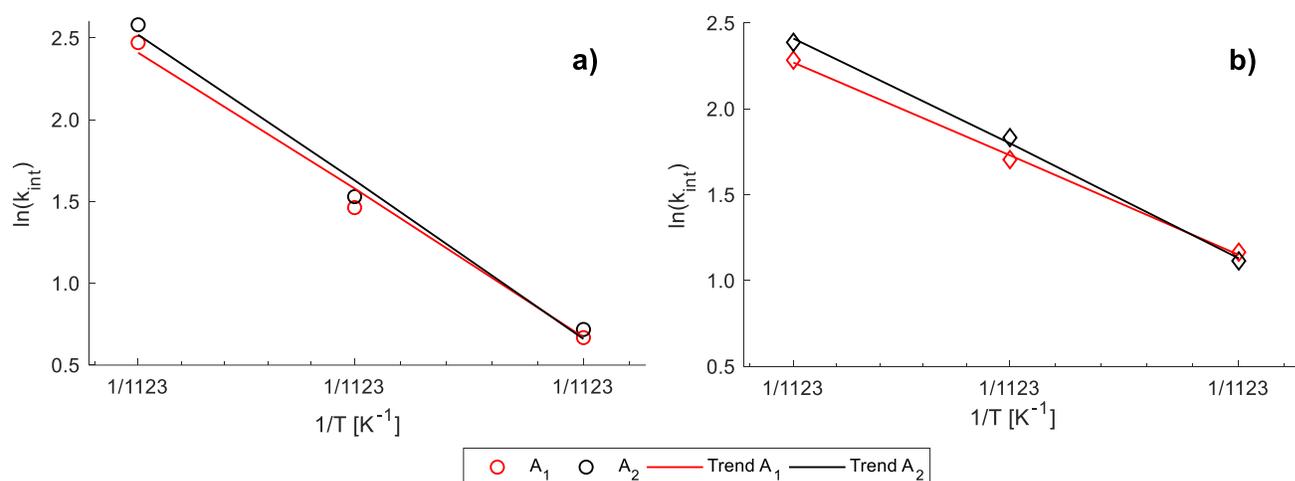


Figura 16 Diagrama de Arrhenius para CO_2 (a) y Vapor (b) parámetros cinéticos intrínsecos heterogéneos.

Gasificante	Biochar	A_o (mg/m ² s) $\times 10^{-7}$	E (kJ/mol)	A g/m ² s	E (kJ/mol)
CO ₂	A1	21.9	198.4	22.7	205.3
	A2	23.4	212.2		
H ₂ O	A1	14.8	127.5	15.8	136.5
	A2	16.7	145.5		

Tabla 2: Energía de activación intrínseca y estimación de factores pre exponenciales

4.3.1. Gasificación controlada

Se lleva a cabo el proceso de gasificación en horno horizontal a temperaturas de 850°C, 900°C y 950°C empleando CO₂ como agente gasificante.

La Figura 17a muestra el porcentaje de cenizas obtenidas mediante la gasificación controlada a una temperatura de 850°C con respecto al tiempo de conversión, mientras la Figura 17b muestra la conversión normalizada. La conversión máxima alcanzada es de 80% en un tiempo de 80 minutos. Por otra parte, a con la gasificación a 900°C el tiempo de conversión máxima es de 85% y para 950°C es de 95. Esto indica que la velocidad de reacción es altamente gobernada por la temperatura del reactor. Lo anterior implica que se están afectando la cinética en el rango de temperatura estudiada

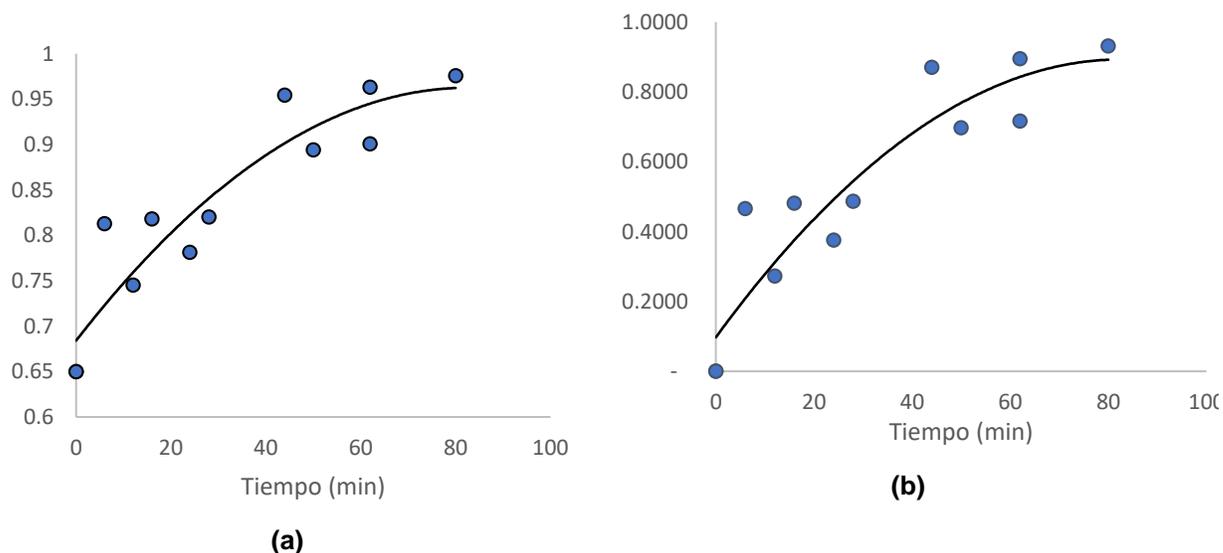


Figura 17. Fracción de óxidos en el char gasificando a 850°C (a), Conversión del char gasificado con CO₂ a 850°C(b)

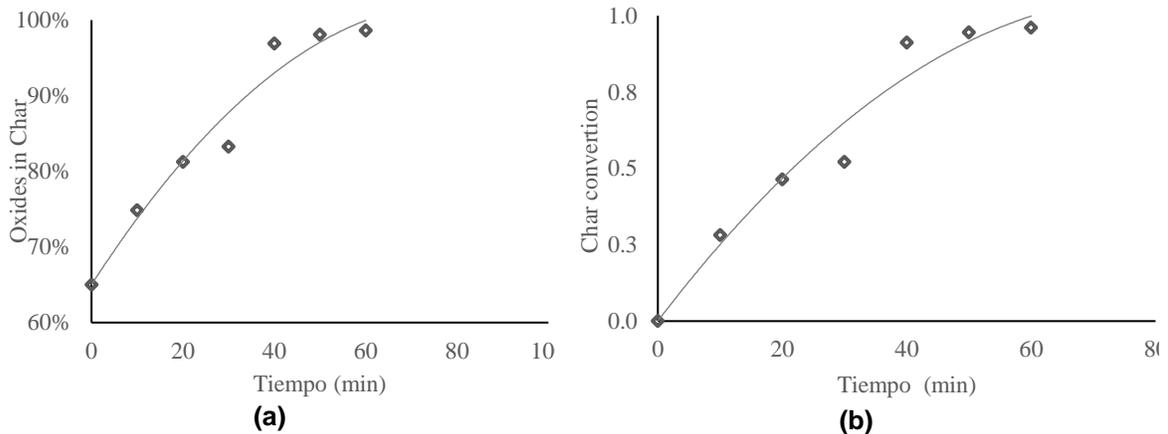


Figura 18 Fracción de óxidos en el char gasificando a 900°C (a), Conversión del char gasificado con CO₂ a 900°C(b)

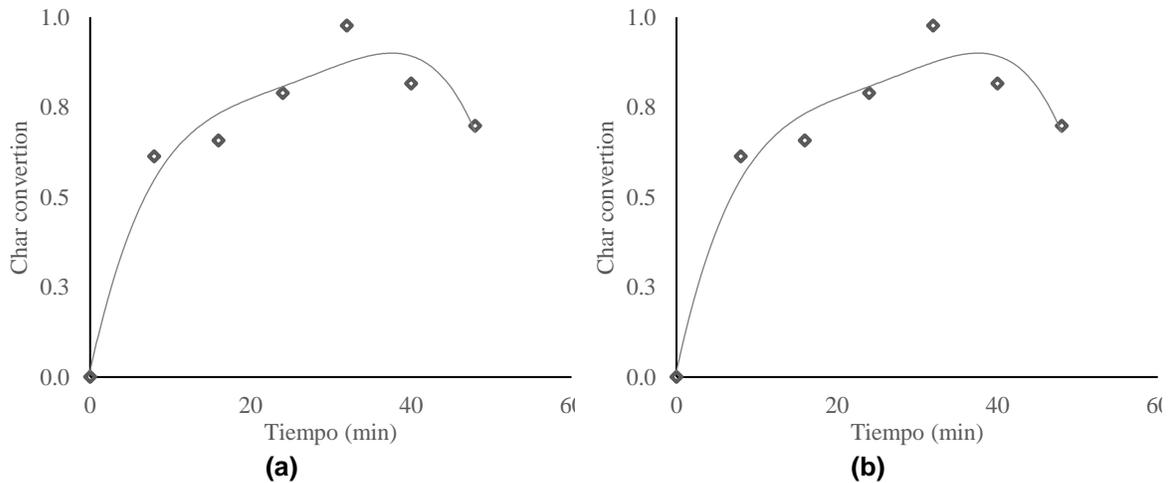


Figura 19 Fracción de óxidos en el char gasificando a 950°C (a), Conversión del char gasificado con CO₂ a 950°C(b)

4.3.2. Evolución de la estructura porosa

La Figura 20 se muestra que la evolución de microporos es mayor cuando la temperatura de gasificación es de 850°C. en este sentido se puede indicar que para la escala estudiada hay un gradiente intrapartícula de reactante que aumenta la porosidad en la escala de microporos. La Figura 21 y Figura 22 muestran que a medida que la temperatura incrementa

el crecimiento de los microporos es menos notable. Pudiéndose notar reacciones con bajas efectividades y/o penetración de reactantes en los microporos.

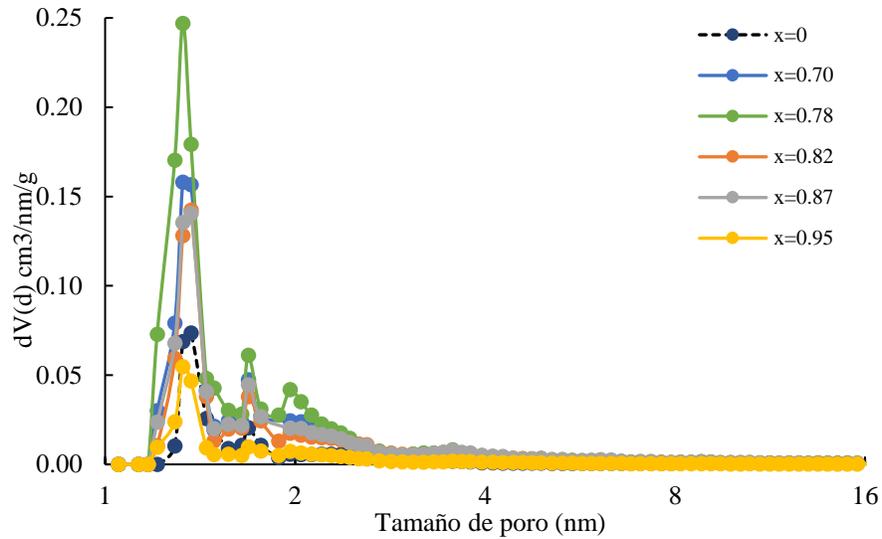


Figura 20 Distribución de volumen de poro a T=850°C con CO2

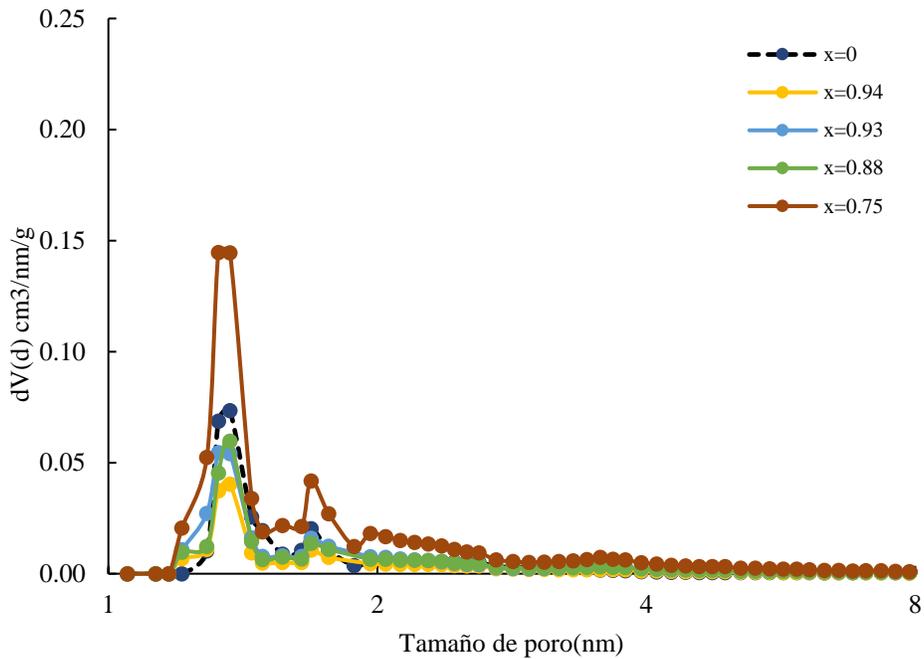


Figura 21 Distribución de volumen de poro a T=9000°C con CO2

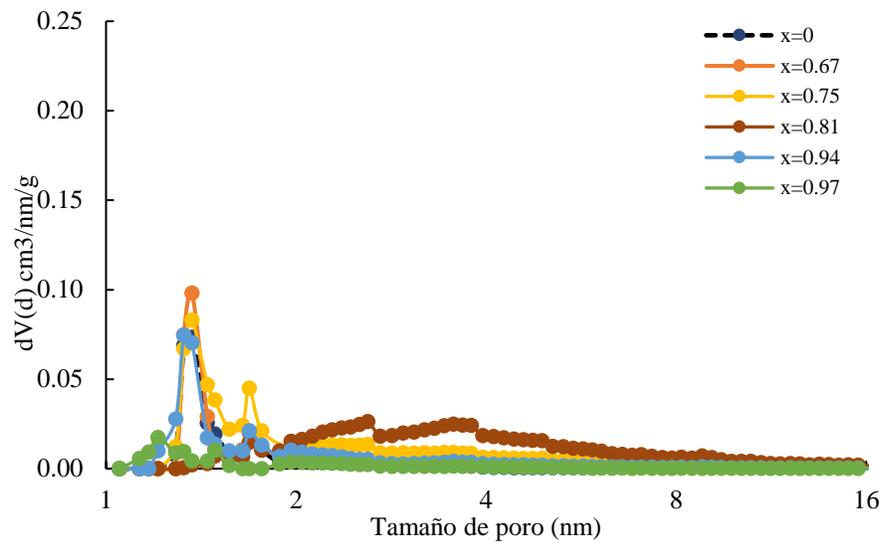


Figura 22 Distribución de volumen de poro a T=950°C con CO2

CONCLUSIONES.

De la gasificación comercial pueden obtenerse variedades de biochar con áreas desde los $73 \text{ m}^2/\text{g}$ hasta $134,15 \text{ m}^2/\text{g}$. El factor mas relevante para incrementar el área es la adición de vapor la cual puede incrementar el área hasta un 145%.

Se utilizó un modelo de evolución de distribución de parámetros estructurales, considerando la cinética diferenciada en la distribución de volúmenes de poros por efectos texturales y difusivos para obtener la cinética intrínseca de la gasificación de biochar con CO_2 y Vapor.

Los parámetros cinéticos basados en el análisis isoconversional varían considerablemente tanto en la evolución de la conversión como en el estado estructural inicial de la porosidad para el tamaño de partícula estudiado. Mediante el ajuste experimental del orden de reacción no es necesario para modelos detallados que describen la difusión intra-partícula multiporosa con evolución estructural. La misma energía de activación se obtiene para la gasificación con el equipo de CO_2 y vapor a partir del mismo biochar con diferentes estructuras porosas iniciales, lo que sugiere que el modelo captura la cinética intrínseca independientemente de los efectos de difusión, los parámetros iniciales de los poros y la evolución estructurales.

Se comprobó que los rangos de temperatura entre 850 y 950 afectan notablemente la función de distribución de tamaño de poros, siendo 850°C la temperatura con la cual se alcanzan el mayor volumen de microporos.

BIBLIOGRAFÍA

- AGRONET. 2014. "Principales Cultivos Por Área Sembrada En El Año 2014 En Córdoba."
- Camargo-Trillos, D., F. Chejne, and J. Alean. 2019. "Multi-Scale Mathematical Model of Mass Transference Phenomena inside Monolithic Carbon Aerogels." *Heat and Mass Transfer/Waerme- und Stoffuebertragung* 55(11): 3317–25.
- Chejne, F., D. Camargo-Trillos, E. Pabón, and F. Carrasco-Marin. 2015. "Effect on Mass Transference Phenomena by Textural Change inside Monolithic Carbon Aerogels." *Heat and Mass Transfer/Waerme- und Stoffuebertragung* 51(8).
- Deenik, Jonathan L., and Michael J. Cooney. 2016. "The Potential Benefits and Limitations of Corn Cob and Sewage Sludge Biochars in an Infertile Oxisol." *Sustainability (Switzerland)* 8(2).
- Duman, Gozde, Md Azhar Uddin, and Jale Yanik. 2014. "The Effect of Char Properties on Gasification Reactivity." *Fuel Processing Technology* 118: 75–81.
- Gao, Xiaoyan et al. 2016. "Determination of the Intrinsic Reactivities for Carbon Dioxide Gasification of Rice Husk Chars through Using Random Pore Model." *Bioresource Technology* 218: 1073–81.
- Gavals, George R. 1980. "A Random Capillary Model with Application to Char Gasification at Chemically Controlled Rates." *AIChE Journal* 26(4): 577–85.
- Gibilaro, L.G. 1970. "Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis." *The Chemical Engineering Journal*.
- Gómez, Rafael D., Diego A Camargo, Cristian C Soto, and Antonio J. Bula. 2019. "Evaluación Sinérgica de La Gasificación de Biomasa Residual En Mezclas de Maíz y Algodón." *Información tecnológica* 30(6): 11–20.

- Guo, Feiqiang et al. 2018. "Catalytic Cracking of Biomass Pyrolysis Tar over Char-Supported Catalysts." *Energy Conversion and Management* 167(February): 81–90.
- Gupta, Ankita, Sonal K Thengane, and Sanjay Mahajani. 2018. "CO₂ Gasification of Char from Lignocellulosic Garden Waste: Experimental and Kinetic Study." *Bioresource Technology* 263(April): 180–91.
- Haugen, Nils Erland L., Matthew B. Tilghman, and Reginald E. Mitchell. 2014. "The Conversion Mode of a Porous Carbon Particle during Oxidation and Gasification." *Combustion and Flame* 161(2): 612–19.
- Kluska, Jacek, Mateusz Ochnio, and Dariusz Kardaś. 2020. "Carbonization of Corncobs for the Preparation of Barbecue Charcoal and Combustion Characteristics of Corncob Char." *Waste Management* 105: 560–65.
- Li, Hongbo et al. 2017. "Mechanisms of Metal Sorption by Biochars: Biochar Characteristics and Modifications." *Chemosphere* 178: 466–78.
- Lv, Dangzhen et al. 2010. "Effect of Cellulose, Lignin, Alkali and Alkaline Earth Metallic Species on Biomass Pyrolysis and Gasification." *Fuel Processing Technology* 91(8): 903–9.
- Mani, Thilakavathi, Nader Mahinpey, and Pulikesi Murugan. 2011. "Reaction Kinetics and Mass Transfer Studies of Biomass Char Gasification with CO₂." *Chemical Engineering Science* 66(1): 36–41.
- Maya, Juan C., Robert Macías, Carlos A. Gómez, and Farid Chejne. 2020. "On the Evolution of Pore Microstructure during Coal Char Activation with Steam/CO₂ Mixtures." *Carbon* 158: 121–30.

- Meng, Dexi, Tian Wang, Jianliang Xu, and X. Chen. 2019. "Diffusion Effect and Evolution of Kinetic Parameters during Coal Char-CO₂ Gasification." *Fuel* 255(April): 1–10.
- Milena Bejarano Moreno, Laura, and Paola Alexandra Aguilar Díaz. 2017. *Evaluación Del Biochar e Hidrochar Como Medios Para Captura de Carbono En El Suelo*. https://ciencia.lasalle.edu.co/ing_ambiental_sanitaria.
- Nilsson, Susanna, Alberto Gómez-Barea, Diego Fuentes-Cano, and Manuel Campoy. 2014. "Gasification Kinetics of Char from Olive Tree Pruning in Fluidized Bed." *Fuel* 125: 192–99.
- ONU. 2018. "Economía Circular."
- Riaz, Muhammad et al. 2017. "Corn-cob-Derived Biochar Decelerates Mineralization of Native and Added Organic Matter (AOM) in Organic Matter Depleted Alkaline Soil." *Geoderma* 294: 19–28.
- Ronsse, Frederik. 2016. "Biochar Production." In *Biochar: A Regional Supply Chain Approach in View of Climate Change Mitigation*, Cambridge, UK: Cambridge University Press, 199–226.
- Rudolf, Martin. 2006. "2 413 162."
- Statcan. 2014. "Producción Mundial Del Maíz."
- Tang, Jingchun, Wenying Zhu, Rai Kookana, and Arata Katayama. 2013. "Characteristics of Biochar and Its Application in Remediation of Contaminated Soil." *Journal of Bioscience and Bioengineering* 116(6): 653–59.
- la Unidad de Planeación Minero Energética-UPME. 2015. "Integración de Las Energías Renovables No Convencionales En Colombia."
- Wang, Guangwei et al. 2015. "Study on CO₂ Gasification Properties and Kinetics of Biomass Chars and Anthracite Char." *Bioresource Technology* 177: 66–73.

Wu, Hongwei et al. 2005. "Effects of Volatile-Char Interactions on the Reactivity of Chars from NaCl-Loaded Loy Yang Brown Coal." In *Fuel*,

Xiang, Wei et al. 2020. "Biochar Technology in Wastewater Treatment: A Critical Review." *Chemosphere* 252.

Yip, Kongvui et al. 2011. "A Mechanistic Study on Kinetic Compensation Effect during Low-Temperature Oxidation of Coal Chars." *Proceedings of the Combustion Institute*.

Zacarias. 2018. "Bhupat and Jyoti Mehta School of Biosciences."